



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS TRINDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Monique Canal Hall

Síntese de *Carbon Dots* a Partir do Resíduo de Acerola (*Malpighia emarginata*): uma abordagem sustentável na elaboração de filmes fluorescentes de poli (vinil álcool) para a indústria alimentícia

Florianópolis - SC
2025

Monique Canal Hall

Síntese de *Carbon Dots* a Partir do Resíduo de Acerola (*Malpighia emarginata*): uma abordagem sustentável na elaboração de filmes fluorescentes de poli (vinil álcool) para a indústria alimentícia

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Coorientadores: Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Prof. Natan Padoin, Dr.

Florianópolis - SC

2025

Hall, Monique Canal

Síntese de Carbon Dots a Partir do Resíduo de Acerola (Malpighia emarginata) : uma abordagem sustentável na elaboração de filmes fluorescentes de poli (vinil álcool) para a indústria alimentícia / Monique Canal Hall ; orientador, Humberto Gracher Riella, coorientador, Cíntia Soares, coorientador, Natan Padoin, 2025.

152 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Carbon dots. 3. Resíduo de acerola. 4. Filmes compósitos. 5. Conservação de alimentos. I. Riella, Humberto Gracher . II. Soares, Cíntia . III. Padoin, Natan IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Monique Canal Hall

Síntese de *Carbon Dots* a Partir do Resíduo de Acerola (*Malpighia emarginata*): uma abordagem sustentável na elaboração de filmes fluorescentes de poli (vinil álcool) para a indústria alimentícia

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 01 de agosto de 2025, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

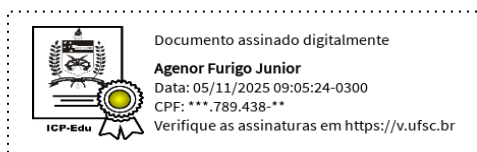
Prof. Marcelo Lanza, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof.(a) Rubieli Carla Frezza Zeferino, Dr.(a)

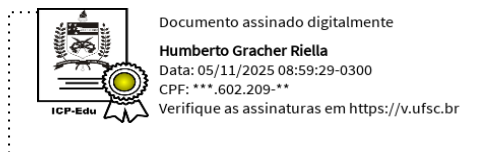
Universidade Comunitária da Região de Chapecó - UNOCHAPECÓ

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.



Prof. Dr. Agenor Furigo Junior

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Orientador

Florianópolis, 2025.

Dedico este trabalho aos meus pais, Everson e Elis, por nunca me deixarem desistir de alcançar meus sonhos por maiores que eles fossem.

AGRADECIMENTOS

Diante do caminho que trilhei para o desenvolvimento desta dissertação, agradeço, em primeiro lugar, a Deus pela bênção da vida e pelas oportunidades concedidas.

À minha querida família, por toda compreensão, carinho, paciência e acolhimento nos momentos mais delicados dessa trajetória.

Agradeço especialmente aos meus pais, Elis Regina Canal e Everson Jones Hall, que sempre apoiaram minhas escolhas e se esforçaram incondicionalmente para me proporcionar tudo de melhor ao longo do meu mestrado.

Às minhas irmãs, Roberta e Érica, pelos momentos de alegrias e por me lembrarem a ver a vida com mais leveza.

Aos belos momentos vividos ao lado do meu avô Wilson e da Baby. Foi incrível fazer parte da vida de vocês. Que agora descansem em paz, mas saibam que continuam presentes no meu coração.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, e aos meus coorientadores, Prof^a. Dra. Cíntia Soares e Prof. Dr. Natan Padoin, por estes anos de convivência e aprendizado. Grata pelo suporte, acompanhamento e conhecimentos compartilhados durante todo o período de realização deste trabalho.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pelos valiosos ensinamentos transmitidos.

Ao LABMAC, que se tornou a minha segunda casa e providenciou o espaço necessário para realização dos experimentos. Este lugar me proporcionou amizades e a alegria de trabalhar com pessoas incríveis. Não podia ter escolhido lugar melhor para realizar meu mestrado.

Aos colegas do LABMAC, que me receberam e me acolheram calorosamente. Obrigada pelos diversos cafés científicos, momentos de descontração e troca de experiências.

Meus especiais agradecimento às minhas amigas, Camila, Carla Corina, Gabriela, Larissa e Nicole, que tornaram esse percurso mais leve e bonito. Essa jornada, sem dúvida, não teria sido a mesma sem vocês.

Ao LATESC, pela colaboração nas caracterizações químicas da acerola e nas análises de atividade antioxidante, com especial agradecimento à Jaine Oliveira e à Laís Benvenuti, pelos conhecimentos repassados sobre os ensaios antioxidantes.

À UNOCHAPECÓ, pelo auxílio nas análises antimicrobianas.

Ao LAMEB, LCME, LCP, LDRXL, PROFI e Central de Análises do EQA, pelo espaço, suporte técnico e análises de caracterização realizadas.

À CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro que tornou possível este trabalho.

Por fim, a todos que participaram diretamente ou indiretamente para tornar este trabalho possível, meus mais sinceros obrigado. Nada é por acaso e cada contribuição foi essencial para este ciclo. Com vocês, colecionei momentos incríveis que me transformaram em uma pessoa melhor profissionalmente e pessoalmente.

O ontem é história, o amanhã é um mistério, mas o hoje é uma dádiva. É por isso que se chama presente (Mestre Oogway, Kung Fu Panda, 2008).

RESUMO

A intensificação da demanda pela segurança e qualidade dos alimentos destaca a necessidade de estratégias eficazes para preservar os produtos e diminuir os riscos à saúde pública. Atrelado a isso, as embalagens alimentícias desempenham um papel crucial na proteção e prolongamento da vida útil dos alimentos. Entretanto, as embalagens convencionais, majoritariamente derivadas de polímeros não renováveis, representam uma problemática ambiental alarmante. Visando minimizar tais danos, materiais biodegradáveis, como o poli (vinil álcool) (PVA), surgem como alternativas promissoras. O PVA, amplamente reconhecido pela sua biocompatibilidade, é uma escolha versátil e sustentável, sendo extensamente explorado na indústria de alimentos para soluções inovadoras. Porém limitações, como solubilidade em água, exigem a incorporação de outros componentes, como nanomateriais, para aprimorar suas propriedades. Os *carbon dots* (CDs), nanomateriais fluorescentes, são uma abordagem atrativa, podendo melhorar as características mecânicas e agregar funcionalidades ativas e inteligentes ao polímero. Dessa forma, podem tornar o filme um agente antioxidante, antimicrobiano e sensível a variações de pH, atendendo as demandas de embalagens alimentícias modernas. Nesse contexto, o presente trabalho, objetivou desenvolver um filme compósito por meio da incorporação de CDs sintetizados a partir do resíduo de acerola (*Malpighia emarginata* D.C., RA), matéria-prima rica em compostos bioativos e lignocelulósicos, em uma matriz polimérica de PVA. Para isso, o trabalho foi dividido em três etapas principais, avaliação da matéria-prima, síntese e caracterização dos CDs a partir do resíduo de acerola (CDs-RA) e desenvolvimento e caracterização dos filmes compósitos (FCs). O RA mostrou-se uma biomassa agroindustrial rica em lignina ($27,29 \pm 0,71\%$), celulose ($24,55 \pm 2,35\%$) e hemicelulose ($12,82 \pm 0,17\%$), com perfil de degradação térmica superior a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A síntese dos CDs-RA englobou dois estudos visando maximizar a intensidade fluorescente, característica crucial em aplicações inteligentes. No primeiro, compararam-se os métodos de carbonização, hidrotermal convencional e hidrotermal com agitação, sendo o último o mais eficiente, com rendimento quântico (RQ) de $21,8\%$. No segundo, otimizou-se os parâmetros de síntese temperatura, tempo e proporção de massa/volume por planejamento fatorial *Box-Behnken*, resultando em CDs com RQ de $20,1\%$, nas condições de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h e proporção 1:10. Esses CDs apresentaram características ópticas, morfológicas, físico-químicas e biológicas promissoras, incluindo fluorescência dependente do pH (máxima em pH 9) e atividade antioxidante frente aos radicais 2,2-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico (ABTS) e 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) (EC_{50} de $0,39\text{ mg/mL}$ e $0,22\text{ mg/mL}$, respectivamente), propriedades favoráveis para aplicações na área alimentícia. Por fim, os CDs selecionados foram incorporados ao PVA em concentrações de 0% , $0,08\%$ e $0,16\%$, gerando FCs com propriedades mecânicas aprimoradas (aumento progressivo na tensão e deformação), com fluorescência dependente do pH e promissora atividade antioxidante por ABTS. No entanto, os CDs e FCs não apresentaram atividade antimicrobiana frente *S. aureus* e *E. coli* nas concentrações estabelecidas por meio do teste de difusão em meio sólido. Diante dos resultados obtidos, os CDs-RA sintetizados representam uma alternativa sustentável e promissora para aplicação em embalagens alimentícias multifuncionais.

Palavras-chave: nanomateriais; biomassa; embalagens; hidrotermal; planejamento experimental.

ABSTRACT

The growing demand for food safety and quality highlights the need for effective strategies to preserve products and reduce risks to public health. In this context, food packaging plays a crucial role in protecting and extending the shelf life of the food products. However, conventional packaging, mostly derived from non-renewable polymers, represents an alternative environmental problem. To mitigate these impacts, biodegradable materials such as poly (vinyl alcohol) (PVA) have emerged as promising alternatives. PVA, widely recognized for its biocompatibility, is a versatile and sustainable choice, extensively exploited in the food industry for innovative solutions. Yet, limitations such as water solubility require the incorporation of additional components, such as nanomaterials, to enhance its properties. Carbon dots, fluorescent nanomaterials, are an attractive approach that can improve the mechanical properties and add active and intelligent functionalities to the polymer. In this way, they can transform the film into an antioxidant, antimicrobial, and pH-sensitive agent, meeting the demands of modern food packaging. In this context, the present study aimed to develop a composite film by incorporating CDs synthesized from acerola waste (*Malpighia emarginata* D.C., RA), a raw material rich in bioactive and lignocellulosic compounds, into a PVA polymer matrix. The study was divided into three main stages: evaluation of the raw material, synthesis and characterization of CDs from acerola waste (CDs-RA), and development and characterization of composite films (FCs). The RA was found to be an agro-industrial biomass rich in lignin ($27,29 \pm 0,71\%$), cellulose ($24,55 \pm 2,35\%$) and hemicellulose ($12,82 \pm 0,17\%$), with a thermal degradation profile exceeding 200 °C. The synthesis of CDs-RA included two studies aimed at maximizing fluorescent intensity, a crucial characteristic for intelligent applications. In the first study, carbonization, conventional hydrothermal and rotary hydrothermal methods were compared, with the latter being the most efficient, with a quantum yield (QY) of 21.8%. In the second study, synthesis parameters temperature, time, and mass/volume ratio were optimized using a Box-Behnken factorial design, resulting in CDs with QY of 20,1%, under the conditions of 200 °C, 1 h and 1:10 ratio. These CDs showed promising optical, morphological, physicochemical and biological characteristics, including pH-dependent fluorescence (maximum at pH 9) and antioxidant activity against radicals 2,2-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (EC_{50} of 0.39 mg/mL and 0.22 mg/mL, respectively), favorable properties for food applications. Finally, the selected CDs were incorporated into PVA at concentrations of 0%, 0,08% and 0,16%, producing FCs with enhanced mechanical properties (progressive increase in tensile strength, modulus of elasticity and deformation), with pH-dependent fluorescence and promising antioxidant activity by ABTS. However, the CDs and FCs did not show antimicrobial activity against *S. aureus* and *E. coli* at the established concentrations by the solid medium diffusion test. Based on the results obtained, the synthesized CDs-RA represent a sustainable and promising alternative for application in multifunctional food packaging.

Keywords: nanomaterials; biomass; packaging; hydrothermal; experimental design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos CDs quanto sua composição fundamental	27
Figura 2 – Fruta acerola (<i>Malpighia emarginata</i> D.C.) e seu resíduo industrial	32
Figura 3 – Rotas <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> e seus métodos usuais.....	33
Figura 4 – Fluxograma para produção de CDs pelo método de carbonização	35
Figura 5 – Fluxograma para produção de CDs por síntese hidrotermal.....	36
Figura 6 – Ilustração do diagrama de Jablonski	39
Figura 7 – Representação dos comprimentos de onda dos fenômenos ópticos de absorção, fluorescência e fosforescência	40
Figura 8 – Espectros de absorbância e fluorescência (excitação/emissão) do sulfato de quinina.....	43
Figura 9 – Fluxograma das etapas empregadas para a metodologia experimental ..	50
Figura 10 – Ilustração das etapas de preparo do resíduo de acerola	53
Figura 11 – Ilustração das etapas de síntese dos CDs-RA.....	54
Figura 12 – Ilustração das etapas de elaboração dos filmes compósitos	58
Figura 13 – Corpo de prova para ensaio de tração	67
Figura 14 – Análises termogravimétricas e calorimétricas: (a) curva de TGA; (b) TGA e DTG do RA; e (c) TGA e DSC do RA.....	71
Figura 15 – Imagem dos CDs-RA obtidos por diferentes rotas de síntese sob: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm, diluição de 50 vezes)	74
Figura 16 – Espectros de emissão normalizados nos comprimentos de onda de 320 nm a 420 nm: (a) CDs-RA-CB; (b) CDs-RA-HC e (c) CDs-RA-HA.....	75
Figura 17 – Espectros dos CDs-RA-CB, CDs-RA-HC e CDs-RA-HA: (a) absorbância; (b) excitação ($\lambda_{em} = 435$ nm) e emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos CDs-RA-CB, CDs-RA-HC e CDs-RA-HA.....	76
Figura 18 – Imagem dos CDs-RA-HA sintetizados com diferentes parâmetros em: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm)	79
Figura 19 – Mapas de contorno do efeito do volume de H ₂ O nos níveis: (a) -1, (b) 0 e (c) +1	81
Figura 20 – Mapas de contorno do efeito do tempo nos níveis: (a) -1, (b) 0 e (c) +1 ..	83
Figura 21 – Mapas de contorno do efeito da temperatura nos níveis: (a) -1, (b) 0 e (c) +1	84
Figura 22 – Diagrama de Pareto para os efeitos examinados	88

Figura 23 – Análise do planejamento otimizado dos CDs-RA-HA.....	89
Figura 24 – Imagem dos CDs-RA-HA9: (a) após síntese; (b) após diálise; (c) sob luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) e (d) após liofilização	90
Figura 25 – Caracterização da amostra CDs-RA-HA9: (a) imagem de microscopia eletrônica de transmissão e (b) distribuição de tamanhos de partícula	91
Figura 26 – Padrão de difração de raios X (DRX) da amostra CDs-RA-HA9	92
Figura 27 – FTIR do RA e da amostra CDs-RA-HA9	93
Figura 28 – Espectros de XPS de alta resolução: (a) global e para as regiões: (b) C 1s; (c) O 1s e (d) N 1s	95
Figura 29 – Potencial zeta da amostra CDs-RA-HA9: (a) estado inicial e (b) com variação de pH	97
Figura 30 – Espectroscopia da amostra CDs-RA-HA9: (a) absorbância; (b) excitação ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$).....	98
Figura 31 – Estabilidade fluorescente da amostra CDs-RA-HA9 ao longo de 90 dias	100
Figura 32 – Imagem da amostra CDs-RA-HA9 sob diferentes valores de pH (diluição 10 vezes) sob: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).....	101
Figura 33 – Espectros e variação da fluorescência da amostra CDs-RA-HA9 em função do pH: (a) espectro de emissão normalizado ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) e (b) relação entre fluorescência e pH	102
Figura 34 – Atividade antioxidante da amostra CDs-RA-HA9 pelos métodos DPPH e ABTS	104
Figura 35 – Atividade antibacteriana da amostra CDs-RA-HA9 na concentração de: (a) 0,08%; (b) 0,16% frente a <i>S.aureus</i> ; e (c) 0,08%; (d) 0,16% frente a <i>E. coli</i>	106
Figura 36 – Imagem dos filmes após secagem em estufa: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$)	108
Figura 37 – Padrão de difração de raios X (DRX) da amostra de <i>carbon dots</i> e dos FCs.....	109
Figura 38 – Espectros de FTIR da amostra de <i>carbon dots</i> e FCs.	110
Figura 39 – Espectros de emissão normalizados dos filmes nos comprimentos de onda de 320 nm a 420 nm: (a) FC/CDs ¹ ; (b) FC/CDs ² ; (c) FC	112
Figura 40 – Espectros de (a) absorbância, (b) excitação ($\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) dos FC, FC/CDs ¹ e FC/CDs ²	113

Figura 41 – Imagens de microscopia óptica dos filmes em diferentes condições de iluminação: (a) campo claro; (b) filtro azul (λ_{exc} : 330 nm – 385 nm)	115
Figura 42 – Imagem dos FC/CDs ² sob influência de diferentes pHs (diluição de 10 vezes) sob: (a) luz visível e (b) luz UV (λ_{exc} = 365 nm).....	116
Figura 43 – Relação da fluorescência (λ_{exc} = 360 nm, λ_{em} = 440 nm) dos filmes, da amostra de CDs e da solução tampão sob influência de diferentes pHs	117
Figura 44 – Curvas de tensão-deformação dos FCs.....	118
Figura 45 – Atividade antioxidante dos diferentes filmes pelo método ABTS	122
Figura 46 – Atividade antibacteriana das amostras: (a) FC; (b) FC/CDs ¹ ; (c) FC/CDs ² frente a <i>S.aureus</i> ; e (d) FC; (e) FC/CDs ¹ ; (f) FC/CDs ² frente a <i>E. coli</i>	123
Figura 47 – Imagens de atividade antioxidante dos CDs-RA-HA, (a) concentrações testadas, (b) análise pelo método DPPH e (c) análise pelo método ABTS para determinação do EC ₅₀	144
Figura 48 – Equações das retas das metodologias de atividade antioxidante dos CDs-RA-HA, (a) análise pelo método DPPH, (b) análise pelo método ABTS	145
Figura 49 – Equação da reta padrão Trolox ($\mu\text{mol/L}$) utilizada na metodologia de atividade antioxidante dos filmes pelo método ABTS.....	146
Figura 50 – Espectros de emissão normalizados dos CDs-RA-HA nos comprimentos de onda de 320 nm a 420 nm, organizados em ordem crescente de síntese	148
Figura 51 – (a) Espectro de emissão normalizado (λ_{exc} = 360 nm) sob influência de diferentes pHs e (b) relação da fluorescência com o pH (λ_{exc} = 360 nm; λ_{em} = 360 nm) das soluções tampão e do CDs-RA-HA (padrão).....	150
Figura 52 – Imagem dos filmes após produção (a) luz visível e (b) luz UV (λ_{exc} = 365 nm).....	151
Figura 53 – Imagem dos filmes em placa de petri após secagem em estufa (a) luz visível e (b) luz UV (λ_{exc} = 365 nm).....	152
Figura 54 – Gotas de água no ensaio de ângulo de contato dos filmes poliméricos	152

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Avaliação dos objetivos e resultados obtidos	124
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – CDs sintetizados a partir de fontes naturais e seus respectivos RQs	29
Tabela 2 – Estudo comparativo de métodos de sínteses	55
Tabela 3 – Planejamento <i>Box-Behnken</i> da síntese dos CDs-RA.....	56
Tabela 4 – Combinações experimentais obtidas a partir do planejamento <i>Box-Behnken</i>	57
Tabela 5 – Formulações específicas dos FCs.....	59
Tabela 6 – Composição química do resíduo de acerola	69
Tabela 7 – Valores de RQ dos CDs-RA via diferentes rotas de síntese	77
Tabela 8 – Valores de RQ dos CDs-RA-HA obtidos a partir do planejamento experimental <i>Box-Behnken</i>	80
Tabela 9 – ANOVA do planejamento experimental <i>Box-Behnken</i> para os CDs-RA-HA	87
Tabela 10 – Identificação das bandas de FTIR do RA e da amostra CDs-RA-HA9 ..	94
Tabela 11 – Deconvolução dos espectros de XPS da amostra CDs-RA-HA9	96
Tabela 12 – Propriedades mecânicas e ângulo de contato dos FCs	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA%	Atividade antioxidante
ABTS	2,2-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico
ANOVA	Análise de variância
C	Carbono
CDs	<i>Carbon dots</i>
CDs-RA	<i>Carbon dots</i> a partir do resíduo de acerola
CNDs	<i>Carbon nanodots</i>
CPDs	<i>Carbonized polymer dots</i>
CQDs	<i>Carbon quantum dots</i>
DPPH	2,2-difenil-1-picril-hidrazil
DRX	Difração de raio X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
EC ₅₀	Concentração mínima necessária para reduzir 50% dos radicais livres
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
FCs	Filmes compósitos
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GQDs	<i>Graphene quantum dots</i>
H	Hidrogênio
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LABMAC	Laboratório de Materiais e Computação Científica
LAMEB	Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia
LATESC	Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
LDRX	Laboratório de Difração de Raios X
LabPlasma	Laboratório de Plasma, Filmes e Superfícies
LUMO	Orbital molecular ocupado de menor energia
N	Nitrogênio
O	Oxigênio

PVA	Poli (vinil álcool)
PROFI	Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos
QDs	<i>Quantum dots</i>
RA	Resíduo de acerola
RAMAN	Espectroscopia Raman
RQ	Rendimento Quântico
RQ _A	Rendimento Quântico Absoluto
RQ _R	Rendimento Quântico Relativo
RSM resposta)	<i>Response Surface Methodology</i> (Metodologia de superfície
SQ	Sulfato de Quinina
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
Trolox	6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2- ácido carboxílico
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UNOCHAPECÓ	Universidade Comunitária de Chapecó
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
λ_{abs}	Comprimento de onda de absorbância
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
η	Índice de refração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	OBJETIVOS	24
1.1.1	Objetivo Geral.....	24
1.1.2	Objetivos Específicos	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1	NANOTECNOLOGIA	25
2.2	<i>CARBON DOTS</i>	26
2.2.1	Preccursores para síntese de CDs	28
2.2.1.1	<i>Resíduo de acerola (RA).....</i>	<i>31</i>
2.2.2	Métodos de Síntese	32
2.2.2.1	<i>Síntese por carbonização.....</i>	<i>35</i>
2.2.2.2	<i>Síntese Hidrotérmica.....</i>	<i>36</i>
2.2.3	Propriedades dos <i>carbon dots</i>	38
2.2.3.1	<i>Propriedades ópticas</i>	<i>38</i>
2.2.3.1.1	Mecanismo de fluorescência	41
2.2.3.1.2	Modificação da fluorescência via pH	41
2.2.3.1.3	Rendimento Quântico (RQ)	42
2.2.3.2	<i>Propriedades funcionais.....</i>	<i>44</i>
2.2.4	Principais aplicações.....	45
2.2.4.1	<i>Área alimentícia</i>	<i>46</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	MATERIAIS.....	51
3.2	PREPARAÇÃO DO RESÍDUO DE ACEROLA.....	52
3.2.1	Composição química	53
3.2.2	Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial.....	53
3.3	SÍNTESE DOS <i>CARBON DOTS</i>	54
3.3.1	Estudo comparativo de métodos de síntese	54
3.3.2	Estudo de otimização de síntese.....	56
3.4	FORMAÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS	58
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	59
3.5.1	Caracterizações ópticas	60
3.5.1.1	<i>Espectroscopia de absorção e fluorescência</i>	<i>60</i>

3.5.1.2	<i>Avaliação da fluorescência em função do pH</i>	61
3.5.1.3	<i>Rendimento Quântico (RQ)</i>	61
3.5.1.4	<i>Microscopia vertical</i>	62
3.5.2	Caracterizações morfológicas	62
3.5.2.1	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	62
3.5.2.2	<i>Difração de raio X (DRX)</i>	63
3.5.3	Caracterizações físico-químicas	63
3.5.3.1	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	63
3.5.3.2	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	63
3.5.3.3	<i>Potencial Zeta</i>	64
3.5.4	Caracterizações biológicas	64
3.5.4.1	<i>Atividade antioxidante</i>	64
3.5.4.2	<i>Atividade antimicrobiana</i>	65
3.5.5	Caracterizações mecânicas	66
3.5.5.1	<i>Ensaio de tração</i>	66
3.5.5.2	<i>Ângulo de contato</i>	67
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA E PROCESSAMENTO DE DADOS	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE ACEROLA	68
4.1.1	Composição química	68
4.1.2	Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial	70
4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CARBON DOTS	73
4.2.1	Estudo comparativo de métodos de síntese	73
4.2.2	Estudo de otimização de síntese	78
4.2.2.1	<i>Efeito da interação das variáveis independentes sob a variável resposta</i> ..	81
4.2.2.2	<i>Análise estatística de temperatura, tempo e proporção massa/volume</i>	86
4.2.2.3	<i>Caracterizações dos CDs-RA-HA9</i>	90
4.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	107
4.4	AVALIAÇÃO DOS OBJETIVOS	124
5	CONCLUSÃO	126
	REFERÊNCIAS	128
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÕES BIOLÓGICAS	144
	APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS	147

APÊNDICE C – CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	150
APÊNDICE D – FIGURAS ADICIONAIS.....	151

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por alimentos seguros e de qualidade ao longo da cadeia produtiva evidencia a necessidade de novas estratégias que preservem o frescor dos produtos e reduzam os riscos à saúde pública. As doenças transmitidas por alimentos (DTAs), causadas pela ingestão de alimentos ou águas contaminadas, oriundas de condições inadequadas de armazenamento e processamento, continuam sendo uma problemática global significativa. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), cerca de 1 em cada 10 pessoas no mundo adoecem, e 420.000 morrem anualmente devido a essas doenças (OMS, 2024).

Nesse cenário, as embalagens alimentícias desempenham um papel essencial na garantia da segurança dos alimentos, protegendo e prolongando a vida útil dos produtos (Khan; Ezati; Rhim, 2024; Zhao *et al.*, 2022). Embora as embalagens convencionais, derivadas de polímeros não renováveis, sejam amplamente utilizadas, seu impacto ambiental é preocupante, contribuindo para a geração de milhões de toneladas de resíduos plásticos (Abedi-Firoozjah *et al.*, 2023; Oun *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2023). De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, apenas em 2022, cada brasileiro gerou aproximadamente 1,04 kg de resíduos plásticos por dia, totalizando 77,1 milhões de toneladas de lixo no ano (Abrema, 2023).

Como alternativa a essa problemática, materiais biodegradáveis, como o poli (vinil álcool) (PVA) vêm ganhando destaque. O PVA é altamente reconhecido por sua biocompatibilidade, ausência de toxicidade e capacidade de formação de filmes transparentes (Cheng *et al.*, 2023; Reinaldo *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2023). Entretanto, limitações como alta hidrofiliabilidade, baixa estabilidade térmica e atividade biológica reduzida exigem que o polímero passe por modificações, como, por exemplo, a aditivação com nanomateriais (Zhao *et al.*, 2022, 2023).

Entre os nanomateriais, os *carbon dots* (CDs) emergem como uma opção promissora na área de embalagens alimentícias. Esses nanomateriais de dimensão zero, com diâmetro inferior a 10 nm e morfologia semiesférica, possuem características atrativas, com fluorescência elevada, biocompatibilidade, solubilidade

em água e baixa citotoxicidade (Manzoor *et al.*, 2023; Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023).

Ademais, os CDs apresentam sensibilidade a variações de pH, podendo atuar como agentes marcadores de fluorescência, propriedade essencial no desenvolvimento de embalagens inteligentes (Raghuvanshi *et al.*, 2023). Durante processos de oxidação, enzimáticos ou de deterioração microbiana, há a liberação de componentes ácidos e nitrogenados que alteram o pH (Abedi-Firoozjah *et al.*, 2023; Jafarzadeh *et al.*, 2024; Matthes; Schmid, 2024). Como a intensidade luminescente dos CDs é diretamente influenciada pelo pH, essas embalagens podem indicar o frescor e a qualidade dos alimentos (Yang *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2023).

Além disso, os CDs podem apresentar propriedades antioxidantes e antimicrobianas, características fundamentais para o desenvolvimento de embalagens ativas. Essas propriedades são essenciais para retardar os processos oxidativos e controlar a contaminação oriunda por bactérias patogênicas, como *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, ou seja, são importantes não apenas para proteger, mas também para prolongar a vida útil dos alimentos. (Deng *et al.*, 2023; Khan *et al.*, 2024; Koutamehr *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023).

Devido a essas particularidades, a incorporação de CDs em uma matriz polimérica de PVA para a produção de filmes compósitos (FCs) oferece uma solução sustentável para aprimorar as características mecânicas do polímero e agregar funcionalidades ativas e inteligentes.

Sob essa mesma lógica, a utilização de resíduos agroindustriais como precursores para a síntese de CDs emerge como uma alternativa viável e alinhada aos princípios da química verde, promovendo a valorização de subprodutos. Resíduos agroindustriais são gerados em abundância ao longo de toda cadeia produtiva (Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023). Conforme Embrapa, estima-se que no Brasil são gerados 451 milhões de toneladas de resíduos por ano, causando impactos ambientais significativos, como poluição do solo, da água e do ar (Júnior, 2020).

Entre esses resíduos, inclui-se aqueles provenientes da industrialização da acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). O Brasil produz aproximadamente 60.966 toneladas de acerola por ano (IBGE, 2017), sendo que aproximadamente 40% do volume processado resulta em resíduo (Borges *et al.*, 2021; Mesquita *et al.*, 2022; Poletto *et al.*, 2021). O resíduo da acerola, rico em vitamina C, compostos bioativos e lignocelulósicos, representa uma fonte inovadora e de baixo custo para a obtenção de CDs, com promissores potenciais no desenvolvimento de filmes multifuncionais.

Diante desse contexto, este trabalho busca implementar processos sustentáveis baseados em recursos renováveis, alinhados aos conceitos da química verde e aos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), especialmente o ODS 12 (consumo e produção responsável), pelo aproveitamento de resíduos agroindustriais, e o ODS 9 (indústria, inovação e infraestrutura), pelo desenvolvimento de um filme compósito com características ativas e inteligentes.

O estudo visa garantir a qualidade e segurança alimentar e ao mesmo tempo minimizar os impactos ambientais, sociais e econômicos. Assim, a pesquisa tem como propósito explorar a síntese de CDs a partir do resíduo da acerola e avaliar sua incorporação em uma matriz polimérica de PVA para futuras aplicações no desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes capazes de monitorar e aprimorar a conservação dos alimentos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo central deste trabalho é investigar o desempenho dos CDs produzidos a partir do resíduo de acerola no desenvolvimento de um filme compósito de PVA apresentando funcionalidades ativas e inteligentes.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- averiguar se a composição química e o perfil térmico do RA favorecem a síntese dos CDs sem degradar seus constituintes;
- investigar se há alterações ópticas relevantes entre os métodos de carbonização, hidrotermal convencional e hidrotermal com agitação na síntese dos CDs a partir do resíduo de acerola;
- avaliar se os parâmetros de síntese tempo, temperatura e volume de H₂O/ g RA influenciam no rendimento quântico dos CDs-RA, utilizando o método mais eficaz identificado;
- analisar se a intensidade luminescente dos CDs é influenciada com a mudança de pH;
- investigar se os CDs-RA apresentam potencial de retardar os processos oxidativos e a deterioração microbiológica;
- verificar se a incorporação dos CDs na matriz polimérica de PVA impacta as propriedades mecânicas e funcionais do filme.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta uma revisão teórica abrangente dos principais conceitos e inovações relacionadas à nanotecnologia, com ênfase nos *carbon dots* (CDs). Aborda sua origem, definições, precursores e métodos de síntese, alinhados à química verde e sustentabilidade, destacando o papel dos resíduos agroindústrias, como o de acerola, na síntese dos CDs.

Ademais, são discutidas as propriedades físicas, químicas, morfológicas, biológicas e ópticas, enfatizando os fenômenos de fotoluminescência, mecanismos de fluorescência, influência do pH e rendimento quântico dos CDs.

Por fim, as inúmeras aplicações desses nanomateriais são exploradas, concentrando-se na área alimentícia. Nesse sentido, é apresentado o uso dos CDs no aprimoramento das características mecânicas e funcionais de matrizes poliméricas biodegradáveis, como o PVA, em embalagens ativas e inteligentes, contribuindo para a sustentabilidade e segurança alimentar.

2.1 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia é um campo da ciência dedicada ao estudo e aplicação de materiais em escala nanométrica, com dimensões variando entre 1 nm a 100 nm (Loos, 2014; Toma, 2009). O termo "nanotecnologia" foi introduzido em 1959 pelo físico Richard P. Feynman, mas o campo ganhou destaque no final do século XX com o desenvolvimento de técnicas que permitiram a manipulação precisa das nanoestruturas (Kumara; Kalimuthu; Prasad, 2023; Loos, 2014).

A capacidade de manipular átomos e moléculas com precisão possibilitou o desenvolvimento de soluções inovadoras com propriedades únicas e completamente distintas dos seus materiais em escala convencional (Armarego, 2017; Moore, 2009; Zarbin, 2007). A grande área superficial, aliada às propriedades ópticas, elétricas e magnéticas específicas tornaram os nanomateriais extremamente atrativos para aplicações em diversas áreas, como da saúde e eletrônica (Li *et al.*, 2021; Ornelas-Hernández; Garduno-Robles; Zepeda-Moreno, 2022).

Entre os primeiros nanomateriais amplamente estudados estão os pontos quânticos (do inglês *quantum dots*, QDs), nanocristais semicondutores com dimensões entre 1 nm a 10 nm sintetizados pela primeira vez em 1980 (Ahuja *et al.*, 2022). Os QDs destacam-se por sua fluorescência excepcional, alta fotoestabilidade, rendimento quântico elevado e ampla capacidade de absorção óptica (Li *et al.*, 2021; Ozyurt *et al.*, 2023). Contudo, sua síntese envolve altos custos de produção, elevado consumo de energia e utilização de compostos tóxicos, limitando sua aplicabilidade industrial e levantando preocupações ambientais (Lim; Shen; Gao, 2015; Liu *et al.*, 2019).

Em resposta a essas limitações, surgiram os nanomateriais à base de carbono, como os fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno e, mais recentemente, os *carbon dots* (CDs), oferecendo alternativas mais sustentáveis a essa problemática (Armarego, 2017; George *et al.*, 2023; Kumara; Kalimuthu; Prasad, 2023; Toma; Silva; Condomitti, 2016). Dentro dessa classe inovadora, os CDs demonstram propriedades fluorescentes semelhantes aos QDs, porém se sobressaem quando comparados devido a notável biocompatibilidade, baixa toxicidade, ampla gama de métodos de produção, custo reduzido de síntese e possibilidade de uso de precursores ambientalmente corretos (Ding *et al.*, 2020; Lim; Shen; Gao, 2015; Manzoor *et al.*, 2023). Assim, representam um caminho propício para o desenvolvimento de materiais inovadores alinhados a sustentabilidade.

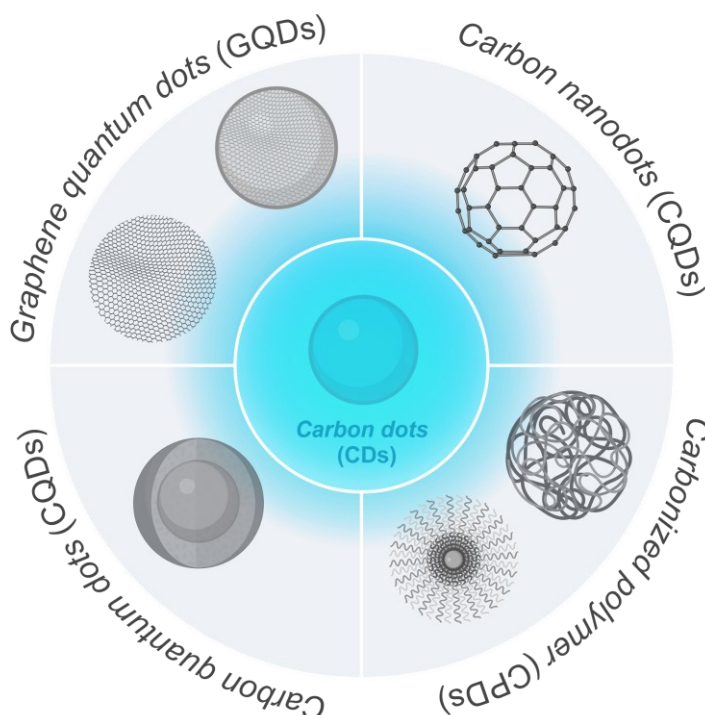
2.2 CARBON DOTS

Os *carbon dots* são nanomateriais à base de carbono que formam uma categoria estruturalmente variada de partículas de dimensão zero, com diâmetro inferior a 10 nm e morfologia quase esférica (Manzoor *et al.*, 2023; Pundi; Chang, 2022). Sua estrutura é composta de átomos de carbono hibridizados em sp^2 e sp^3 no núcleo, além de diversos grupos funcionais contendo carbono (C), oxigênio (O), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) na superfície externa (Li *et al.*, 2021; Ornelas-Hernández; Garduno-Robles; Zepeda-Moreno, 2022; Sahana *et al.*, 2023). São esses grupos funcionais, como amino, hidroxila, carboxila e carbonila, que conferem solubilidade, funcionalização e versatilidade aos CDs, permitindo sua aplicação em diversos campos tecnológicos (Liu *et al.*, 2024; Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023b).

Descobertos acidentalmente em 2004 por Xu *et al.* (2004) durante a síntese de nanotubos de carbono via descarga por arco, os CDs foram identificados inicialmente como uma mistura de partículas fluorescentes. Apenas em 2006, Sun *et al.* introduziram a designação “*carbon dots*” como partículas fluorescentes de carbono, consolidando suas propriedades fluorescentes únicas através da síntese dos nanomateriais via ablação a laser (Sun *et al.*, 2006).

Atualmente, o termo “*carbon dots*” abrange uma ampla classe de nanomateriais caracterizados por propriedades fluorescentes, que os diferenciam dos demais materiais à base de carbono (Liu *et al.*, 2019; Sahana *et al.*, 2023). Com base na composição estrutural, eles são classificados em quatro categorias principais, ilustradas na Figura 1: os pontos quânticos de grafeno (do inglês *graphene quantum dots*, GQDs), pontos quânticos de carbono (do inglês *carbon quantum dots*, CQDs), pontos poliméricos de carbono (do inglês *carbonized polymer dots*, CPDs) e os nanopontos de carbono (do inglês *carbon nanodots*, CNDs) (Liu *et al.*, 2024; Ozyurt *et al.*, 2023).

Figura 1 – Classificação dos CDs quanto sua composição fundamental



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2025)

Essa classificação considera as diferenças na composição e organização estrutural dos núcleos de cada material (Liu *et al.*, 2024; Ozyurt *et al.*, 2023):

- GQDs: núcleo de grafeno com organizações de carbono em domínio sp^2 ;
- CQDs: núcleo cristalino esférico com organizações de carbono alternadas entre domínios sp^2 e sp^3 ;
- CPDs: formados por pontos de polímeros carbonizados;
- CNDs: núcleo amorfo com organizações de carbono em domínio sp^3 .

A diversidade estrutural dos CDs está diretamente ligada aos métodos de síntese e aos tipos de precursores utilizados. Materiais ricos em carbono, como precursores sintéticos ou biomassas lignocelulósicas, influenciam tanto nas características estruturais quanto nas propriedades finais dos nanomateriais (Chahal *et al.*, 2021; Watcharamongkol *et al.*, 2024a).

2.2.1 Precursores para síntese de CDs

Uma ampla gama de fontes de carbono, desde compostos sintéticos até materiais naturais, pode ser utilizada como precursor para a síntese dos CDs. Inicialmente, os precursores sintéticos, como hidrocarbonetos aromáticos, ácido cítrico, ureia e glucose, foram amplamente utilizados devido a excelente fluorescência e aos elevados rendimentos quânticos (RQs), ou seja, à alta eficiência de conversão da energia de excitação em emissão de luz (Liu *et al.*, 2019; Sahana *et al.*, 2023). No entanto, os custos elevados, condições de sínteses rigorosas e necessidade de etapas adicionais, como dopagem e passivação, incentivaram a busca por alternativas mais sustentáveis (George *et al.*, 2023; Xue *et al.*, 2015).

Com a crescente conscientização ambiental, os estudos têm se voltado a soluções alinhadas aos princípios da química verde, como o emprego de precursores naturais e solventes não tóxicos (Sahana *et al.*, 2023). Nesse contexto, diferentes biomassas, como resíduos orgânicos, frutas, vegetais e plantas, têm sido utilizadas com sucesso para obtenção dos CDs, muitas vezes eliminando a necessidade de processos posteriores de passivação e dopagem. Isso ocorre por conta da diversidade

de grupos funcionais presentes na matéria-prima que atuam como dopantes (Abbas; Mariana; Phan, 2018; Jing *et al.*, 2023; Meng *et al.*, 2019). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de CDs sintetizados a partir de fontes naturais, destacando os métodos e condições de síntese e seus respectivos RQs.

Tabela 1 – CDs sintetizados a partir de fontes naturais e seus respectivos RQs

Precursor	Síntese	Condições de Produção	RQ	Referências
Sementes de mamão	Micro-ondas	600 W / 5 min	10,05%	(Laddha <i>et al.</i> , 2023)
Folhas de limão silvestre	Micro-ondas	500 W / 20 min	7,20%	(Venugopalan; Vidya, 2023)
		250 °C / 2 h	9,20%	
Semente de abacate	Carbonização	400 °C / 2 h	2%-3%	(Ávila <i>et al.</i> , 2022)
		600 °C / 2 h	2%-3%	
Casca de amendoim	Carbonização	400 °C / 4 h	10,58%	(Ma <i>et al.</i> , 2017)
Celulose	Carbonização	200 °C - 350 °C / 6 h	11,70%	(Chen <i>et al.</i> , 2022)
Lignina			23,40%	
Semente de maçã	Carbonização	300 °C / 1 h	20%	(Chatzimarkou <i>et al.</i> , 2018)
Semente de litchia	Carbonização	300 °C / 2 h	10,60%	(Xue <i>et al.</i> , 2015)
Casca de amendoim	Carbonização	250 °C / 2 h	9,90%	(Xue <i>et al.</i> , 2016)
Casca de batata-doce	Hidrotermal	200 °C / 3 h	8,90%	(Liu <i>et al.</i> , 2019)
Proteína			8,67%	
Celulose	Hidrotermal	180 °C / 3 h	4%	(Li <i>et al.</i> , 2024)
Lignina			2,24%	
Casca de abacate	Hidrotermal	180 °C / 24 h	14,81%	(Ferjani <i>et al.</i> , 2024)
Resíduo de chá verde	Hidrotermal	200 °C / 6 h	4,50%	(Murru; Badía-Laiño; Díaz-García, 2020)
Bagaço de cana-de-açúcar	Hidrotermal	200 °C / 4 h, 6 h e 12 h	12,31%	(Parveen <i>et al.</i> , 2023)
Folha de coentro	Hidrotermal	240 °C / 6 h	6,48%	(Sachdev; Gopinath, 2015)
Folha de manjerição	Hidrotermal	200 °C / 4 h	3,06%	(Bhatt <i>et al.</i> , 2018)
Alho	Hidrotermal	200 °C / 3 h	17,50%	(Zhao <i>et al.</i> , 2015)
Casca de pomelo	Hidrotermal	200 °C / 6 h	27,7%	(Li <i>et al.</i> , 2023)

Fonte: elaborado pela autora (2025)

A Tabela 1 demonstra uma ampla variação nos RQs obtidos, de 2% a 27,7%, dependendo dos precursores, métodos e condições de síntese empregados. Precursores como folha de manjerição (3,06%), semente de abacate (2% a 3%), lignina (2,24%) e celulose (4%) apresentaram rendimentos limitados, o que pode ser atribuído às condições de síntese menos otimizadas ou à composição química desses materiais, destacando a necessidade de uma investigação mais aprofundada para identificar os fatores que limitam esse desempenho.

Apesar dos RQs dos CDs obtidos a partir de precursores naturais serem inferiores aos sintéticos, o uso desses materiais oferece várias vantagens, como: são economicamente viáveis, acessíveis, menos agressivos ao meio ambiente, encontrados em abundância e apresentam rotas de síntese simples e de baixo custo (Jing *et al.*, 2023; Meng *et al.*, 2019; Sahana *et al.*, 2023).

Ao integrar as biomassas como fonte de carbono, abre-se espaço para rotas mais ecológicas, transformando materiais de baixo valor em produtos inovadores de valor agregado (Jing *et al.*, 2023; Sahana *et al.*, 2023; Xue *et al.*, 2015). Essa abordagem contribui para a redução da poluição ambiental, uma vez que aproximadamente 80% dos resíduos são descartados inadequadamente (Abbas; Mariana; Phan, 2018; George *et al.*, 2023).

Entre as biomassas mais promissoras estão os resíduos provenientes de atividades agroindustriais e alimentares. Com altos percentuais de carbono, variando de 45% a 55% em peso, esses materiais são compostos, principalmente, por celulose (35% – 55%), hemicelulose (25% – 40%) e lignina (15% – 25%). A proporção desses constituintes varia de acordo com a composição da matéria-prima e sua escolha impacta diretamente a síntese dos CDs (Adhikari; Nam; Chakraborty, 2018; Thokchom *et al.*, 2023).

A celulose e a hemicelulose, devido aos teores de oxigênio e grupos funcionais, favorecem a formação de grupos superficiais hidrofílicos. Ademais, a lignina, com sua estrutura aromática complexa, juntamente com os demais polissacarídeos, contribui para a formação das estruturas fluorescentes (Machado *et al.*, 2020; Ávila *et al.*, 2022).

Parveen *et al.* (2023) sintetizaram CDs fluorescentes a partir do bagaço de cana-de-açúcar, um subproduto altamente abundante no processamento industrial, para avaliar sua atividade antioxidante, redutora e catalítica (Parveen *et al.*, 2023). Em outra pesquisa, ótimos resultados foram obtidos usando casca de arroz, rica em celulose, hemicelulose e lignina, para a síntese de CDs aplicados na detecção de resíduos em água (Mercy *et al.*, 2023). Essa composição química torna os resíduos agroindustriais precursores ideais para o desenvolvimento de nanomateriais com propriedades fluorescentes.

2.2.1.1 Resíduo de acerola (RA)

A acerola (*Malpighia emarginata* D.C.), fruta tropical reconhecida por seu alto teor de vitamina C e compostos bioativos, é amplamente cultivada e industrializada no Brasil (Miskinis; do Nascimento; Colussi, 2023; Silva; Duarte; Barrozo, 2016). Contudo, sua industrialização gera grandes quantidades de subprodutos, atingindo cerca de 40% da produção total da fruta, o que representa um desafio ambiental significativo (Borges *et al.*, 2021; Mesquita *et al.*, 2022; Poletto *et al.*, 2021).

De acordo com os dados da indústria localizada na latitude 3°51'12" S e longitude 41°5'10" W (Ceara, Brasil), responsável pelo fornecimento do resíduo de acerola para este estudo, são gerados subprodutos em duas etapas principais do processamento: prensagem e clarificação. Na fase da prensagem tem-se a geração do bagaço (sementes e cascas), equivalente a aproximadamente 30% do peso do fruto fresco. Por outro lado, na fase de clarificação, tem-se a geração do não bagaço (sólidos em suspensão), equivalente a 10% do peso do fruto fresco.

A Figura 2 ilustra a fruta *in natura* e os subprodutos gerados durante o processamento industrial.

Figura 2 – Fruta acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) e seu resíduo industrial



Fonte: elaborado pela autora (2025)

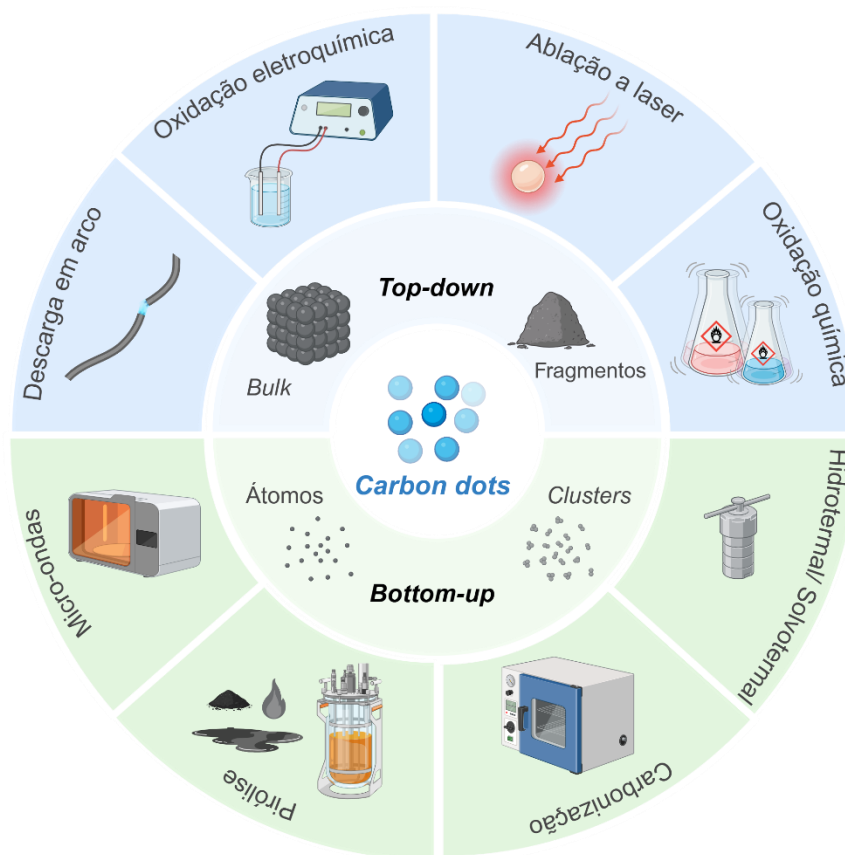
Estudos comprovam que os resíduos incluem também elevadas quantidades de compostos fenólicos, carotenóides, antocianinas, flavonóides e ácido ascórbico, conferindo-lhes potencial antioxidante similar ao da fruta *in natura* (Belwal *et al.*, 2018; Caetano *et al.*, 2009; Prakash; Baskaran, 2018). Sabino *et al.* (2020), ao avaliarem o potencial proveniente do resíduo, identificaram notáveis valores antioxidantes, juntamente com a presença abundante de polissacarídeos, como celulose, hemicelulose e lignina.

Suco de acerola foi empregado na obtenção de CDs, demonstrando potencial uso dessa matéria-prima como precursor de nanomateriais fotoluminescentes (Carvalho *et al.*, 2019). Entretanto, o emprego do resíduo de acerola como precursor para a síntese de CDs, apesar da sua rica composição em carbono e bioativos, ainda não foi estudado. Desse modo, o desenvolvimento e investigação de rotas metodológicas que permitam o aproveitamento máximo do resíduo de acerola e de suas características para a síntese de CDs representa uma oportunidade promissora.

2.2.2 Métodos de Síntese

Diversas abordagens podem ser adotadas na produção de CDs, sendo comumente categorizadas em síntese *top-down* e *bottom-up*. Um esquema resumido de cada rota e seus respectivos métodos está apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Rotas *top-down* e *bottom-up* e seus métodos usuais



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2025)

Na síntese *top-down*, os materiais à base de carbono em escala macro são fragmentados para a escala nano, utilizando frequentemente como precursores nanotubos de carbono, grafeno, carbono ativado e fibras de carbono (Kang; Lee, 2019; Kumara; Kalimuthu; Prasad, 2023; Manzoor *et al.*, 2023). Dentro dessa metodologia, existem várias rotas de obtenção, incluindo descarga em arco, ablação a laser, oxidação química e eletroquímica (Deka; Chowdhury; Nath, 2022; Dolai *et al.*, 2021).

Essas rotas empregam o uso de eletricidade, luz, calor e reagente químicos para a decomposição das moléculas, o que gera uma maior pureza, escalabilidade e confiabilidade das nanopartículas formadas (Liu *et al.*, 2024). Entretanto, a necessidade de equipamentos sofisticados, alto custo de produção, demanda de ácidos fortes e eletrolíticos limitam a sua utilização e não favorecem seu uso (Deka; Chowdhury; Nath, 2022; Kumara; Kalimuthu; Prasad, 2023). Além disso, os CDs

produzidos nessa abordagem podem apresentar baixa ou nenhuma fluorescência, ocasionando em baixos RQs (Dolai *et al.*, 2021; Manzoor *et al.*, 2023).

A síntese *bottom-up* envolve a conversão de pequenas moléculas orgânicas em CDs por meio de uma variedade de reações térmicas e químicas. As rotas mais comuns incluem pirólise, carbonização, tratamento hidrotermal, solvotermal e irradiação por micro-ondas (Ahuja *et al.*, 2022; Dolai *et al.*, 2021; Jing *et al.*, 2023; Sahana *et al.*, 2023). Esses métodos envolvem processos como desidratação, termodegradação e radiações eletromagnéticas (Ávila *et al.*, 2022). Esta abordagem é amplamente preferida devido à sua simplicidade, reprodutibilidade, baixo custo, bom controle dos parâmetros e por estar alinhada às práticas sustentáveis, além de possibilitar a formação de nanopartículas com tamanhos uniformes e valores de fluorescência superiores (Deka; Chowdhury; Nath, 2022; Jing *et al.*, 2023; Kumara; Kalimuthu; Prasad, 2023). Ademais, tendem a utilizar precursores naturais, como resíduos agroindustriais, ricos em lignina, celulose e hemicelulose, que podem ser facilmente carbonizados em alta temperatura (Ng; Lim; Leo, 2021). Assim, essa rota também contribui para a valorização de subprodutos e redução da poluição ambiental (Jing *et al.*, 2023).

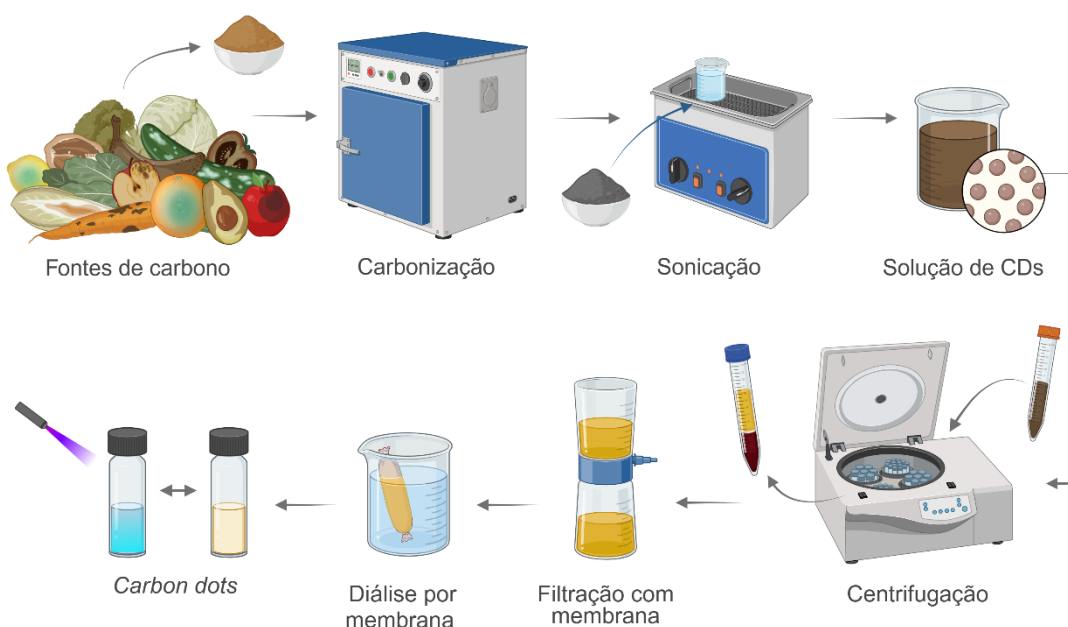
No entanto, apesar das diversas vantagens, há ainda desafios relacionados ao uso desta técnica, como a presença de impurezas, necessidade de várias etapas de purificação para isolar os CDs e a complexidade dos mecanismos (Kumara; Kalimuthu; Prasad, 2023). A escolha da melhor rota, assim como os parâmetros de síntese, como tempo, temperatura, proporção de matéria-prima, influenciam na eficiência do processo e nas propriedades finais dos nanomateriais, incluindo sua fluorescência (Barhoum *et al.*, 2023; Monje *et al.*, 2021a; Tan *et al.*, 2014). Diante disso, é de suma importância a utilização de métodos simplificados e com planejamentos estruturados que podem ser reproduzidos posteriormente com maior facilidade (Bressi *et al.*, 2023). As sínteses por carbonização e os métodos hidrotermais são amplamente utilizados, sendo as rotas escolhidas neste estudo.

2.2.2.1 Síntese por carbonização

A carbonização, um método de conversão térmica à altas temperaturas em ar atmosférico, transforma uma variedade de fontes de carbono em nanomateriais (Adhikari; Nam; Chakraborty, 2018; Barhoum *et al.*, 2023). Diversos resíduos agroindustriais são utilizados como precursores, incluindo sementes de chia (Jones; Sahatiya; Badhulika, 2017), maçã (Chatzimarkou *et al.*, 2018), lichia (Xue *et al.*, 2015), abacate (Ávila *et al.*, 2022), casca de amendoim (Ma *et al.*, 2017; Xue *et al.*, 2016) e de melancia (Zhou *et al.*, 2012).

Após a conversão térmica, o material carbonizado é misturado a um solvente pré-estabelecido, frequentemente água em sínteses verdes, e submetido a processos de extração, como sonicação, seguido da separação por centrifugação e purificação por filtração e diálise por membrana, para obtenção dos CDs (Monje *et al.*, 2021a; Sahana *et al.*, 2023). O fluxograma da Figura 4 exemplificado o método.

Figura 4 – Fluxograma para produção de CDs pelo método de carbonização



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2025)

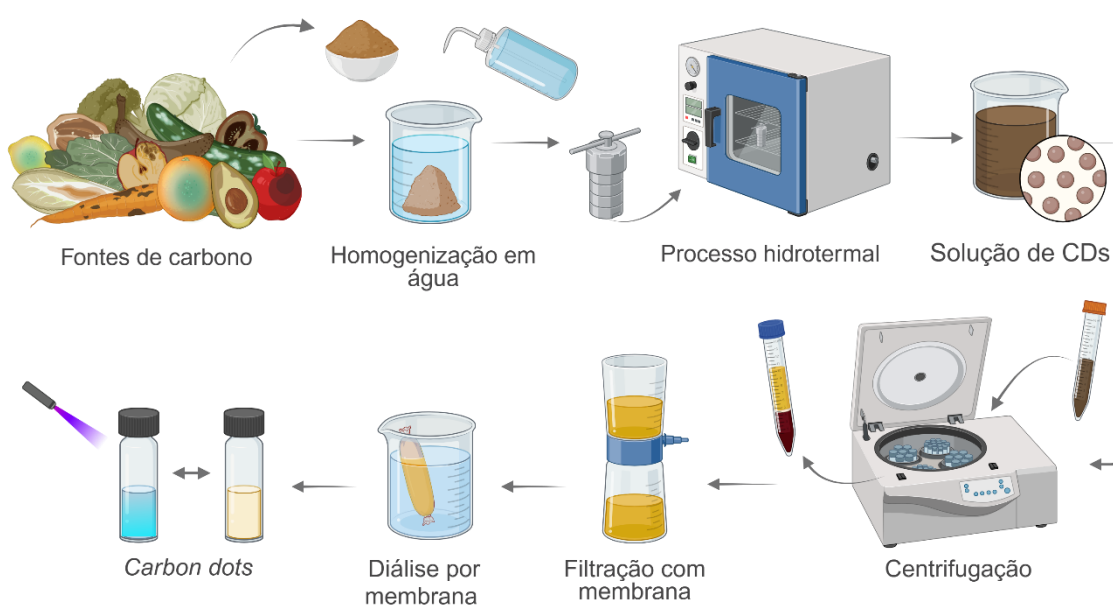
Dentre as vantagens do uso da carbonização, destaca-se a simplicidade, o baixo custo, a versatilidade em relação aos precursores utilizados (Barhoum *et al.*, 2023; Jing *et al.*, 2023). Entretanto, os CDs sintetizados por esse método

frequentemente apresentam baixos rendimentos quânticos sem pós-processamento, conforme observado na Tabela 1, o que demanda ajustes para aplicações que requerem alta fluorescência.

2.2.2.2 Síntese Hidrotérmica

A abordagem hidrotermal envolve reações químicas com solventes aquosos sob altas temperaturas e pressões autógenas, utilizando precursores variados, como os resíduos agroindustriais e plantas. Exemplos incluem folha de manjerição (Bhatt *et al.*, 2018), casca de batata-doce (Liu *et al.*, 2019), bagaço de cana-de-açúcar (Parveen *et al.*, 2023), polpa de mandioca (Watcharamongkol *et al.*, 2024) e até soro de leite (Koutamehr *et al.*, 2023). Na grande maioria, as reações ocorrem em autoclave de aço inoxidável revestidas com Teflon, seguidas por processos de separação e purificação semelhantes aos usados na carbonização, conforme exemplificado no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma para produção de CDs por síntese hidrotermal



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2025)

A síntese hidrotermal se destaca, principalmente, pelo controle reacional simplificado e caráter ecológico, possibilitando a obtenção de CDs com melhores RQs e intensidades fluorescentes promissoras (Jing *et al.*, 2023; Meng *et al.*, 2019). Os

resultados e, conseqüentemente, as propriedades dos CDs dependem de diferentes parâmetros, como da temperatura e do tempo de reação, que, segundo a literatura, variam entre 140 °C a 240 °C e de 1 h até 24 h (Alam *et al.*, 2015a; Bressi *et al.*, 2023; Meng *et al.*, 2019).

Li *et al.* (2023) obtiveram CDs a partir de biomassa lignocelulósica via hidrotermal a 200 °C, 6 h e com proporção de 1:20 (precursor/solvente). Ferjani *et al.* (2024) sintetizaram CDs a partir de casca de abacate a 180 °C por 24 h. Wang *et al.* (2019) obtiveram nanopartículas de carbono empregando flores secas de *Osmanthus fragrans Lour* a 240 °C por 5 h e proporção de 1:17,5. Chunduri *et al.* (2016) produziram CDs utilizando cascas de coco como precursor a 200 °C, 3 h e proporção 1:50.

Apesar da versatilidade, não há um padrão universal para esses parâmetros, podendo variar significativamente dependendo da biomassa utilizada e da aplicação requerida. Deve-se considerar que temperaturas excessivamente elevadas podem levar a carbonização completa e a perda dos grupos funcionais presentes no material, enquanto temperaturas inadequadas podem ser insuficientes para formar os nanomateriais (Li *et al.*, 2022; Papaioannou; Titirici; Sapelkin, 2019). Da mesma forma, tempos de reação necessitam ser ajustados para favorecer a formação das estruturas e proporções precursor/solvente devem apresentar um equilíbrio, garantindo a dispersão e facilitando as reações entre os compostos (Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023).

Além desses parâmetros clássicos, a agitação durante a reação hidrotermal é um fator ainda pouco explorado na literatura para a síntese dos CDs. Em sínteses sem agitação, podem ocorrer gradientes locais de temperatura ou concentração, o que poderia resultar em heterogeneidade na formação dos nanomateriais. Embora estudos sistemáticos sobre esse aspecto sejam escassos, sua avaliação experimental pode fornecer informações importantes sobre a morfologia, dispersão e propriedades ópticas dos CDs.

Assim, para superar esses desafios, há a necessidade de realizar processos de otimização, que permitam estabelecer condições ideais para cada precursor com

base em sua aplicação específica. Conforme estudo realizado por Yang *et al.* (2019), os pesquisadores utilizaram o planejamento *Box-Behnken*, variando a temperatura (140 °C a 180 °C), o tempo (4 h a 6 h) e o peso de dopante (0,4 g a 0,8 g) para maximizar os rendimentos quânticos. De forma semelhante, Issa *et al.* (2020) incorporaram um planejamento experimental do tipo composto central, variando o tempo, a temperatura e a massa de dopante, assegurando maior eficiência para a aplicação estabelecida.

Nesta dissertação, a síntese dos CDs por meio da carbonização e de métodos hidrotermais será avaliada com o objetivo de identificar a rota e os parâmetros mais adequados para otimizar os nanomateriais produzidos a partir do resíduo de acerola. Todavia, além de desenvolver rotas e estabelecer os parâmetros eficientes é necessário compreender como esses aspectos impactam as características dos CDs. Assim, as propriedades ópticas, estruturais e funcionais dos nanomateriais produzidos devem ser analisadas por meio de técnicas de caracterização, permitindo avaliar as vantagens desses CDs.

2.2.3 Propriedades dos *carbon dots*

Os *carbon dots* apresentam uma ampla gama de propriedades excepcionais que os tornam materiais altamente versáteis para aplicações tecnológicas e industriais. Entre essas, destacam-se as propriedades ópticas, englobando a fluorescência, absorbância, rendimento quântico e susceptibilidade a variações de pH (Manzoor *et al.*, 2023; Ornelas-Hernández; Garduno-Robles; Zepeda-Moreno, 2022). Além dessas, características morfológicas, físico-químicas e biológicas agregam uma variedade de vantagens funcionais importantes, como solubilidade em água, baixa citotoxicidade, biocompatibilidade e potenciais atividades antioxidantes e antimicrobianas (Liu *et al.*, 2024; Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023).

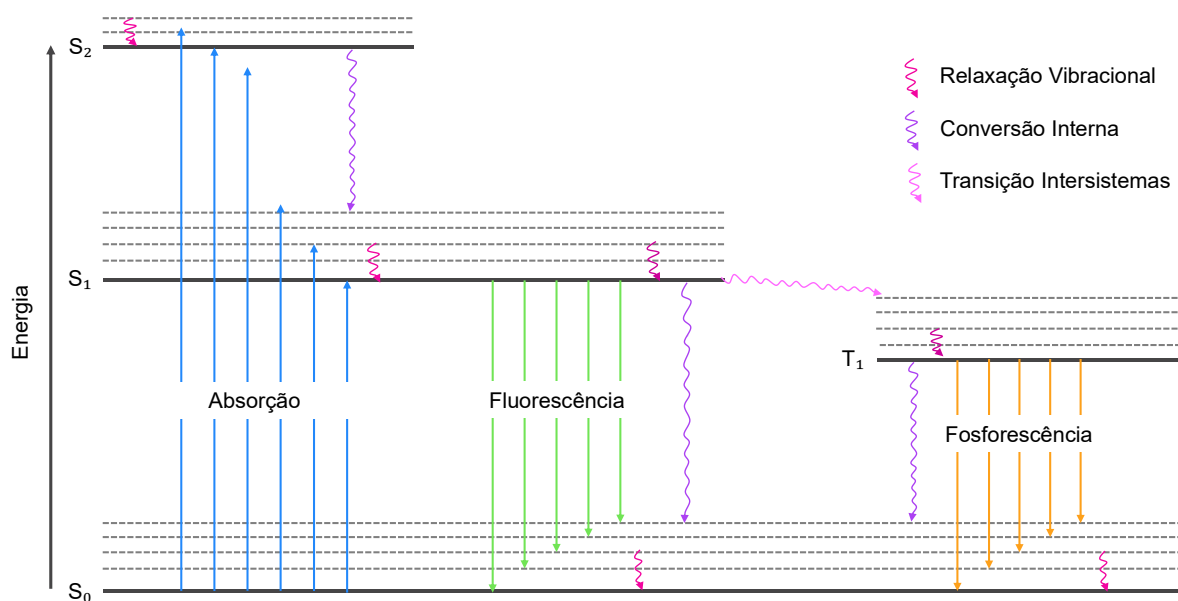
2.2.3.1 Propriedades ópticas

Considerada a característica mais distintiva desse material, a fluorescência é a capacidade de emitir luz em diferentes comprimentos de onda, abrangendo tons de

azul, verde e vermelho quando expostos à radiação UV (Manzoor *et al.*, 2023; Ornelas-Hernández; Garduno-Robles; Zepeda-Moreno, 2022). Esse comportamento está relacionado ao fenômeno de fotoluminescência, comumente representada pelo diagrama de Jablonski, que ilustra as transições de energia entre os estados eletrônicos e apresentado na Figura 6 .

No diagrama tem-se a representação de cada nível de energia singlete por S_0 (também conhecido como estado fundamental), S_1 , S_2 , ..., S_n e os tripletos por T_1 , T_2 , ..., T_n . Os processos radiativos são representados por setas contínuas, como no caso da absorbância, fluorescência e fosforescência. Os processos não radiativos são representados por setas curvadas, como é o caso da relaxação vibracional e da conversão interna (Neri; Sousa, 2022; Valeur; Berberan- Santos, 2001).

Figura 6 – Ilustração do diagrama de Jablonski



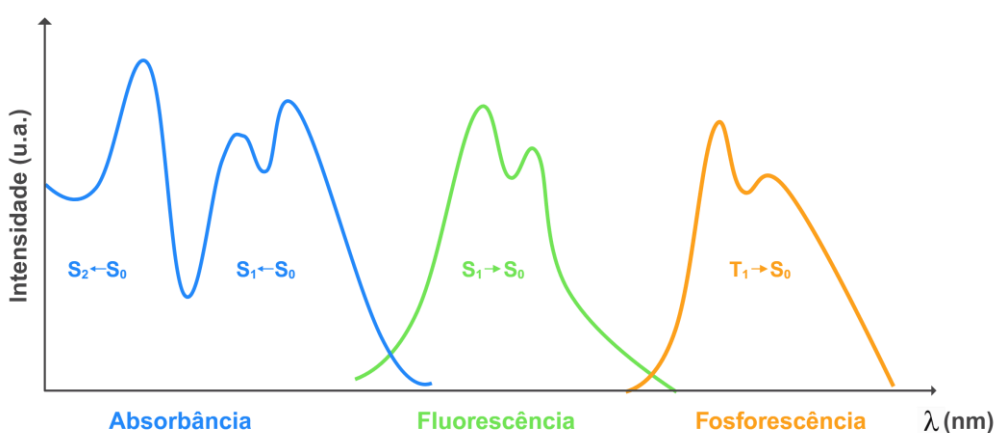
Fonte: adaptado de Valeur; Berberan- Santos (2001)

A absorbância é a etapa inicial da fotoluminescência, em que moléculas no estado fundamental (S_0) absorvem radiação e transitam para níveis de energia mais elevados (S_n). A capacidade da amostra de atingir diferentes níveis de energia depende da sua potência (Valeur; Berberan- Santos, 2001). Por meio de processos não radiativos, ocorre o retorno dos elétrons para o estado excitado S_1 . Neste estágio, os elétrons podem retornar ao estado S_0 por diferentes mecanismos:

- Fluorescência: emissão radiativa direta de energia ($S_1 \rightarrow S_0$);
- Fosforescência: emissão radiativa por transição intersistemas ($T_1 \rightarrow S_0$);
- Conversão interna: dispersão de energia de forma não radiativa.

Em síntese, os CDs exibem fluorescência ao transitarem do estado S_1 para o estado S_0 , liberando o excesso de energia na forma de fótons, ou seja, na forma de partículas discretas de energia em um determinado comprimento de onda e sendo observado por nós na forma de luz (Neri; Sousa, 2022; Skoog *et al.*, 2006). Essa dinâmica é capturada em espectros UV-Vis e de fluorescência e são representados graficamente pela relação entre o comprimento de onda e a intensidade característica de cada amostra (D’oca, 2021; Lakowicz, 2006). Exemplo desses gráficos pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7 – Representação dos comprimentos de onda dos fenômenos ópticos de absorção, fluorescência e fosforescência



Fonte: adaptado de Valeur; Berberan- Santos (2001)

Constata-se pela Figura 7 que a absorbância exibe uma faixa de comprimento de onda menor, indicando, por consequência, uma energia mais elevada (Valeur; Berberan- Santos, 2001). Na fluorescência é comum observar um deslocamento para comprimentos de onda maiores, indicando níveis energéticos mais baixos. Porém, ainda não há um consenso sobre o mecanismo exato que rege essa propriedade óptica nos *carbon dots*.

2.2.3.1.1 Mecanismo de fluorescência

O mecanismo exato que origina a fluorescência dos CDs ainda é tema de debate (Kang; Lee, 2019). A diversidade de rotas de síntese, variações nos precursores, dopantes e pós-tratamentos resultam em CDs com propriedades ópticas diferentes, sendo difícil estabelecer um modelo universal (Abraham; Balachandran, 2022; Deka; Chowdhury; Nath, 2022). Atualmente, existem três mecanismos amplamente utilizados para elucidar tal propriedade: o confinamento quântico, efeito de superfície e o estado molecular (Dolai *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2015).

O efeito de confinamento quântico relaciona o tamanho dos domínios sp^2 do grafeno e seus níveis energéticos, onde a redução do tamanho aumenta a distância entre os níveis de energia e resulta em alterações do comprimento de onda (Ai *et al.*, 2021; Alafeef *et al.*, 2023).

O efeito de superfície é caracterizado pela alteração na fluorescência e no seu respectivo comprimento de onda devido à influência dos grupos funcionais e defeitos presentes na estrutura externa dos CDs (Dolai *et al.*, 2021). Assim, métodos de dopagem e passivação podem intensificar os valores (Abraham; Balachandran, 2022; Deka; Chowdhury; Nath, 2022).

O mecanismo por estado molecular é utilizado para explicar a formação de fluorescência em CDs (especialmente amorfos) a partir de fluoróforos orgânicos, gerados na síntese, que se incorporam ao núcleo ou à superfície dos CDs, afetando suas propriedades ópticas (Ai *et al.*, 2021; Alafeef *et al.*, 2023).

Esses mecanismos podem atuar isoladamente, mas ainda existe a possibilidade de combinações múltiplas, as quais podem agir de forma sinérgica para modular a emissão de fluorescência do nanomaterial (Yan *et al.*, 2019).

2.2.3.1.2 Modificação da fluorescência via pH

A fluorescência dos CDs pode ser sensível ao pH, característica atribuída à presença dos grupos funcionais em sua superfície, como as aminas ($-NH_2$), carboxilas

(-COOH) e hidroxilas (-OH). Essa propriedade os torna candidatos promissores na detecção do frescor de alimentos perecíveis (Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023; Raghuvanshi *et al.*, 2023).

Durante a decomposição de alimentos ricos em proteínas, compostos voláteis, como amônia, dimetilamina e trimetilamina, são liberados, resultando em alterações no pH do meio (Khan; Ezati; Rhim, 2024; Koshy *et al.*, 2021). Essas mudanças interagem com os grupos funcionais, ocasionando modificações na fluorescência dos CDs, podendo incluir alterações na intensidade fluorescente e/ou no comprimento de onda de emissão (Kang; Lee, 2019; Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2022).

Embora muitos estudos tenham investigado esse fenômeno, ainda não há um consenso sobre o comportamento dos nanomateriais em meios ácidos e alcalinos, principalmente devido à complexidade e incertezas relacionadas aos mecanismos envolvidos. Uma das hipóteses mais aceitas é a teoria da protonação e desprotonação dos grupos funcionais (Fu *et al.*, 2022; Khan *et al.*, 2023a; Yang *et al.*, 2019). De forma geral, em meios ácidos ocorre a protonação dos grupos aminos, alterando as propriedades ópticas, como a cor emitida, o comprimento de onda e a intensidade de fluorescência. Em meios alcalinos, ocorre a desprotonação dos grupos carboxílicos e hidroxílicos, também resultando em mudanças significativas na fluorescência (Jafarzadeh *et al.*, 2024; Xu *et al.*, 2022; Yadav *et al.*, 2023).

2.2.3.1.3 Rendimento Quântico (RQ)

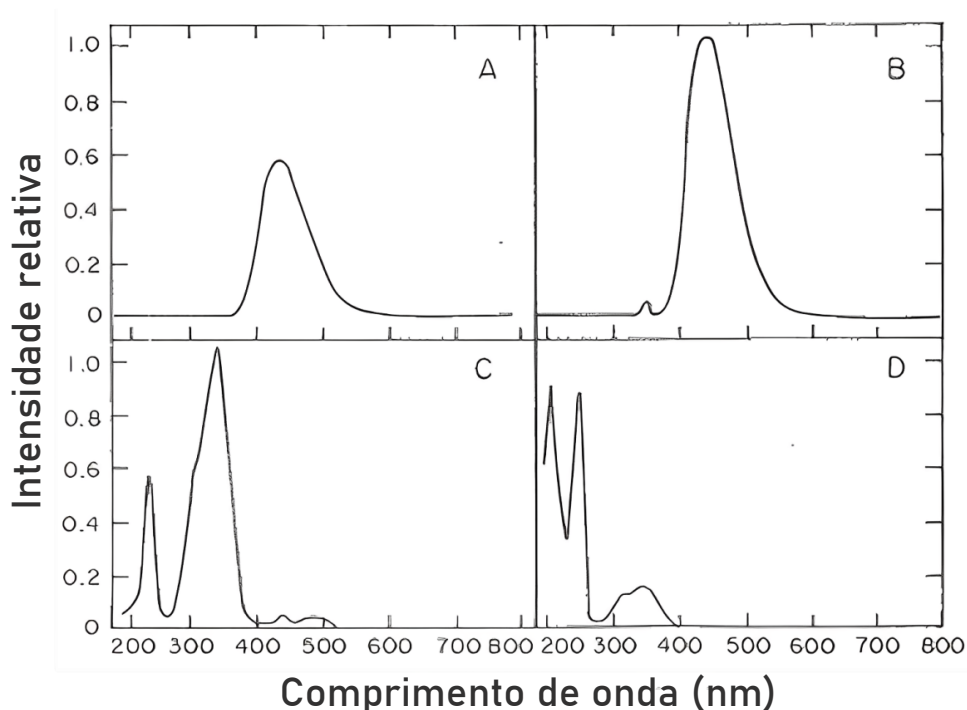
O rendimento quântico é o principal parâmetro para comparar a intensidade fluorescente de um material. Essa grandeza mede a probabilidade efetiva da conversão de fótons absorvidos em fótons emitidos. Há duas formas de expressar o rendimento: de forma relativa (RQ_R) e absoluta (RQ_A) (Würth *et al.*, 2013; Yan *et al.*, 2019).

O método relativo requer uma comparação dos sinais de fluorescência com um padrão de referência, este com propriedades ópticas semelhantes (Levitus, 2020). Para isso, uma variedade de fluoróforos comerciais podem ser utilizados como

referência para medições de rendimento quântico, como rodamina 6G (RQ 95%, solúvel em etanol, $\lambda_{exc} = 530$ nm), fluoresceína (RQ 95%, solúvel em NaOH, $\lambda_{exc} = 496$ nm), coumarina 153 (RQ 38%, solúvel em etanol, $\lambda_{exc} = 421$ nm) e antraceno (RQ 27%, solúvel em etanol, $\lambda_{exc} = 366$ nm) (de Araujo; Dominguez, 2020).

Normalmente, em pesquisas de CDs a partir de fontes naturais, é empregado como referência o sulfato de quinina (SQ), com RQ de 54% (Bhatt *et al.*, 2018; Chandra *et al.*, 2019; Pacquiao *et al.*, 2018). Os espectros de fluorescência e absorbância do sulfato de quinina estão representados na Figura 8 (De Oliveira *et al.*, 2015; Sawyer; Heineman; Beebe, 1991).

Figura 8 – Espectros de absorbância e fluorescência (excitação/emissão) do sulfato de quinina



Fonte: adaptado de Sawyer; Heineman; Beebe (1991)

Legenda: A/B: espectros de fluorescência do sulfato de quinina (2 $\mu\text{g/mL}$) em $\lambda_{exc} = 250$ nm (A) e em $\lambda_{exc} = 350$ nm (B). C: espectro de excitação do sulfato de quinina (2 $\mu\text{g/mL}$) em $\lambda_{em} = 450$ nm. D: espectro de absorbância do sulfato de quinina (10 $\mu\text{g/mL}$).

No método absoluto há a utilização de equipamentos especializados, como esferas integradoras acopladas a espectrômetros, permitindo medições diretas e independentes de padrões externos. O RQ_A detecta toda a luz emitida pela amostra

excitada, resultando em um valor absoluto (Würth *et al.*, 2013). Entretanto, a complexidade operacional e os custos elevados podem limitar seu uso.

Ambos os métodos são eficientes e amplamente utilizados, cada um com características que os tornam mais adequados em diferentes contextos. O método relativo se destaca pelo menor custo, simplicidade e praticidade, sendo bastante viável em laboratórios, enquanto o método absoluto destaca-se por sua abordagem direta e detalhada, sendo empregado quando há maior disponibilidade de recursos. A escolha depende das condições experimentais e dos recursos disponíveis (de Araujo; Dominguez, 2020).

2.2.3.2 *Propriedades funcionais*

Além das propriedades ópticas, os CDs possuem propriedades funcionais promissoras, como a atividade antioxidante e antimicrobiana, atreladas, principalmente, a diversidade de grupos funcionais e precursores utilizados.

A atividade antioxidante refere-se à capacidade do material em reagir com radicais livres, retardando, prevenindo ou inibindo os processos oxidativos (Amorati; Foti; Valgimigli, 2013; Sul; Ezati; Rhim, 2023). Na área alimentícia, os antioxidantes apresentam um papel fundamental na preservação dos alimentos, pois evitam a oxidação de lipídios, reduzem a deterioração de frutas e prolongam a qualidade nutricional dos produtos perecíveis (Koutamehr *et al.*, 2023; Murru; Badía-Laíño; Díaz-García, 2020; Parveen *et al.*, 2023).

Essa característica é particularmente interessante para aplicações em embalagens alimentícias ativas, onde os CDs podem atuar como conservantes naturais, aumentando a vida útil dos alimentos (Yehye *et al.*, 2015). Sua promissora capacidade antioxidante é atribuída, principalmente, pela presença de grupos funcionais, como fenólicos e carbonilas, os quais atuam estabilizando as espécies reativas. Além disso, a matéria-prima utilizada na síntese dos CDs, especialmente quando são fontes naturais ricas em compostos fenólicos e ácido ascórbico, pode influenciar positivamente nessa propriedade (Christensen; Sun; Juzenas, 2011; Deng *et al.*, 2023).

A atividade antimicrobiana, por sua vez, refere-se à capacidade dos materiais em inibir o crescimento microbiano oriundo de bactérias e fungos patogênicos. Extremamente importantes para a conservação dos alimentos, atuam aumentando a vida útil e auxiliando na garantia da segurança dos alimentos para os consumidores (Ezati *et al.*, 2022a; Zhao *et al.*, 2022b). A promissora capacidade antimicrobiana dos CDs possivelmente está relacionada as interações químicas específicas entre os grupos funcionais e os microrganismos, o que pode levar à desestabilização de membranas ou à geração de espécies reativas que danificam o metabolismo dos microrganismos (Khan *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2023).

Essas propriedades não apenas diferenciam os CDs de outros nanomateriais, mas também os tornam altamente promissores para aplicações em áreas biomédicas e alimentares.

2.2.4 Principais aplicações

A ampla versatilidade de propriedades torna os CDs adequados para inúmeras aplicações, incluindo setores de eletrônica, biomedicina, detecção de contaminantes, agrícolas e alimentícios (Ornelas-Hernández; Garduno-Robles; Zepeda-Moreno, 2022; Pundi; Chang, 2022; Sahana *et al.*, 2023).

Na área eletrônica e optoeletrônica, os CDs têm sido usados em dispositivos como LEDs, baterias recarregáveis e displays eletrônicos (Ornelas-Hernández; Garduno-Robles; Zepeda-Moreno, 2022). Por exemplo, Cao *et al.* (2019) sintetizaram CDs a partir da o-fenilenodiamina para substituir iluminações e *displays* eletrônicos convencionais.

Na biomedicina, os nanomateriais podem ser aplicados como transportadores de medicamentos, biossensores e agentes de bioimagens para diagnósticos de doenças (Barhoum *et al.*, 2023; Sahana *et al.*, 2023). Noorkhajavi *et al.* (2024) descobriram o potencial dos CDs, derivado do carbono pemetrexado, em funções diagnósticas e terapêuticas no combate ao câncer.

Em detecções de contaminantes, os CDs são amplamente aplicados para identificação de metais pesados, pesticidas, aditivos alimentares e antibióticos (Mercy *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2021; Ávila *et al.*, 2022). Vadia *et al.* (2023) utilizaram CDs derivados da casca de limão para aplicação na detecção de íons Fe^{3+} e na identificação de pesticidas pelo emprego da técnica “*turn off-on*”.

No setor agrícola, área recentemente explorada, os CDs são aplicados como fertilizantes fornecendo nutrientes e favorecendo o crescimento e a resistência das plantas (Seesuea *et al.*, 2024). CDs sintetizados a partir de microalga *Spirulina* foram implementados como biofertilizantes de sementes de lentilha, demonstrando melhorias no crescimento aéreo e das raízes das sementes (Agnol *et al.*, 2021).

Uma outra área que tem sido alvo de pesquisas recentes é a indústria alimentícia, especialmente no desenvolvimento de embalagens para aprimorar as características mecânicas e auxiliar no monitoramento e armazenamento dos produtos (Manzoor *et al.*, 2023).

2.2.4.1 Área alimentícia

Na área alimentícia, um dos principais desafios é a garantia contínua da qualidade dos produtos e uma das ferramentas básicas para preservação dos alimentos são as embalagens alimentícias (Zhao *et al.*, 2023). As embalagens tradicionais, compostas majoritariamente por polímeros petroquímicos, desempenham bem sua função primária de barreira física; entretanto, não agregam funcionalidade adicional ao produto, além apresentarem graves impactos ambientais e econômicos (Matthes; Schmid, 2024; Xu *et al.*, 2022).

Uma solução sustentável para esse quesito é a substituição dos polímeros petroquímicos por biodegradáveis, como o PVA (Raghuvanshi *et al.*, 2023). Esse polímero hidrofílico é amplamente utilizado em formulações de filmes poliméricos devido a sua biocompatibilidade, transparência, facilidade de preparação, resistência mecânica e capacidade de barreira ao oxigênio (Cheng *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2022b). Apesar das suas limitações, como alta solubilidade em água, baixa estabilidade térmica e atividade biológica reduzida, essas propriedades podem ser

melhoradas por meio da aditivação com nanomateriais, como os CDs (Cheng *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2022b).

A incorporação dos CDs em matriz polimérica PVA tem demonstrado grande potencial para superar as limitações do polímero, desenvolvendo filmes compósitos multifuncionais. Isso é devido a estrutura dos nanomateriais, que contém grupos de ligações de hidrogênio que facilitam a interação com o PVA, gerando maior estabilidade mecânica à matriz (Zhao *et al.*, 2022b). Além de aprimorar as características mecânicas da embalagem, modificando tanto a resistência a tração quanto a flexibilidade do filme, os CDs podem agregar funcionalidades ativas, como potencial antioxidante e antimicrobiano, e inteligentes, como a capacidade de monitorar a qualidade dos alimentos via variação de pH (Deepika; Kumar; Gaikwad, 2023; Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023).

Por exemplo, Alaş *et al.* (2022) desenvolveram filmes compósitos fotoluminescentes transparentes a base de PVA e CDs evidenciando melhorias na estabilidade térmica e bloqueio da luz UV. De forma semelhante, CDs impregnados em matriz polimérica demonstraram, além de aumento na estabilidade térmica, uma mudança significativa nas propriedades mecânicas, formando um filme transparente fino e flexível, com espessura maior e com melhores valores de resistência à tração e alongamento à ruptura (Zhao *et al.*, 2022b).

Embora diversas pesquisas evidenciem melhorias significativas nas propriedades mecânicas e térmicas do PVA aditivado com CDs, seu potencial vai além da barreira física tradicional. Ele se estende também à sua capacidade funcional, o que é uma característica extremamente relevante para o desenvolvimento de tecnologias na área de embalagens ativas e inteligentes. Essas tecnologias têm como objetivo prolongar a vida útil dos produtos, reduzir o desperdício e atender aos requisitos ambientais atuais (Raghuvanshi *et al.*, 2023).

As embalagens ativas têm a finalidade de preservar e prolongar o prazo de validade dos alimentos (Matthes; Schmid, 2024; Raghuvanshi *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2023). A interação química, física ou biológica entre a embalagem e o alimento pode retardar os processos de degradação e melhorar as propriedades sensoriais dos

produtos, por exemplo, reduzindo a taxa de oxidação dos alimentos (função antioxidante) e impedindo o crescimento microbiano (função antimicrobiana) (Deepika; Kumar; Gaikwad, 2023).

Nesse sentido, há um crescente potencial na utilização dos CDs em diferentes matrizes poliméricas para embalagens ativas. CDs derivados de cogumelo *Enoki* foram incorporados em filmes de gelatina/carragena, resultando em uma melhora significativa na capacidade antioxidante dos filmes frente aos radicais livres 2,2-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico (ABTS) e 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) (Roy; Ezati; Rhim, 2021). Nessa mesma direção, Fu *et al.* (2022) exploraram a aditivação dos CDs em matriz polimérica de gelatina/quitosana, observando um aprimoramento tanto nas propriedades antioxidantes quanto na capacidade antimicrobiana frente as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Complementarmente, Zhao *et al.* (2022) avaliaram o potencial antioxidante e antimicrobiano de filmes de PVA com CDs produzidos a partir do resíduo de banana, evidenciando que os filmes estenderam significativamente a vida de prateleira dos produtos.

Esses estudos comprovam a eficácia dos filmes ativos na proteção contra a degradação oxidativa e na extensão da vida útil dos produtos, assegurando a segurança e a qualidade dos alimentos durante todo o armazenamento e transporte (Roy; Ezati; Rhim, 2021). As embalagens inteligentes, por sua vez, monitoram e comunicam as mudanças do produto e do meio, oferecendo indicadores visuais ou fluorescentes para as alterações no frescor, temperatura e pH (Matthes; Schmid, 2024; Raghuvanshi *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2023).

Atualmente, os sensores baseados em fotoluminescência são os mais comuns, devido à sua eficiência no monitoramento das alterações em comparação aos indicadores colorimétricos (Xu *et al.*, 2022). Além disso, os sensores colorimétricos frequentemente utilizam corantes cromogênicos, que, em sua maioria, são tóxicos e podem ter efeitos adversos à saúde humana (Matthes; Schmid, 2024).

Embalagens inteligentes fluorescentes são aquelas que detectam alterações no pH para identificar a deterioração do produto. Quando os alimentos começam a

sofrer por processos de oxidação, enzimáticos ou microbianos, há a liberação de compostos ácidos e voláteis, como aminas e amônia, que causam alterações no pH (Matthes; Schmid, 2024; Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2023). Essas alterações no pH podem mudar a intensidade de fluorescência, indicando de forma rápida a decomposição do alimento (Oladzadabbasabadi *et al.*, 2023).

Nesse contexto, os CDs, reconhecidos pelas suas propriedades ópticas, como a alta fluorescência e a sensibilidade ao pH, tornam-se ideais para aplicações em embalagens inteligentes (Koshy *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2020).

Estudo realizado por Cheng *et al.* (2023) verificou que filmes poliméricos de PVA aditivados com CDs e nanofibras de celulose apresentaram mudanças de fluorescência em resposta ao pH do meio, diretamente relacionado com a deterioração do produto, indicando de forma visual a qualidade do alimento ao longo do tempo de armazenamento. De forma semelhante, Khan; Ezati; Rhim, (2024) também observaram mudanças de emissão de fluorescência em resposta as variações de pH do ambiente, mudando a coloração do papel filtro de amarelo a castanho escuro.

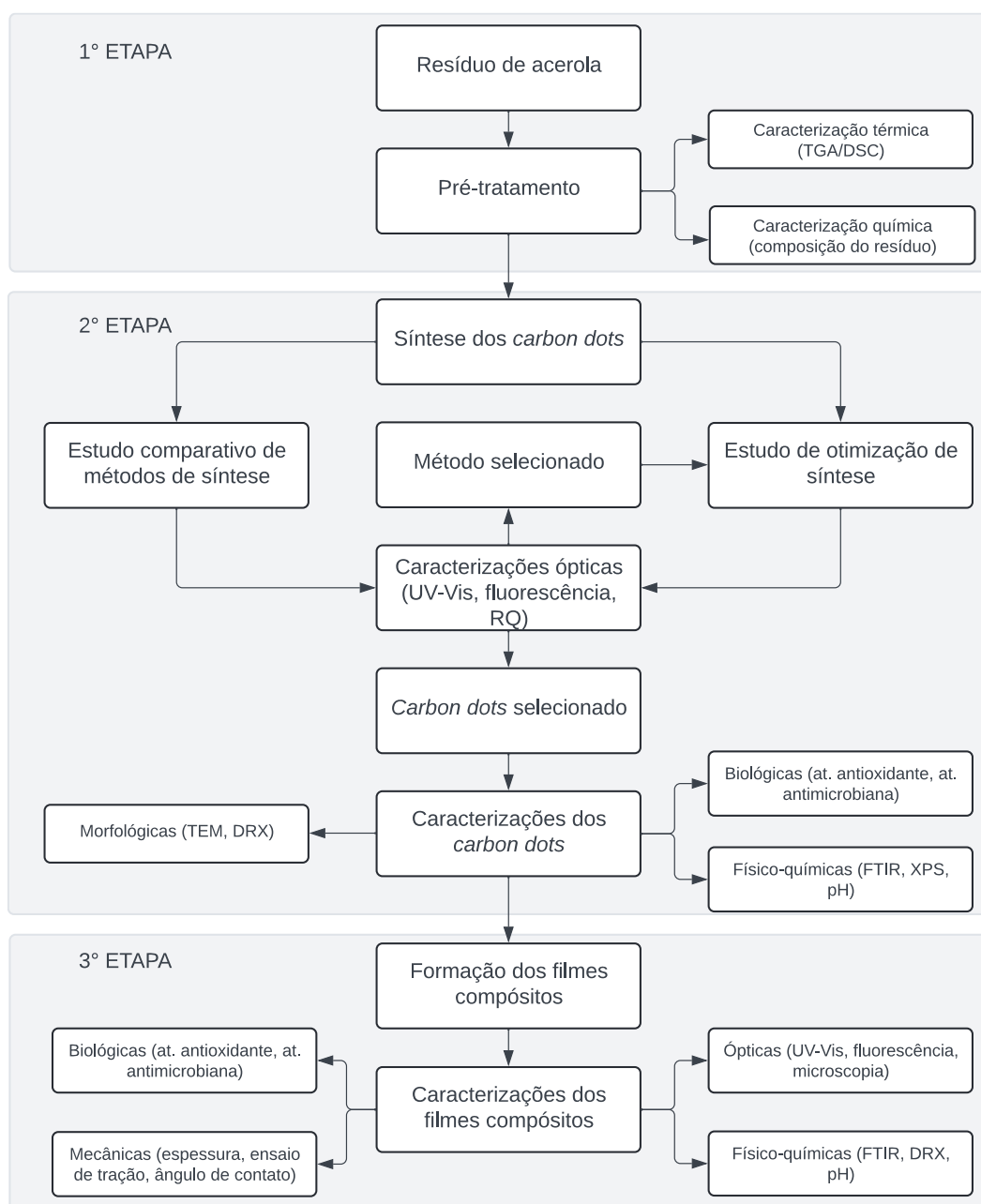
Assim, nota-se que os CDs podem ser aplicados em filmes compósitos como excelentes indicadores de frescor dos alimentos, sendo uma ferramenta versátil para monitorar a qualidade e manter a segurança alimentar.

Nesse contexto, esse estudo busca investigar o potencial dos CDs derivados do resíduo de acerola (CDs-RA) em filmes compósitos biodegradáveis de PVA. A proposta visa compreender as propriedades dos CDs-RA, identificar as condições ideais de síntese e desenvolver embalagens alimentícias mais funcionais e sustentáveis, contribuindo de forma significativa com o avanço tecnológico nessa área.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa. A metodologia experimental empregada no trabalho foi organizada em três etapas principais, conforme demonstrado no fluxograma da Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma das etapas empregadas para a metodologia experimental



Fonte: elaborado pela autora em Lucid.app (2025)

A primeira etapa concentra-se na avaliação da matéria-prima, visando compreender a composição do resíduo de acerola e sua decomposição térmica. A segunda etapa aborda a síntese dos CDs-RA, englobando um estudo comparativo, otimização e caracterizações físico-químicas, morfológicas e biológicas. Por fim, a terceira etapa consiste no desenvolvimento e caracterização dos filmes compósitos mediante a incorporação dos CDs-RA em matriz polimérica de PVA.

Todos os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As caracterizações físico-químicas, morfológicas e biológicas foram realizadas em laboratórios parceiros.

3.1 MATERIAIS

O bagaço de acerola seco (*Malpighia emarginata* DC.), constituído por sementes e cascas, foi gentilmente fornecido por uma indústria processadora de acerola verde localizada no município de Ubajara (CE) colhida na safra de 2022.

As soluções tampão salinas utilizadas para investigar o comportamento dos CDs diante de variações de pH, compreendiam: pH 2 e pH 3 (ácido cítrico/fosfato dissódico); pH 4 (biftalato de potássio/hidróxido de sódio); pH 5 (ácido cítrico/fosfato dissódico); pH 6; pH 7 (fosfato dissódico/fosfato de potássio monobásico); pH 8; pH 9 (ácido bórico/cloreto de potássio); pH 10 (ácido bórico/cloreto de potássio) e pH 11 (fosfato dissódico/hidróxido de sódio). O hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido clorídrico (HCl) também adquiridos da marca Neon.

O poli (vinil álcool) (PVA) usado na fabricação do filme foi adquirido da marca Neon e o glicerol da marca Biotec. O sulfato de quinina (SQ) utilizado como referencial para o RQ foi obtido da marca Dinâmica e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) da marca Synth.

Os radicais livres 2,2-azinobis-3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico (ABTS) e 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) foram utilizados para avaliar a atividade

antioxidante dos CDs e dos filmes, sendo a solução de 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2- ácido carboxílico (Trolox) empregada como padrão de referência.

As cepas bacterianas padrão, gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922), foram utilizadas para os ensaios de atividade antimicrobiana.

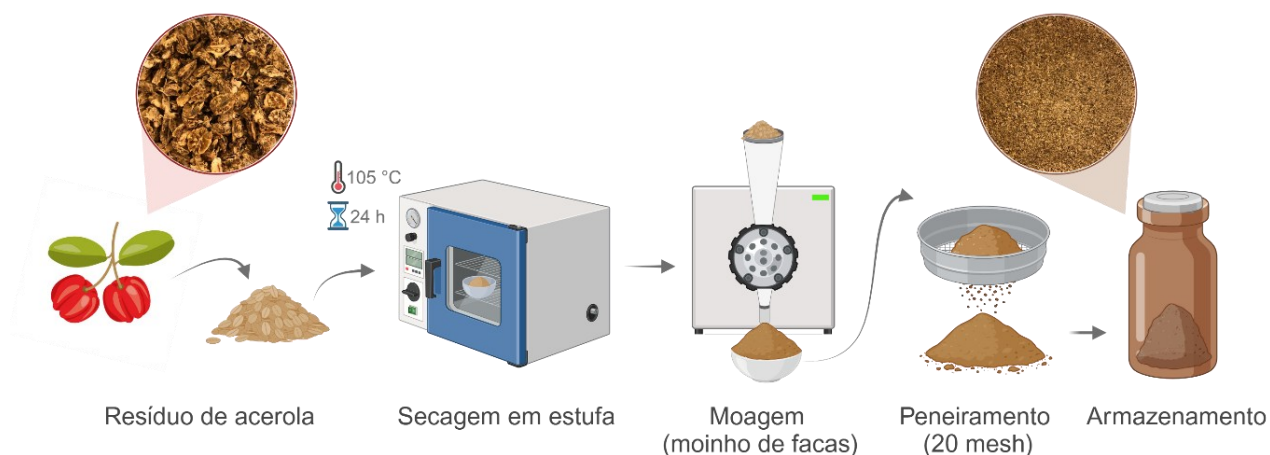
Em todos os procedimentos, foi utilizado água ultrapura Milli-Q®, e todos os reagentes, de grau analítico, foram usados conforme recebidos, sem procedimentos adicionais.

3.2 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO DE ACEROLA

Previamente à síntese dos CDs, o resíduo de acerola (RA) passou por um processo de pré-tratamento, seguindo metodologia de Santos *et al.* (2022) com algumas modificações. Inicialmente, o RA foi submetido à secagem em estufa (marca Marconi, modelo MA033/11300) a 105 °C por 24 h visando remover a umidade residual decorrente do transporte e armazenamento das amostras. Em seguida, o RA foi triturado em moinho de facas (marca DeLeo, modelo Willey). com abertura de 1,5 mm a 2 mm, e peneirado com emprego de uma peneira de aço inox de 20 mesh (marca A Bronzinox, padrão ISSO 3310/1).

O objetivo desse pré-tratamento foi a obtenção de amostras com estabilidade e tamanho uniforme, facilitando sua interação posterior com o solvente durante as reações. O resíduo resultante foi armazenado em frasco hermético à temperatura ambiente até o momento das análises e sínteses. A Figura 10 ilustra essa etapa inicial do trabalho.

Figura 10 – Ilustração das etapas de preparo do resíduo de acerola



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2025)

3.2.1 Composição química

Para determinar a concentração de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, proteínas e cinzas caracterizações químicas foram realizadas conforme os protocolos do *National Renewable Energy Laboratory* (NREL-EUA), empregados também por Alves (2021). Todas as análises referentes à composição do resíduo de acerola foram conduzidas no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC-UFSC).

3.2.2 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

Para avaliar o comportamento térmico do resíduo, foram conduzidas análises de termogravimetria (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram conduzidas, uma vez que são essenciais para obter informações úteis de otimização de parâmetros, cinética e mecanismos de decomposição térmica das biomassas (Gogoi *et al.*, 2018). Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP-UFSC), utilizando o analisador térmico da marca Netzsch (modelo STA 449 F3 Jupiter).

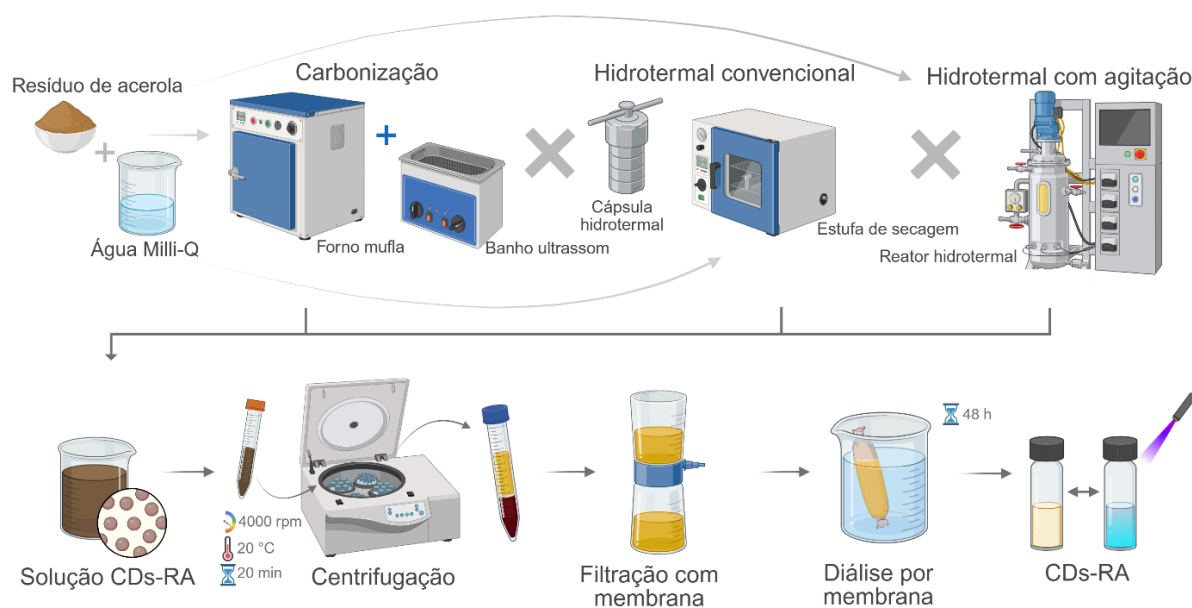
Para ambos os ensaios, foram pesados aproximadamente 10 mg do resíduo foi pesado em cadinho de alumina e aquecido de 30 °C a 1000 °C, com taxa de 10

°C/min, em ar sintético a um fluxo de 60 mL/min. Os resultados permitiram verificar o perfil de decomposição térmica do resíduo de acerola, auxiliando no estabelecimento das condições de temperatura de síntese, bem como na identificação das condições em que o material mantém sua composição estável.

3.3 SÍNTESE DOS CARBON DOTS

Para o processo de síntese dos CDs, dois estudos com propósitos distintos foram realizados, conforme ilustrado na Figura 11. O primeiro visou identificar o melhor método de síntese, enquanto o segundo buscou otimizar os parâmetros tempo (h), temperatura (°C) e proporção de massa de resíduo por volume de solvente (g/mL). Ambos os estudos tiveram como foco a maximização da intensidade de fluorescência.

Figura 11 – Ilustração das etapas de síntese dos CDs-RA



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2025)

3.3.1 Estudo comparativo de métodos de síntese

O propósito principal do estudo foi comparar diferentes rotas de síntese, selecionando a que resultasse na melhor intensidade de fluorescência. Para isso, fixou-se, durante as sínteses, o tempo em 3 h, a temperatura em 200 °C e a proporção

de massa do RA por volume de água ultrapura em 1:50 (g/mL), variando-se apenas os métodos. Os métodos por carbonização (CB), hidrotermal convencional (HC) e hidrotermal com agitação (HA) foram comparados de acordo com a Tabela 2. Todos os parâmetros foram estabelecidos com base na literatura e nos resultados obtidos de TGA/DSC para o RA (Chunduri *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2015)

Tabela 2 – Estudo comparativo de métodos de sínteses

Identificação	Método	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Massa (g)	Volume (mL)	Proporção (m/V)
CB	Carbonização	200	3	1,0	50	1:50
HC	Hidrotermal convencional	200	3	0,8	40	1:50
HA	Hidrotermal com agitação	200	3	4,0	200	1:50

Fonte: elaborado pela autora (2025)

Para a síntese por CB, seguiu-se a abordagem de Tan *et al.* (2014) com algumas modificações, onde 5 g do RA foi carbonizado em uma mufla (marca Quimis, modelo Q318M24) a 200 °C por 3 h, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após o período de aquecimento, o resíduo carbonizado foi resfriado em um dessecador até atingir a temperatura de 25 °C. Em seguida, 1 g do resíduo carbonizado foi misturado com 50 mL de água ultrapura e homogeneizado em um banho de ultrassom (marca Unique, modelo USC-1400) por 2 h.

Para a síntese pelo método HC, conforme descrito por Chunduri *et al.* (2016), 0,8 g do RA foram adicionados a uma cápsula de aço inox, revestida internamente com Teflon, contendo 40 mL de água ultrapura. A cápsula foi acondicionada no interior de uma estufa de secagem (marca Marconi, modelo MA033/11300), previamente aquecida à 200 °C, e mantida sob aquecimento durante 3 h.

Na síntese pelo método HA (marca Metalquim, modelo RTA-B-450-CM), 4 g do RA foram dispersos em 200 mL de água ultrapura em um reator hidrotermal em aço inoxidável com controle de temperatura, pressão e agitação. O tempo e temperatura foram mantidos conforme os métodos anteriores. Neste caso houve o controle da temperatura interna de 200 °C e da agitação em 50 rpm.

Transcorrido os tempos de reação, as soluções foram resfriadas, até atingir temperatura de 25 °C, e submetidas às mesmas etapas de separação e purificação. As soluções foram centrifugadas a 4000 rpm por 20 min à 20 °C (marca Anco, modelo CDR1600) e filtradas por membrana de acetato de celulose de 0,22 µm. Os CDs-RA obtidos foram armazenados em ambiente refrigerado a 4 °C até o momento das caracterizações.

3.3.2 Estudo de otimização de síntese

Com base no método de síntese mais eficaz, identificado no estudo comparativo, procedeu-se ao planejamento de otimização via rota HA. O estudo consistiu na obtenção dos melhores parâmetros de síntese utilizando o resíduo de acerola como precursor. Para isso, um planejamento fatorial *Box-Behnken* quadrático foi empregado, que investigou três variáveis em três níveis, com um bloco e três pontos centrais, totalizando 15 experimentos. O modelo contemplou a avaliação dos termos lineares, quadráticos e das interações entre esses termos (linear-linear e linear-quadrático), considerando teste unicaudal com $p < 0,05$. As variáveis independentes analisadas foram a temperatura, o tempo e a proporção de massa/volume, conforme detalhado na Tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento *Box-Behnken* da síntese dos CDs-RA

Fatores	Unidades	Níveis Fatoriais		
		-1	0	+1
Temperatura	°C	150	200	250
Tempo	h	1	3	5
Proporção	m/V	1:10	1:50	1:90

Fonte: elaborado pela autora (2025)

A combinação das variáveis nos 15 experimentos planejados é apresentada na Tabela 4. A variável resposta estabelecida foi o RQ devido à intrínseca relação com a aplicação discutida no decorrer da dissertação. As definições das faixas de temperatura, tempo e proporções foram baseadas nos promissores resultados do estudo comparativo, variando-se os níveis fatoriais a partir dos valores estabelecidos

pela literatura para CDs sintetizados a partir de biomassas, como abordado na Tabela 1 (ver tópico 2.2.1).

Tabela 4 – Combinações experimentais obtidas a partir do planejamento *Box-Behnken*

Identificação (CDs-RA-)	Fatores		
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Proporção (m/v)
HA1	150	1	1:50
HA2	250	1	1:50
HA3	150	5	1:50
HA4	250	5	1:50
HA5	150	3	1:10
HA6	250	3	1:10
HA7	150	3	1:90
HA8	250	3	1:90
HA9	200	1	1:10
HA10	200	5	1:10
HA11	200	1	1:90
HA12	200	5	1:90
HA13	200	3	1:50
HA14	200	3	1:50
HA15	200	3	1:50

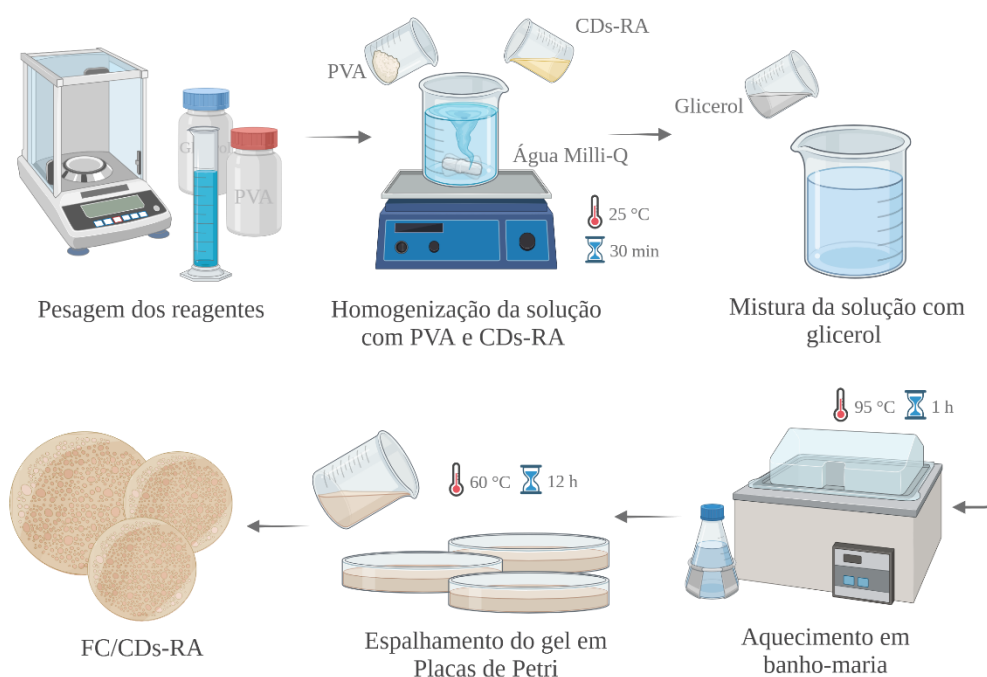
Fonte: elaborado pela autora (2025)

O processo de síntese ocorreu em um reator hidrotermal com agitação, utilizando 200 mL de água. Para estudar o efeito da variação da proporção entre massa de RA e volume de água, diferentes quantidades de RA (2,22 g, 4 g e 20 g) foram testadas, correspondendo às proporções estabelecidas (1:10, 1:50 e 1:90). O conjunto ficou sobre aquecimento a temperaturas de 150 °C, 200 °C e 250 °C com tempos variando de 1 h, 3 h e 5 h. Transcorrido esse tempo, as soluções seguiram as mesmas etapas de separação e purificação citadas no tópico 3.3.1, resultando na obtenção dos CDs-RA. Além disso, neste estudo uma purificação adicional em membrana de diálise de 3,5 kD por 48 h (marca Spectrum, modelo Spectra/Por 3) foi realizada.

3.4 FORMAÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS

A produção dos filmes compósitos (FCs) seguiu a técnica de casting, baseada na metodologia de Zhao *et al.* (2022), com algumas modificações, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Ilustração das etapas de elaboração dos filmes compósitos



Fonte: elaborado pela autora em Biorender.com (2025)

Primeiramente, 1 g de PVA foi misturado com volumes previamente estabelecidos de água ultrapura e homogeneizado em uma chapa de metal (marca Dist) durante 30 min. Após esse período, 1 mL de glicerol (0,2 g/mL) e diferentes volumes dos CDs selecionados foram misturados à solução de PVA, resultando em frações mássicas finais de CDs de 0%, 0,08% e 0,16% em relação à massa de PVA. Em seguida, a mistura foi transferida para um banho maria (marca SP Labor) a 95 °C por 1 h. Por fim, 20 mL do gel formado foi vertido lentamente em placa de vidro de 100 mm × 20 mm e seco em estufa (marca Quimis, modelo Q316M4) a 60 °C por 12 h. Os filmes compósitos sem e com os CDs-RA foram designados como FC (0%), FC/CDs¹ (0,08%) e FC/CDs² (0,16%). As formulações específicas para a produção de cada FC estão dispostas na Tabela 5.

Tabela 5 – Formulações específicas dos FCs

Identificação	PVA (g)	Glicerol (mL)	CDs (mL)	H ₂ O (mL)	Fração mássica (%)
FC	1	1	0	19	0,00
FC/CDs ¹	1	1	5	14	0,08
FC/CDs ²	1	1	10	9	0,16

Fonte: elaborado pela autora (2025)

As frações finais dos CDs nos filmes foram ajustadas com base na literatura, que sugere valores entre 0,1% e 5% para CDs liofilizados (Cheng *et al.*, 2023; Koshy *et al.*, 2021; Roy; Ezati; Rhim, 2021). No entanto, devido ao baixo rendimento mássico e à quantidade limitada de material disponível, optou-se pela incorporação dos CDs em estado líquido nos filmes. Assim, as frações aplicadas foram inferiores às frequentemente utilizadas em outros estudos.

Essas escolhas foram feitas para balancear as condições experimentais com as restrições impostas pela síntese dos CDs, além de evitar etapas adicionais que demandariam alto consumo de energia e tempo.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Este tópico apresenta todas as caracterizações realizadas tanto para os CDs-RA quanto para os FCs, com o objetivo principal de aprofundar o entendimento sobre suas características físicas, químicas, morfológicas, mecânicas e propriedades inovadoras, como atividade antioxidante, atividade antimicrobiana e sensibilidade a variações de pH. Esse conhecimento é fundamental para assegurar a qualidade na produção dos materiais desenvolvidos e para escolher o material mais adequado à aplicação desejada.

3.5.1 Caracterizações ópticas

3.5.1.1 *Espectroscopia de absorção e fluorescência*

Os espectros de absorção, emissão e excitação foram obtidos a partir das análises dos CDs e dos filmes em estado de gel, utilizando microplacas de 96 poços, com fundo reto e transparentes (para ensaio de absorbância) e pretas (para ensaios de fluorescência). As análises pontuais e varreduras foram realizadas com a multileitora Infinite (marca TECAN, modelo M200), localizada no Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia (LAMEB-UFSC), a uma temperatura constante de 25 °C.

As amostras foram devidamente preparadas, com diluições ajustadas de modo a garantir leituras precisas dentro da faixa de detecção do equipamento, minimizando possíveis interferências, como o efeito de filtro interno. Esse efeito acontece em altas concentrações devido a absorção excessiva da luz de excitação e à reabsorção da luz emitida, podendo distorcer as medidas de intensidade (Lakowicz, 2006).

Para a obtenção dos espectros de absorbância, a varredura foi realizada inicialmente no comprimento de onda de $\lambda_{\text{abs}} = 230$ nm até o de $\lambda_{\text{abs}} = 750$ nm (Issa *et al.*, 2020; Carvalho *et al.*, 2019; Sachdev; Gopinath, 2015). A varredura de emissão foi realizada entre os comprimentos de onda de excitação de $\lambda_{\text{exc}} = 320$ a $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm com intervalos de 10 nm (Carvalho *et al.*, 2019; Roy; Ezati; Rhim, 2021; Vibhute; Patil; Pandey-Tiwari, 2025). Todas as análises espectroscópicas foram realizadas em triplicata, visando garantir a reprodutibilidade e confiabilidade dos dados obtidos.

O principal objetivo das análises foi compreender melhor o comportamento óptico dos CDs-RA, avaliando as bandas de absorção e o comprimento de onda de excitação ideal para um desempenho eficaz, além de verificar se esse comportamento se mantinha nos FCs.

3.5.1.2 Avaliação da fluorescência em função do pH

O comportamento dos CDs-RA e dos FCs foi avaliado em diferentes valores de pH, variando de 2 a 11. Uma alíquota de 200 µL da solução de CDs foi diluída em 1,8 mL de soluções tampão com diferentes valores de pH, resultando em uma diluição de 10 vezes. O mesmo procedimento foi realizado para os filmes, em estado de gel.

Todas as soluções foram agitadas e deixadas em repouso por 20 min à temperatura ambiente. Após esse tempo, as leituras de fluorescência foram feitas no comprimento de onda de 360 nm, escolhido por apresentar os melhores resultados de intensidade fluorescente. As mudanças na cor da fluorescência, tanto nas soluções de CDs-RA quanto nos FCs, foram observadas sob luz UV, e as imagens foram registradas por um dispositivo móvel para comparação visual das variações de pH.

3.5.1.3 Rendimento Quântico (RQ)

O cálculo do rendimento quântico permite comparar a intensidade fluorescente dos materiais, sendo usado nesse caso para avaliar a influência dos diferentes parâmetros e métodos de síntese. Para esse estudo, avaliou-se o RQ_R, utilizando como padrão de referência o sulfato de quinina (RQ_{SQ} = 54%) devido à proximidade espectral com os CDs (Bhatt *et al.*, 2018).

Para isso, o sulfato de quinina foi dissolvido em H₂SO₄ 0,1 M (η = 1,33) e os CDs-RA foram diluídos em água ultrapura (η = 1,33). Os dados foram coletados a partir do tratamento dos valores de absorvância (abaixo de 0,1) e das áreas dos espectros de emissão dos materiais registrados em λ_{exc} = 360 nm. O cálculo utilizado está apresentado na Equação (1) com base no trabalho realizado por Liu, Zonglin et al. (2021):

$$RQ_{CDs} = RQ_{SQ} \times \left(\frac{I_{CDs}}{I_{SQ}} \right) \times \left(\frac{A_{SQ}}{A_{CDs}} \right) \times \left(\frac{\eta_{CDs}}{\eta_{SQ}} \right)^2 \times 100\% \quad (1)$$

Onde RQ representa o rendimento quântico; I a integral da intensidade fluorescente; A absorvância no comprimento de onda selecionado; η o índice de refração. Os subscritos CDs e SQ se referem à amostra e o referencial padrão, respectivamente.

3.5.1.4 *Microscopia vertical*

Os filmes produzidos foram observados qualitativamente em campo claro e com filtro azul ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm} - 385 \text{ nm}$) a fim de comprovar que a fluorescência persistia após a secagem completa.

A análise foi conduzida em um microscópio vertical (marca OLYMPUS®, modelo BX41) e as imagens capturadas com uma câmera digital 3.3 mpixel (marca Q-Imaging) no LAMEB-UFSC.

3.5.2 Caracterizações morfológicas

3.5.2.1 *Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)*

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) fornece informações sobre as características morfológicas das nanopartículas, permitindo uma análise rápida do formato e diâmetro aproximado das nanopartículas formadas.

Esta análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina no equipamento TEM operado em uma voltagem de aceleração de 100 kV (marca JEM, modelo 1011). Para verificação das partículas, foram depositados 150 μL da solução de CDs-RA em um *grid* de carbono ao longo de duas semanas, com intervalos de 24 h entre as aplicações, antes da realização da análise. Utilizou-se o software ImageJ para a determinação do diâmetro médio e o histograma com a distribuição do tamanho das partículas foi obtido com auxílio do software OriginPro.

3.5.2.2 *Difração de raio X (DRX)*

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para comprovar a presença do núcleo amorfo nos CDs e verificar as fases presentes nos FCs produzidos. Com o objetivo de facilitar a caracterização, os CDs-RA foram previamente liofilizados e os filmes cortados em formato circular com diâmetro de 4 cm.

A análise foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX- UFSC) utilizando o difratômetro X'Pert Pro (marca PaNalytical) com um detector *X'Celerator*, com varredura em 2θ no intervalo de 5° a 85° .

3.5.3 Caracterizações físico-químicas

3.5.3.1 *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é essencial para caracterizar os compostos orgânicos presentes nos materiais. Permite a identificação dos grupos funcionais e, no caso dos filmes, possibilita a verificação da funcionalização e da impregnação das nanopartículas.

Os espectros foram coletados no intervalo de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} utilizando o espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Para a análise dos CDs-RA foram confeccionadas pastilhas de 10 mm de diâmetro por meio da diluição dos CDs liofilizados em KBr. Para os filmes não houve preparação especial, sendo cortados apenas em tamanhos de $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$.

3.5.3.2 *Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)*

A técnica de XPS permite estudar e analisar as superfícies, identificando qualitativamente os elementos químicos bem como suas respectivas concentrações

presentes na amostra. Com o propósito de identificar a quantidade de C, N e O presentes nos CDs, as nanopartículas foram liofilizadas e analisadas no espectrômetro (marca Thermo Scientific, modelo K-Alpha) com uma fonte de ionização Al K α (hv = 1486,6 eV), uma energia de 200 eV para o ensaio de *survey* e 20 eV para os ensaios de *scan*. As análises foram realizadas no Laboratório de Plasma, Filmes e Superfícies (LabPlasma) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

3.5.3.3 *Potencial Zeta*

O potencial zeta avalia a estabilidade coloidal dos CDs por meio da identificação de sua carga superficial. O pH da solução de CDs para avaliação do potencial zeta em diferentes pHs foi ajustado em um pHmetro (marca Bel, modelo PHS3BW) pela adição de HCl ou NaOH (0,1 M). O ensaio foi realizado no equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern a 25 °C no Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos da UFSC (POLIMAT).

3.5.4 Caracterizações biológicas

3.5.4.1 *Atividade antioxidante*

Para quantificar a atividade antioxidante dos CDs-RA, os métodos ABTS e DPPH foram empregados, ambos com medições espectrofotométricas que monitoram a alteração de coloração da solução após a reação com radicais livres (Apak *et al.*, 2007; Shahidi; Ambigaipalan, 2015; Sucupira *et al.*, 2012). A porcentagem de atividade antioxidante (AA%) foi calculada para ambos os métodos pela Equação (2):

$$AA\% = \left[1 - \left(\frac{\text{Absorbância}_{\text{Amostra}}}{\text{Absorbância}_{\text{Referência}}} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

No método de DPPH, 50 μL das soluções de CDs foram misturadas com 250 μL da solução etanólica de DPPH (125 $\mu\text{mol/L}$) em microplaca de 96 poços, deixadas no escuro por 30 min e lidas a $\lambda_{\text{abs}} = 517 \text{ nm}$, de acordo com Brand-Williams *et al.* (1995).

No método ABTS, a solução de ABTS foi ajustada para absorvância de $0,7 \pm 0,05$, e 20 μL das soluções de CDs foi incubada com 280 μL de ABTS por 30 min antes da leitura a $\lambda_{\text{abs}} = 734 \text{ nm}$, conforme Re *et al.* (1999).

Para ambos os métodos, os CDs foram testados em concentrações de 0,1 mg/mL a 1 mg/mL e os resultados foram expressos em AA%. Para validação dos resultados encontrados, uma curva de regressão linear foi calculada e está apresentada no apêndice A. Com essa curva foi possível determinar a concentração mínima necessária para reduzir 50% dos radicais livres (EC_{50}).

Para os filmes, apenas o método de ABTS foi utilizado devido à insolubilidade do material em etanol, solvente exigido no método de DPPH. Para tanto, seguiu-se a metodologia de Zhao *et al.* (2022b) com algumas modificações. Filmes de 100 mg foram dissolvidos em 5 mL de água (20 mg/mL) e os resultados foram expressos em AA% usando a curva padrão de Trolox (500 $\mu\text{mol/L}$) como referência, disponível no apêndice C

As duas técnicas foram realizadas no LATESC-UFSC, em microplaca de 96 poços, com cada amostra medida em oito repetições, visando maior confiabilidade dos resultados. O objetivo foi verificar se os CDs-RA e os filmes produzidos eram capazes de reagir com os radicais livres, agindo contra processos oxidativos.

3.5.4.2 Atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana dos CDs-RA foi avaliada por meio do teste de difusão em meio sólido, utilizando orifícios, contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922). O método seguiu o teste de suscetibilidade a agentes antimicrobianos descrito por Capelezzo (2017). Esta análise foi realizada no Laboratório de Microbiologia de Alimentos da Universidade Comunitária da Região de Chapecó (UNOCHAPECÓ).

Para realização das análises de difusão em meio sólido, ágar *Mueller Hinton* foi vertido nas placas de Petri (90 mm × 15 mm) e solidificado. Os microrganismos foram semeados em superfície e orifícios equidistantes de aproximadamente 9 mm foram feitos no ágar, recebendo 100 µL das soluções de CDs-RA e das formulações de gel dos filmes nas frações mássicas de 0,08% e 0,16%. As placas foram incubadas a 37 °C ± 1 °C na estufa bacteriológica (marca Quimis, modelo Q316m5) por 24 h e, após decorrido esse tempo, o halo de inibição formado foi medido, avaliando o potencial antimicrobiano das amostras. Todas as análises foram realizadas em triplicata, garantindo a confiabilidade dos resultados.

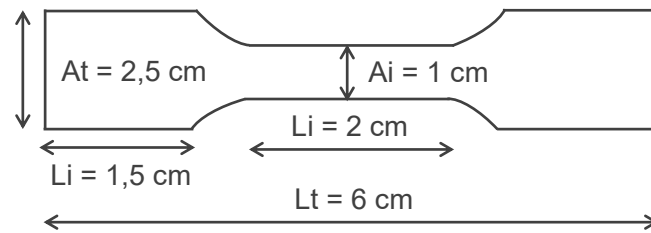
3.5.5 Caracterizações mecânicas

3.5.5.1 *Ensaio de tração*

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas para verificar se a incorporação dos CDs melhora suas características de espessura, resistência à tensão e deformação. A espessura dos filmes foi medida com um micrômetro digital (marca Mitutoyo) disponível no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI-UFSC).

Os valores de resistência máxima à tensão e deformação foram obtidos em um texturômetro (Stable Micro Systems, TA.HD.plus Texture Analyser), conforme a norma ASTM D882-02 para filmes com espessura inferior a 1 mm. Os ensaios foram realizados na Central de Análises do EQA–UFSC. As amostras foram cortadas no formato gravata, padrão para testes de tração em filmes poliméricos, conforme o esquema apresentado na Figura 13, com os seguintes parâmetros de ensaio: carga da célula de 50 kg, separação inicial entre as garras de 20 mm e velocidade de 1,5 mm/s. Os testes foram repetidos cinco vezes para cada amostra, assegurando a reprodutibilidade dos resultados.

Figura 13 – Corpo de prova para ensaio de tração



Fonte: elaborado pela autora (2025)

3.5.5.2 Ângulo de contato

O ângulo de contato dos filmes foi determinado utilizando um goniômetro (marca Ramé-Hart, modelo 250) disponível na Central de Análises do EQA-UFSC. Para isso, 5 μL de água ultrapura foi depositado sobre a superfície do filme. O equipamento realizou 10 leituras e o teste foi repetido 3 vezes. O propósito do ensaio foi fornecer informações sobre a interação do filme com água.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA E PROCESSAMENTO DE DADOS

O tratamento estatístico dos resultados foi realizado com o auxílio do *software* STATISTICA® 13.5, por meio do qual realizou-se a análise de variância (ANOVA) para o planejamento de otimização. Os resultados das caracterizações mecânicas foram submetidos ao teste de *Tukey*, a um nível de significância de 5% de probabilidade ($p < 0,05$), de modo a avaliar a existência de diferenças significativas entre os valores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo desta pesquisa, contemplando desde a caracterização do resíduo de acerola até o desenvolvimento dos filmes compósitos de PVA incorporados com os CDs-RA.

Inicialmente, são exploradas as propriedades químicas e térmicas do resíduo, evidenciando seu potencial como precursor de nanomateriais. Na sequência, são analisados os resultados relacionados à síntese e otimização dos CDs, destacando o melhor método e parâmetros para obtenção das propriedades desejadas. Por fim, são discutidas as características estruturais, físicas e funcionais dos filmes obtidos, permitindo compreender o efeito da incorporação dos CDs no desempenho da matriz polimérica.

4.1 AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE ACEROLA

4.1.1 Composição química

O resíduo de acerola (RA), é considerado pela literatura uma biomassa rica em lignocelulose com potencial para aproveitamento em aplicações de valor agregado. Sua composição química é marcada principalmente pela presença de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (Miskinis; do Nascimento; Colussi, 2023; Poletto *et al.*, 2021; Sabino *et al.*, 2020).

A composição química do resíduo de acerola utilizado neste trabalho está detalhada na Tabela 6, com os valores apresentados em porcentagem de massa seca.

Tabela 6 – Composição química do resíduo de acerola

Composto	Percentual (%)
Celulose	24,55 ± 2,35
Hemicelulose	12,82 ± 0,17
Lignina	27,29 ± 0,71
Extrativos	26,89 ± 1,48
Cinzas	2,01 ± 0,12
Proteína	8,42 ± 0,14

Fonte: elaborado pela autora (2025)

Os valores obtidos da composição química do resíduo assemelham-se dos resultados encontrados na literatura para a acerola. Por exemplo, Conte (2023) relatou que o bagaço de acerola era composto por 22,5% de celulose, 8,8% de hemicelulose, 28% de lignina, 28% de extrativos e 0% de cinzas. Em outro estudo realizado por Mesquita (2018) sobre a composição de diversas frutas fibrosas, observou-se valores similares para a casca e semente de acerola, apresentado 32,07% de celulose, 8,94% de hemicelulose, 22,04% de lignina e 2,73% de cinzas. Por outro lado, Alves (2021), reportou diferenças mais pronunciadas, com valores de 31,2% de celulose, 18,7% de hemicelulose, 23,7% de lignina, 0,9% de cinzas e 30,8% de extrativos, isso em um lote proveniente da mesma indústria, porém processado em 2020.

Essas divergências são esperadas, pois a composição de resíduos agroindustriais pode ser influenciada por diferentes fatores, como localização geográfica, métodos de cultivo, variações climáticas, estado de maturação e até mesmo técnicas de caracterização (Borges *et al.*, 2021; Poletto *et al.*, 2021; Silva; Duarte; Barrozo, 2016).

Ao comparar o RA com outros resíduos lignocelulósicos, como o caso do bagaço de cana de açúcar, casca de arroz e palha de trigo, há uma diferença superior nos percentuais. Valores encontrados por Parveen *et al.* (2023) em estudo de produção de CDs a partir do bagaço de cana-de-açúcar, mostraram que o resíduo apresentou valores variando de 47% – 52% para celulose, 25% – 28% de hemicelulose e 20% – 21% de lignina. Em um estudo envolvendo a determinação da

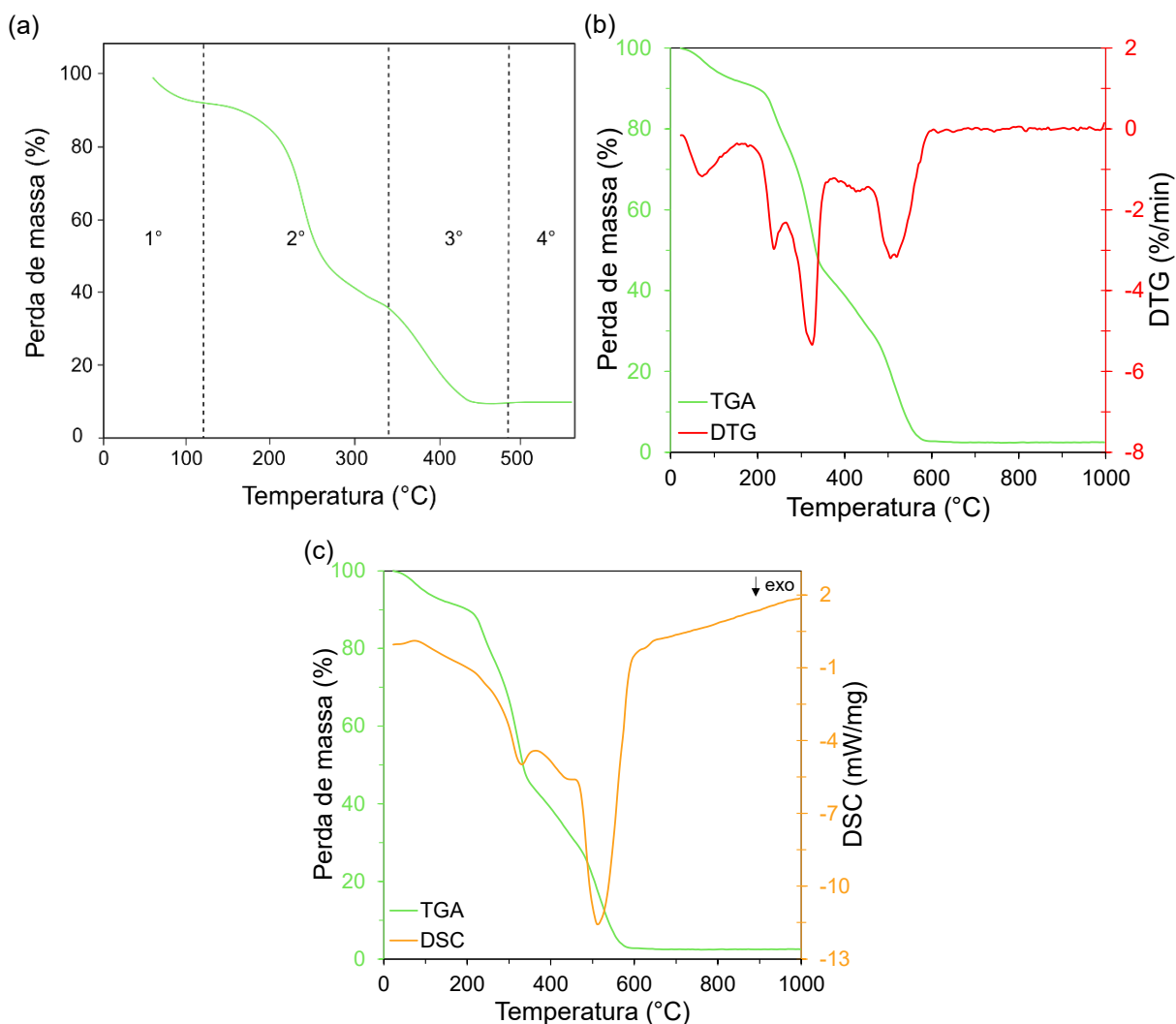
composição química de diferentes resíduos lignocelulósicos, Vassilev *et al.* (2012) obtiveram valores semelhantes para a casca de arroz e a palha de trigo, sendo aproximadamente de 43,8% de celulose, 31,6% de hemicelulose e 24,6% de lignina para a casca de arroz e 44,5% de celulose, 33,2% de hemicelulose e 22,3% de lignina para a palha de trigo.

Esses dados indicam que o RA utilizado neste estudo apresenta teores de celulose inferiores aos de outras biomassas lignocelulósicas e aos valores reportados para a mesma fruta. Por outro lado, apresenta concentrações mais altas de lignina e hemicelulose. Essa característica impacta diretamente os parâmetros de tempo e temperatura utilizados na síntese dos CDs, tornando necessário um entendimento mais aprofundado do perfil de degradação do material.

4.1.2 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

Os CDs apresentam parâmetros ideais que variam de acordo com os precursores lignocelulósicos utilizados (Monje *et al.*, 2021). Resíduos agroindustriais, por sua vez, demonstram geralmente um padrão típico de decomposição térmica em nitrogênio, apresentando na curva termogravimétrica (TGA) três estágios que caracterizam seu perfil, conforme amplamente reportado na literatura (Chen; Kuo, 2010; Gogoi *et al.*, 2018; Mishra; Mohanty, 2018; Monje *et al.*, 2021). No entanto, alguns estudos relatam a presença de quatro estágios distintos, mesmo sob atmosfera inerte (de Carvalho *et al.*, 2021; Postawa *et al.*, 2022; Salema; Ting; Shang, 2019), conforme representação exposta na Figura 14 (a).

Figura 14 – Análises termogravimétricas e calorimétricas: (a) curva de TGA; (b) TGA e DTG do RA; e (c) TGA e DSC do RA



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Conforme evidenciado pela Figura 14 (a), o primeiro estágio, a temperaturas abaixo de 120 °C, corresponde à perda de umidade e compostos voláteis do material, resultando em uma perda de massa inferior a 10%. O segundo estágio, que ocorre entre 120 °C e 340 °C, apresenta uma perda considerável de massa, indicando a decomposição térmica dos componentes mais frágeis, como hemicelulose e celulose. O terceiro estágio, entre 340 °C e 480 °C, com menor perda de massa, marca o início da degradação da lignina e do carbono fixo. O último estágio, com temperaturas acima de 480 °C, caracteriza a diminuição gradual na taxa de reação, culminando na estabilização e carbonização de toda a matéria orgânica (Postawa *et al.*, 2022). Esses intervalos de degradação térmica são consistentes com a literatura, que reporta faixas

entre 180 °C a 340 °C para hemicelulose, 230 °C a 450 °C para celulose e acima de 350 °C para lignina, sendo esta última mais resistente à degradação térmica devido à sua maior estabilidade, podendo estender sua decomposição a temperaturas acima de 500 °C (Mishra; Mohanty, 2018; Silva *et al.*, 2022).

Essas variações no número de estágios e nas temperaturas de decomposição são atribuídas às diferenças na composição química das biomassas, que possuem percentuais distintos de polissacarídeos, além das condições específicas empregadas na análise. Neste estudo, devido à maior proximidade com as condições reais das sínteses dos CDs, optou-se por realizar a análise em atmosfera de ar, em vez de nitrogênio.

Os resultados obtidos revelam quatro principais etapas de degradação térmica, conforme pode ser observado na Figura 14 (b) pela curva da TGA e a respectiva derivada da análise termogravimétrica (DTG) para o RA. A primeira etapa, entre 55 °C e 200 °C, atinge uma temperatura máxima de degradação em 73,56 °C, relacionada à eliminação de umidade residual e componentes voláteis presentes na amostra. Entre 210 °C e 260 °C há uma segunda etapa com temperatura máxima em 236,68 °C, possivelmente relacionada à degradação da hemicelulose. Em seguida, em 325,84 °C, ocorre o terceiro pico, que pode ser associado à decomposição da celulose. Por fim, inicia-se a quarta etapa, após 380 °C, relativa à degradação da lignina, com uma temperatura máxima de decomposição em 513,36 °C, estabilizando-se próximo de 580 °C.

Silva *et al.* (2020) relataram resultados semelhantes ao avaliar o RA, encontrando picos em torno de 230 °C e 330 °C, sugerindo a degradação da hemicelulose e celulose, respectivamente. Além disso, observaram uma zona de degradação progressiva a partir de 350 °C, atribuída à lignina. Enquanto Sabino *et al.* (2020), avaliando o mesmo resíduo, observaram faixas de degradação dos polissacarídeos entre 210 °C e 420 °C, com estabilização térmica em aproximadamente 730 °C.

A Figura 14 (c) apresenta a curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC), indicando o fluxo de calor do material em função da temperatura. Conforme

pode-se observar, o primeiro evento endotérmico se manifestou em temperaturas inferiores a 100 °C, indicando a vaporização da água. Ademais, na faixa de 120 °C a 580 °C nota-se vários eventos que coincidem com os identificados na curva de TGA/DTG, refletindo na degradação progressiva dos compostos lignocelulósicos. Portanto, com a análise de DSC pode-se verificar um padrão no qual a degradação total do resíduo ocorre predominantemente em fases exotérmicas.

Assim, com a análise de TGA/DSC estabeleceu-se a temperatura de 200 °C para as seguintes sínteses, pois nessa condição evita-se a degradação total dos polissacarídeos. Esses resultados abrangem informações valiosas para a escolha e otimização dos parâmetros experimentais, destacando o potencial do RA em processos envolvendo altas temperaturas, como na síntese dos CDs.

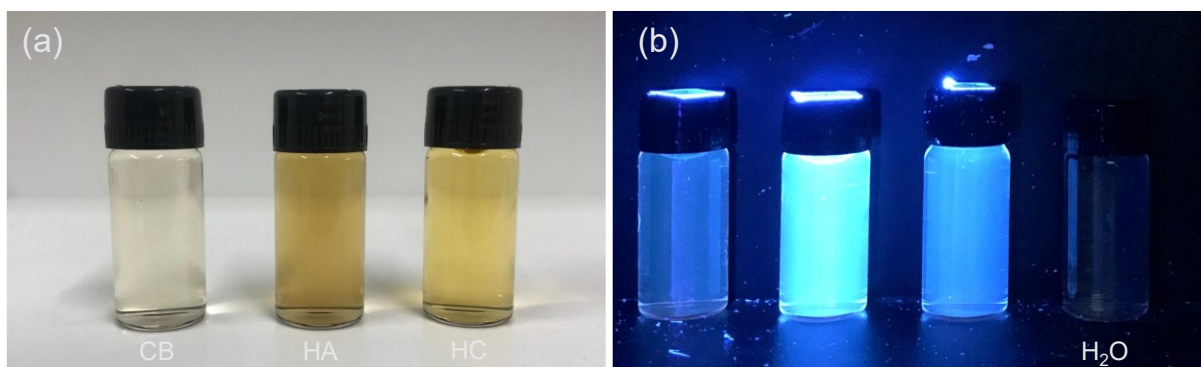
4.2 *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CARBON DOTS*

4.2.1 **Estudo comparativo de métodos de síntese**

Com base no melhor entendimento das características químicas e térmicas do RA, deu-se continuidade ao estudo comparativo dos métodos de carbonização (CB), hidrotermal convencional (HC) e hidrotermal com agitação (HA).

Após a síntese, os CDs obtidos exibiram coloração acastanhada sob luz visível e fluorescência azulada sob luz UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm), com variações de tons entre os métodos, como ilustrado na Figura 15. Neste estudo, as soluções não passaram pelo processo de purificação por diálise, uma vez que nesta etapa objetivou-se só avaliar preliminarmente os diferentes métodos empregados.

Figura 15 – Imagem dos CDs-RA obtidos por diferentes rotas de síntese sob: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$, diluição de 50 vezes)



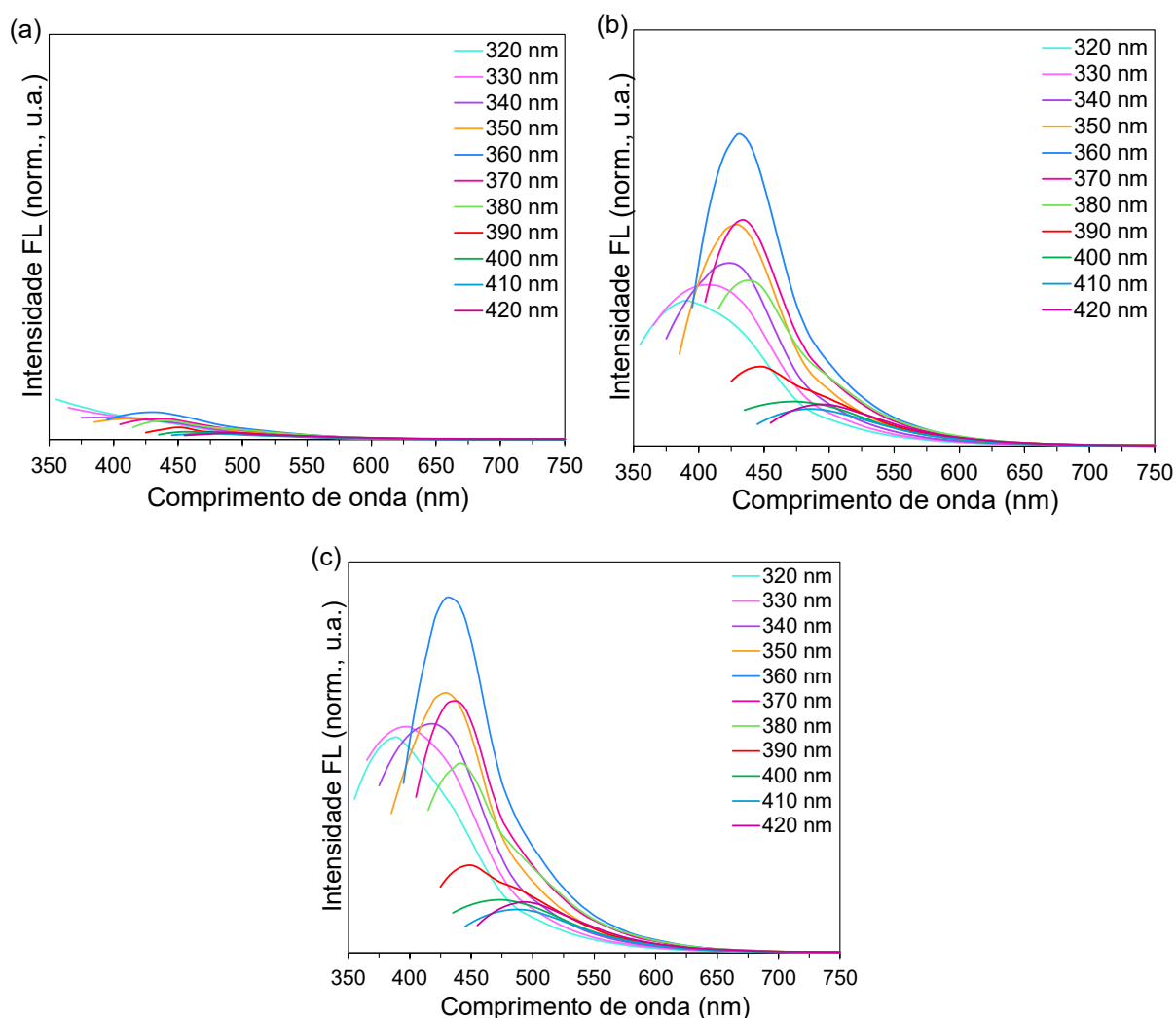
Fonte: elaborado pela autora (2025)

Diferenças marcantes nas colorações e intensidades fluorescentes dos CDs foram observadas. O método HA destacou-se, apresentando coloração acastanhada mais intensa e melhor fluorescência, enquanto o método CB exibiu a coloração e intensidade mais fracas. Esse resultado pode ser atribuído à condição em que o sistema permanece aberto ao ambiente, permitindo a evaporação e perda dos compostos voláteis para o meio externo, o que prejudica a carbonização e a formação eficiente dos CDs (Ng; Lim; Leo, 2021b). Por outro lado, os métodos HA e HC, realizados em sistemas fechados, mostraram colorações e intensidades mais acentuadas, possivelmente devido às altas pressões autógenas alcançadas, que contribuíram para a retenção dos vapores e beneficiaram a formação dos CDs (Bressi *et al.*, 2023). Ao mesmo tempo, o método HA se mostrou mais adequado por conta da agitação constante do sistema, permitindo maior homogeneização e interação entre o precursor e o solvente.

Para validar as observações qualitativas, foram realizadas análises das propriedades ópticas. Dessa forma, com foco na melhor sensibilidade analítica, é fundamental escolher o comprimento de onda que maximize esse sinal fluorescente.

A Figura 16 apresenta a varredura de emissão normalizada em diferentes comprimentos de excitação ($\lambda_{exc} = 320\text{ nm}$ a 420 nm), com as soluções diluídas em 50 vezes.

Figura 16 – Espectros de emissão normalizados nos comprimentos de onda de 320 nm a 420 nm: (a) CDs-RA-CB; (b) CDs-RA-HC e (c) CDs-RA-HA



Fonte: elaborado pela autora (2025)

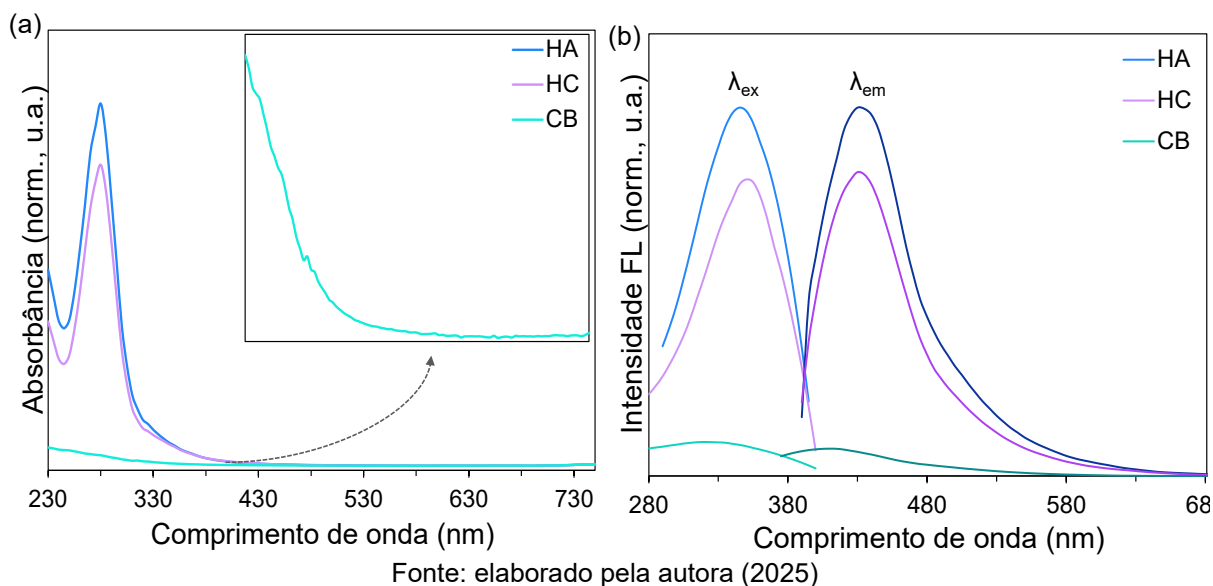
Os espectros de emissão demonstram intensidade fluorescente dependente do comprimento de onda de excitação, sendo maximizada em $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm. Tal comportamento é amplamente evidenciado nos trabalhos envolvendo biomassas como precursores para a síntese dos CDs, onde os grupos funcionais presentes influenciam diretamente na fluorescência observada (Deng *et al.*, 2023). Por exemplo, CDs produzidos a partir de lã de ovelha apresentaram o mesmo comportamento de emissão dependente da excitação, com um aumento progressivo na intensidade conforme o λ_{exc} aumenta, até atingir seu valor máximo, seguido de uma diminuição gradual para valores maiores de λ_{exc} (Shi *et al.*, 2016). De forma semelhante, CDs

derivados de folhas de *Piper betle*, mostraram uma diminuição da intensidade à medida que o λ_{exc} aumentava (Salha *et al.*, 2023).

Além disso, verifica-se na Figura 16 (c) que o método HA apresentou maiores intensidades fluorescentes em comparação às demais rotas, corroborando o brilho superior visualizado anteriormente.

Ademais, as nanopartículas sob a excitação máxima de 360 nm apresentaram bandas de emissão características dependentes do método de síntese, conforme representado na Figura 17 (b) pelos espectros de excitação (curvas azuis) e de emissão (curvas violetas).

Figura 17 – Espectros dos CDs-RA-CB, CDs-RA-HC e CDs-RA-HA: (a) absorvância; (b) excitação ($\lambda_{em} = 435$ nm) e emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos CDs-RA-CB, CDs-RA-HC e CDs-RA-HA



Para os CDs-RA-HA e HC, a intensidade está centrada próxima ao comprimento de onda de emissão de 435 nm, enquanto nos CDs-RA-CB a emissão está em $\lambda_{em} \approx 415$ nm. Essa diferença pode estar relacionada à menor presença de grupos funcionais que alteram as transições ópticas dos CDs formados.

Ainda na Figura 17 (a) é possível observar os espectros de absorção UV-Vis dos CDs obtidos por diferentes rotas. Todas as amostras apresentaram duas bandas

características, em intensidades variadas, nos comprimentos de onda de absorção (λ_{abs}) de 280 nm e 320 nm. A banda de maior energia, $\lambda_{\text{abs}} = 280$ nm, é atribuída as ligações C = C de transições eletrônicas $\pi-\pi^*$, enquanto a banda mais suave, em $\lambda_{\text{abs}} = 320$ nm, é característica das ligações C = O de transições eletrônicas $n-\pi^*$. Para os CDs-RA-CB, a absorbância é reduzida em relação aos demais, comprovando a menor eficiência do método em formar estruturas fluorescentes.

Esses resultados estão de acordo com os identificados na literatura de CDs sintetizados a partir de fontes naturais, apresentando tais bandas pela presença dos compostos aromáticos e carbonílicos (Chunduri *et al.*, 2016; Ye *et al.*, 2017). Por exemplo, picos em λ_{abs} de 280 nm e na faixa de 320 nm a 360 nm foram relatados para CDs derivados do resíduo de brócolis via síntese hidrotermal a 180 °C por 8 h (Deng *et al.*, 2023). De forma semelhante, Seesuea *et al.* (2024), ao produzirem CDs a partir de esterco de elefante, evidenciaram λ_{abs} de 274 nm e 327 nm. No mesmo sentido, Sachdev e Gopinath (2015) reportaram dois picos em 273 nm e 320 nm para CDs obtidos a partir de folhas de coentro em síntese a 240 °C por 4 h.

Com base nos comprimentos de onda característicos dos CDs-RA, o RQ foi calculado para cada método, conforme detalhado na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de RQ dos CDs-RA via diferentes rotas de síntese

Método	Fatores			RQ (%)
	T (°C)	t (h)	Proporção (m/V)	
CB	200	3	1:50	7,79
HA	200	3	1:50	21,80
HC	200	3	1:50	18,11

Fonte: elaborado pela autora (2025)

A Tabela 7 consolida os resultados discutidos, mostrando que o método com maior RQ foi o HA (21,8%), seguido pelo HC (18,11%) e CB (7,79%). Um maior valor de RQ indica maior eficiência de emissão de fluorescência, ou seja, uma proporção mais elevada de fótons emitidos em relação aos absorvidos, o que é favorável em aplicações ópticas. O melhor desempenho do HA é atribuído as favoráveis condições

de síntese, como sistema fechado, pressão autógena e agitação constante. Apesar do HC também ocorrer em ambiente fechado, os resultados obtidos foram inferiores, podendo estar relacionado à ausência de agitação do meio, enquanto na CB a evaporação dos compostos reduziu consideravelmente o rendimento quântico.

Os valores obtidos consolidam com os da literatura, como no estudo realizado por Xue *et al.* (2016), que reportou um RQ de 9,91% para os CDs obtidos via CB de cascas de amendoim a 250 °C e 2 h de aquecimento. Por outro lado, CDs produzidos a partir de cebolinha (*Allium fistulosum*) por HC a 220 °C e 3 h apresentaram RQ de 10,48% (Wei *et al.*, 2019). Enquanto, CDs sintetizados a partir de casca de arroz via HA a 220 °C e 4 h obtiveram RQ de 14,08% (Rocha *et al.*, 2025).

Com base nas observações qualitativas e quantitativas, foi possível observar diferenças ópticas relevantes entre os distintos processos de síntese, sendo o método HA selecionado para as etapas subsequentes de otimização, caracterização e aplicação dos CDs.

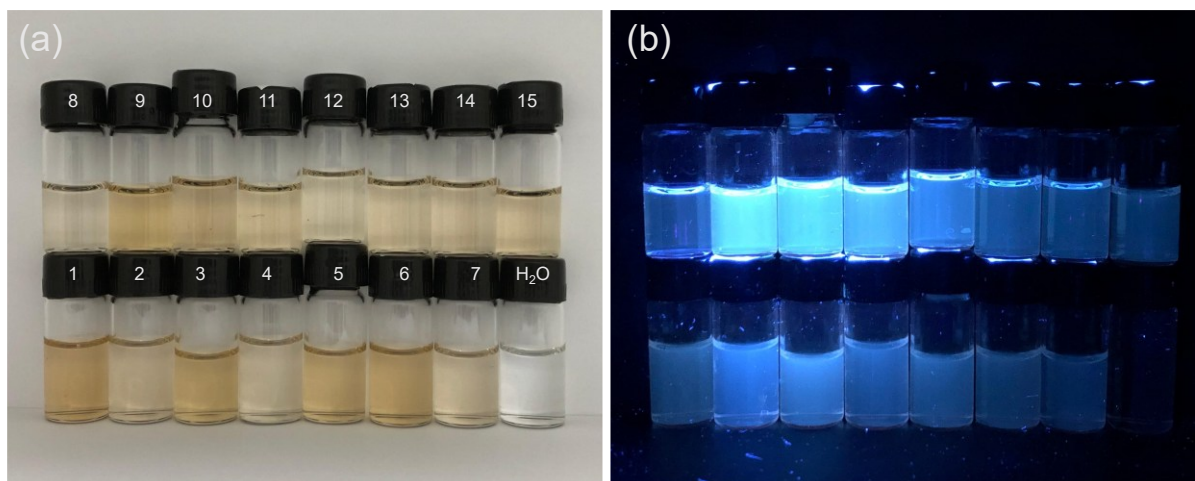
4.2.2 Estudo de otimização de síntese

Com o propósito de avaliar a influência dos parâmetros de síntese tempo, temperatura e proporção massa/volume (variáveis independentes) no RQ (variável resposta) dos CDs-RA produzidos via rota HA, a metodologia de superfície de resposta (do inglês *Response Surface Methodology*, RSM) foi empregada, utilizando o planejamento experimental *Box-Behnken*. Essa metodologia estatística permite relacionar empiricamente as condições experimentais das variáveis de resposta, quantificando a influência das variáveis independentes e possibilitando a otimização da síntese (Barati *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2019).

O *design* fatorial *Box-Behnken* foi optado, entre as diversas ferramentas de RSM, por sua robustez e eficiência, destacando-se pela quantidade reduzida de experimentos, utilização objetiva de reagentes/materiais e menores custos reacionais (Issa *et al.*, 2020; Dela Cruz *et al.*, 2019).

A Figura 18 mostra todos os CDs obtidos a partir do planejamento experimental, apresentando suas colorações características sob luz visível e fluorescente sob luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Figura 18 – Imagem dos CDs-RA-HA sintetizados com diferentes parâmetros em: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$)



Fonte: elaborado pela autora (2025)

As amostras apresentaram coloração acastanhada sob luz visível e fluorescência azulada sob luz UV em diferentes intensidades. Notavelmente, os CDs-RA-HA9 e HA10 demonstram fluorescências superiores, corroborando com resultados de RQ tabelados a seguir.

A Tabela 8 apresenta os resultados de rendimento quântico dos 15 experimentos realizados de maneira aleatória. O RQ para todas as amostras foi calculado para o comprimento de onda de excitação de 360 nm, identificado através das varreduras dos espectros de emissão entre os λ_{exc} de 320 nm a 420 nm. As varreduras foram realizadas para todos os ensaios, sendo esta etapa detalhada no apêndice B. Para garantir a confiabilidade das medidas, foi empregado uma diluição constante de 50 vezes para o cálculo.

Os resultados apresentados na Tabela 8 demonstram que os fatores de síntese influenciaram diretamente no RQ e, conseqüentemente, na intensidade fluorescente dos CDs-RA produzidos via rota HA. O maior RQ (20,1%) foi observado na amostra HA9, obtida sob condições de temperatura moderada (200 °C), tempo

reduzido (1 h) e um menor volume de solvente (proporção 1:10). Tal resultado evidencia que a combinação entre os fatores é relevante, onde temperaturas moderadas, tempos curtos e concentrações mais elevadas são favoráveis a formação dos nanomateriais fluorescentes.

Tabela 8 – Valores de RQ dos CDs-RA-HA obtidos a partir do planejamento experimental *Box-Behnken*

Identificação (CDs-RA-)	Fatores			RQ (%)
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Proporção (m/v)	
HA1	150	1	1:50	11,25
HA2	250	1	1:50	14,02
HA3	150	5	1:50	16,06
HA4	250	5	1:50	10,61
HA5	150	3	1:10	14,24
HA6	250	3	1:10	11,23
HA7	150	3	1:90	12,49
HA8	250	3	1:90	9,29
HA9	200	1	1:10	20,10
HA10	200	5	1:10	17,98
HA11	200	1	1:90	14,83
HA12	200	5	1:90	15,38
HA13	200	3	1:50	14,98
HA14	200	3	1:50	16,31
HA15	200	3	1:50	15,70

Fonte: elaborado pela autora (2025)

Ao analisar a influência dos parâmetros de síntese, observa-se que temperaturas elevadas (250 °C) não necessariamente favorecem o RQ e podem promover a carbonização excessiva e degradação dos compostos lignocelulósicos, como na amostra HA6. De forma semelhante, tempos prolongados (5 h) não apresentam vantagens significativas para o RQ, podendo ainda desencadear reações indesejadas à fluorescência, como na amostra HA4. Desse modo, em temperaturas intermediárias e tempos menores há uma maior preservação dos grupos funcionais, resultando em melhores RQs, como evidenciado nas amostras HA5 e HA11.

Com relação à proporção massa/volume, concentrações menores de solventes (1:10) favorecem a formação dos CDs, como evidenciado na amostra HA10,

enquanto meios mais diluídos (1:90) resultam em valores inferiores, como a amostra HA8. Isso sugere que esse parâmetro pode desempenhar um papel importante na síntese dos materiais, possivelmente promovendo uma maior interação da matéria-prima com o meio reacional.

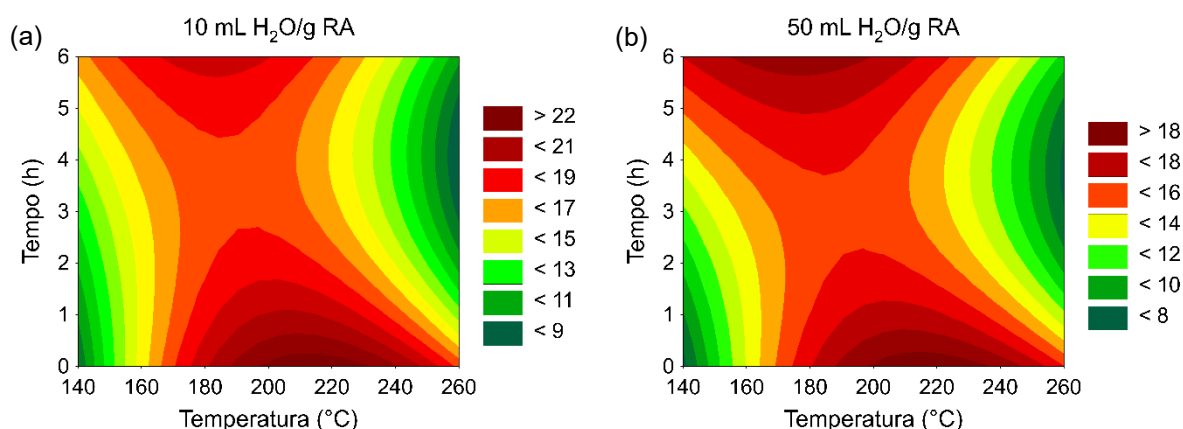
Ainda, a Tabela 8 comprova a confiabilidade e adequação do planejamento escolhido, dado que os pontos centrais (HA13, HA14 e HA15) apresentaram valores consistentes de RQ, variando entre 14,98% e 16,31%.

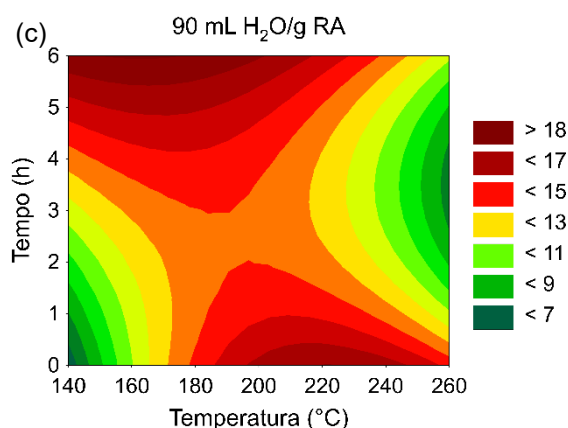
4.2.2.1 *Efeito da interação das variáveis independentes sob a variável resposta*

Para entender melhor como as variáveis independentes influenciam a variável resposta, as Figura 19, 20 e 21 ilustram os mapas de contorno e as interações entre os parâmetros testados. Conforme apresentado, o melhor RQ foi obtido nas condições de 200 °C, 1 h e 1:10 (equivalente a 10 mL H₂O/g RA), sendo estes utilizados como referência para a interpretação das seguintes curvas.

Os mapas de contorno da Figura 19 (a-c) ilustram os efeitos de diferentes volumes de H₂O em relação à massa de resíduo de acerola (10 mL H₂O/g RA, 50 mL H₂O /g RA, 90 mL H₂O /g RA), definidos com base nas proporções de massa/volume selecionadas, considerando a temperatura e o tempo de reação.

Figura 19 – Mapas de contorno do efeito do volume de H₂O nos níveis: (a) - 1, (b) 0 e (c) +1





Fonte: elaborado pela autora (2025)

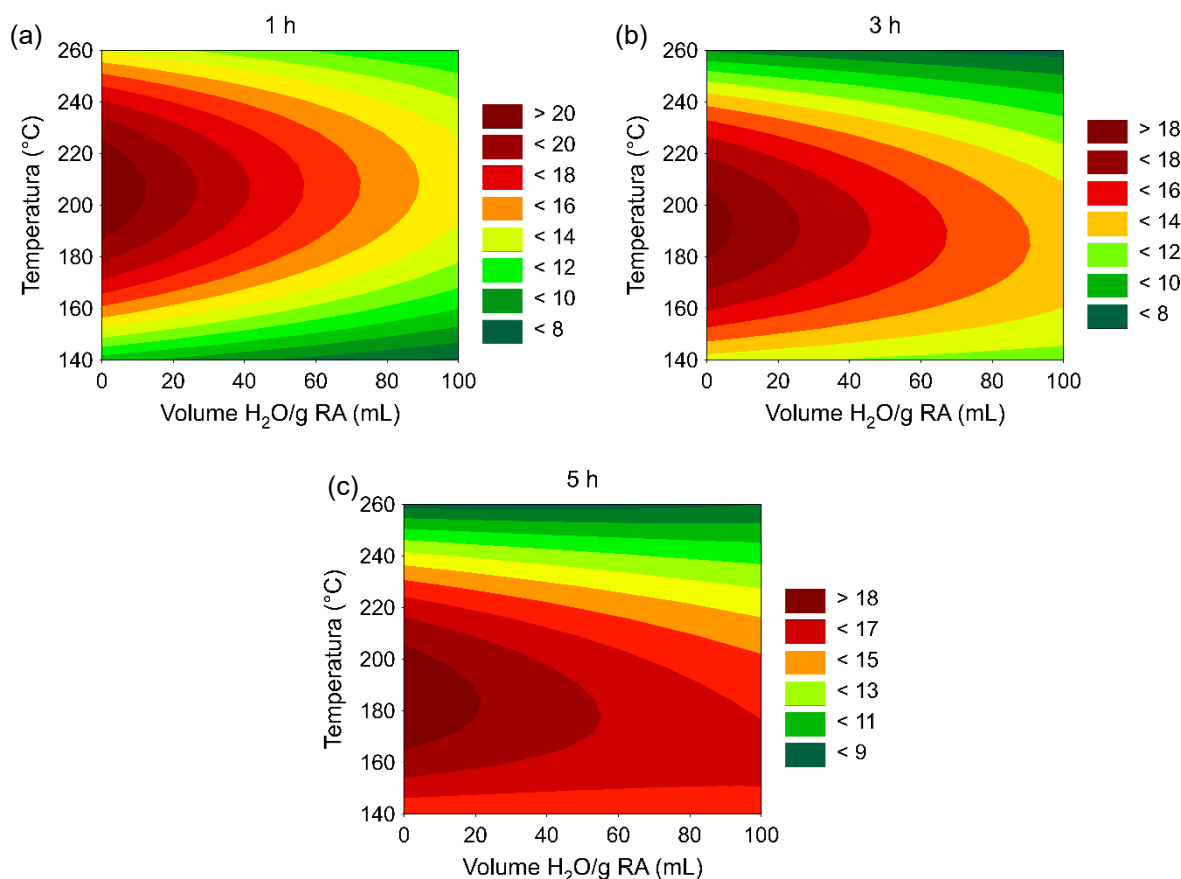
Para volumes menores de água (Figura 19 (a) – nível -1), observa-se que os valores mais altos de RQ se concentram em uma faixa intermediária de temperatura (180 °C – 220 °C) e em tempos curtos a médios (1 h – 3 h). A condição de 200 °C e 1 h, correspondente ao melhor ponto experimental, está posicionada na região de maior resposta do gráfico, confirmando que meios mais concentrados favorecem o rendimento devido a maior interação entre o precursor e o solvente.

Para valores intermediários de água (Figura 19 (b) – nível 0), há uma faixa mais ampla de condições de temperatura e tempo, oferecendo maior flexibilidade no controle das variáveis. Porém, os rendimentos são menores quando comparados com o menor volume. Esse aumento no volume gera um meio mais diluído, com concentrações reduzidas de precursores, impactando negativamente a eficiência do processo, o que ocorre de forma semelhante para volumes maiores de H₂O (Figura 19 (c) – nível +1). A diluição excessiva do meio reacional resultou nos menores valores de RQ entre os três níveis observados, limitando a eficiência do processo.

Embora não haja muitos relatos na literatura sobre a influência da proporção de massa/volume no RQ, alguns estudos indicam que a intensidade fluorescente tende a ser proporcional à concentração dos precursores, especialmente em soluções diluídas, apresentando uma relação linear. No entanto, em concentrações excessivas, a intensidade fluorescente pode ser reduzida devido a interações desfavoráveis entre as partículas. De maneira geral, volumes menores e, consequentemente, meios mais concentrados, são favoráveis até certo ponto (Li *et al.*, 2022).

Os mapas de contorno da Figura 20 (a-c) mostram os efeitos do tempo (1 h, 3 h e 5h) na influência do volume H₂O/g RA e da temperatura de reação.

Figura 20 – Mapas de contorno do efeito do tempo nos níveis: (a) -1, (b) 0 e (c) +1



Fonte: elaborado pela autora (2025)

A análise dos resultados revela que tempos curtos (Figura 20 (a) – nível -1) favorecem os valores de RQ. Os maiores RQs estão concentrados em temperaturas intermediárias (180 °C – 240 °C) e em menores volumes de água (até 30 mL H₂O/g RA), reforçando que meios reacionais mais concentrados são mais eficientes. Em contrapartida, temperaturas muito altas ou muito baixas, assim como volumes elevados, impactam negativamente o rendimento quântico.

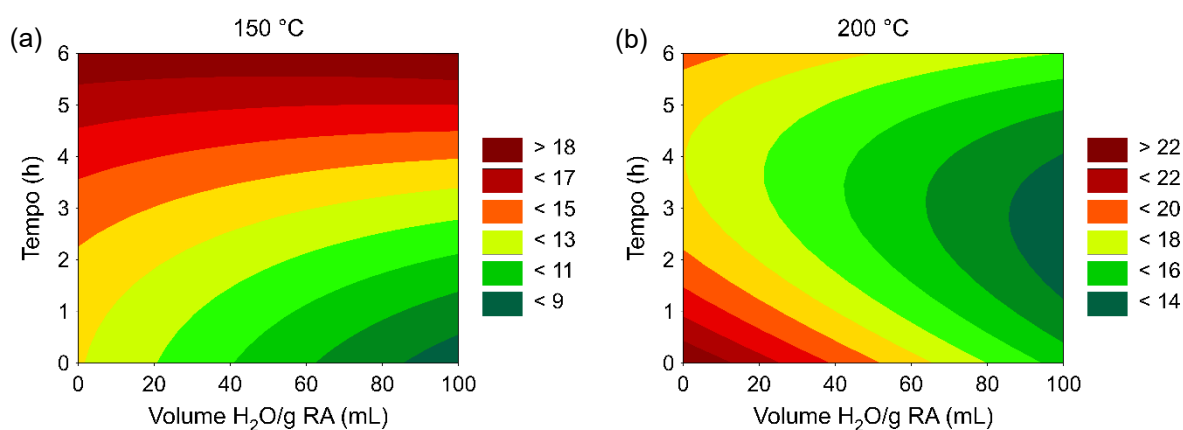
O aumento do tempo (Figura 20 (b) – nível 0) mostra padrão similar, com temperaturas intermediárias (160 °C – 230 °C) e volumes menores (< 40 H₂O/g RA). Mesmo com uma faixa mais ampla dos valores, os resultados de RQs são inferiores.

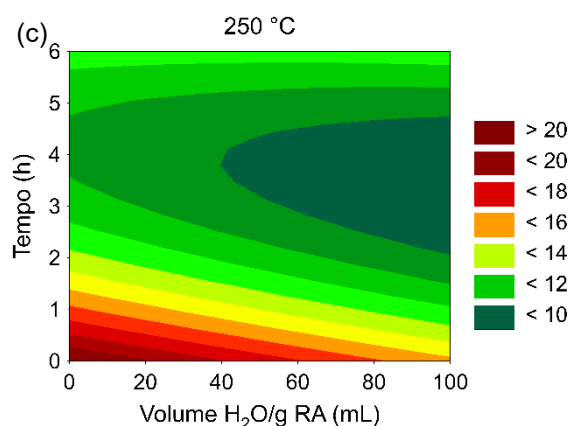
Por outro lado, tempos elevados (Figura 20 (c) – nível +1) apresentam um comportamento distinto. Mesmo em volumes maiores (até 100 H₂O/g RA), os melhores valores de RQ se encontram em temperaturas intermediárias a baixas (220 °C – 150 °C). Esse comportamento pode ser atribuído ao maior tempo de interação dos compostos em condições menos severas, reduzindo a degradação do material e permitindo a obtenção de rendimentos aceitáveis, mas não superiores aos observados em tempos mais curtos.

O efeito do tempo na síntese dos CDs é discutido na literatura visto que afeta as propriedades ópticas dos materiais. Tempos de reação prolongados são relatados como causadores de carbonização excessiva, o que pode levar à degradação dos grupos funcionais presentes na superfície dos CDs e prejudicar a intensidade fluorescente. Por outro lado, tempos muito curtos podem resultar em carbonização insuficiente, reduzindo o RQ (Devi *et al.*, 2017; Kang *et al.*, 2020; Rocha *et al.*, 2025).

Os mapas de contorno da Figura 21 (a-c) mostram os efeitos da temperatura (150 °C, 200 °C e 250 °C) no volume de H₂O/g RA e do tempo de reação.

Figura 21 – Mapas de contorno do efeito da temperatura nos níveis: (a) -1, (b) 0 e (c) +1





Fonte: elaborado pela autora (2025)

Na faixa de temperatura mais baixa (Figura 21 (a) – nível -1), os melhores rendimentos são observados em tempos prolongados (> 4 h), independentemente do volume de H₂O/g RA. Isso pode estar relacionado à necessidade de um tempo de interação maior para compensar a menor disponibilidade de energia térmica.

Na temperatura intermediária de 200 °C (Figura 21 (b) – nível 0), há uma clara expansão da faixa nas condições favoráveis. Altos rendimentos são observados em volumes menores (< 40 mL H₂O/g RA) com tempos curtos (até 2 h), sendo considerada a região de maior eficiência. Isso indica que a temperatura oferece energia suficiente para formação dos CDs, sem causar degradação dos componentes.

Por outro lado, temperaturas mais elevadas (Figura 21 (c) – nível +1) apresentam RQs razoavelmente bons, mas em condições muito específicas, com volumes baixos (< 30 mL H₂O/g RA) e tempos curtos (aproximadamente 1 h). Contudo ao se comparar as faixas de RQ da Figura 21 (b-c), nota-se uma diminuição significativa nos valores. Portanto, o gráfico indica que condições severas, como temperaturas e tempos altos, resultam na degradação dos precursores, tornando-se limitantes ao rendimento quântico.

Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura, que confirma que temperaturas muito elevadas geram a degradação dos materiais e que temperaturas mais amenas em tempos curtos não são suficientes para formação dos CDs (Li *et al.*, 2022; Papaioannou; Titirici; Sapelkin, 2019).

Em suma, os mapas de contorno confirmaram que as condições experimentais mais eficientes ao RQ estão associadas a volumes reduzidos de água (< 30 mL H₂O/g RA), tempos curtos (1 h a 3 h) e temperatura intermediária (200 °C). Por outro lado, condições severas, como altas temperaturas (250 °C) e volumes elevados, impactam negativamente na variável resposta, enquanto condições amenas (150 °C) requerem tempos prolongados, e mesmo assim resultam em baixos rendimentos quânticos.

Assim, os valores encontrados experimentalmente para a condição mais eficiente (CDs-RA-HA9 – 200 °C, 1 h e 1:10) estão de acordo com as tendências apresentadas nos mapas de contorno.

4.2.2.2 *Análise estatística de temperatura, tempo e proporção massa/volume*

Para confirmar a relevância estatística dos fatores estudados e a adequação do modelo experimental, uma análise de variância (ANOVA) foi realizada. A análise permitiu avaliar a influência individual e interativa dos parâmetros sob a variável resposta, bem como a qualidade de ajuste do modelo aos dados experimentais.

A equação do modelo estatístico que relaciona o RQ com os parâmetros de síntese está representada na Equação ((3):

$$\begin{aligned} \text{RQ (\%)} = & -93,4279 + 1,0932 x_1 - 0,0026 x_1^2 + 12,7620 x_2 - 0,5590 x_2^2 + 0,3418 \\ & x_3 + 0,000074 x_3^2 - 0,1061 x_1 \cdot x_2 + 0,0044 x_1 \cdot x_2^2 + 0,000148 x_1^2 \cdot x_2 - 0,0042 \\ & x_1 \cdot x_3 + 0,0000105 x_1^2 \cdot x_3 + 0,0083 x_2 \cdot x_3 \end{aligned} \quad (3)$$

A Tabela 9 apresenta os resultados da ANOVA do planejamento experimental para os CDs-RA-HA considerando os parâmetros de síntese: temperatura, tempo e volume de H₂O/g RA, representados de forma codificada como x_1 , x_2 e x_3 respectivamente.

A precisão do modelo foi confirmada pelo coeficiente de determinação (R^2) igual a 99,26%, demonstrando que apenas 0,74% de variações não podem ser explicadas pelo modelo. O R^2 ajustado, de 94,80%, indica que o modelo, apesar das

complexidades do sistema, explica de maneira exemplar os fenômenos. A proximidade entre o R^2 e o R^2 ajustado mostra que o modelo é eficiente sem ajustes demasiados.

Tabela 9 – ANOVA do planejamento experimental *Box-Behnken* para os CDs-RA-HA

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valores de F	Valores de p
x_1	6,6851	1	6,68512	15,1313	0,060184
x_1^2	58,1829	1	58,18294	131,6931	0,007508
x_2	0,0754	1	0,07537	0,1706	0,719653
x_2^2	6,1532	1	6,15317	13,9273	0,064891
x_3	11,6427	1	11,64269	26,3524	0,035915
x_3^2	0,0517	1	0,05173	0,1171	0,764822
x_1x_2	16,8863	1	16,88628	38,2209	0,025180
$x_1x_2^2$	1,5550	1	1,55497	3,5196	0,201468
$x_1^2x_2$	1,0918	1	1,09178	2,4712	0,256568
x_1x_3	0,0101	1	0,01006	0,0228	0,893902
$x_1^2x_3$	2,1891	1	2,18912	4,9549	0,155942
x_2x_3	1,7814	1	1,78136	4,0320	0,182422
Erro	0,8836	2	0,44181		
R-quadrado			0,99257		
Aj. R-quadrado			0,94802		

Fonte: elaborado pela autora (2025)

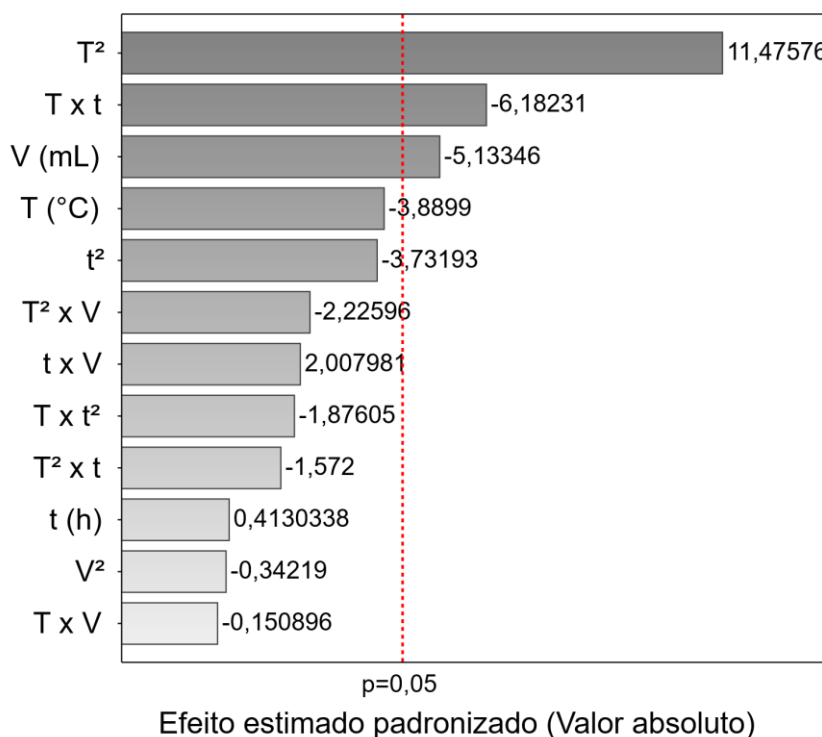
Os valores de F e p também foram analisados para determinar quais parâmetros e interações influenciam significativamente na resposta escolhida, considerando uma significância estatística para valores de $p < 0,05$ e valores elevados de F (Issa *et al.*, 2020).

A partir da Tabela 9 é possível identificar que os fatores x_1^2 , x_3 e x_1x_2 são os mais significativos para a variável resposta RQ. O termo quadrático da temperatura (x_1^2) apresentou o maior valor de F (131,69), muito acima do valor de F tabelado (18,51) (Azevedo, 2016), evidenciando sua forte influência na variável resposta, que ocorre de forma complexa.

A relação entre as variáveis codificadas x_1x_2 , relacionadas à interação da temperatura com o tempo, apresentou o segundo maior valor de F (38,22), também superior ao F tabelado, revelando sua significância sobre a resposta e demonstrando a importância das interações no sistema. Além disso, a variável codificada x_3 , relacionada ao volume de água, também apresenta efeito significativo. Os demais termos (com $p > 0,05$) não mostraram significância e por essa razão não foram considerados.

Pelo diagrama de Pareto, Figura 22, pode-se observar, de forma detalhada, os resultados obtidos pela ANOVA, exemplificando como os parâmetros e interações influenciam o rendimento quântico.

Figura 22 – Diagrama de Pareto para os efeitos examinados



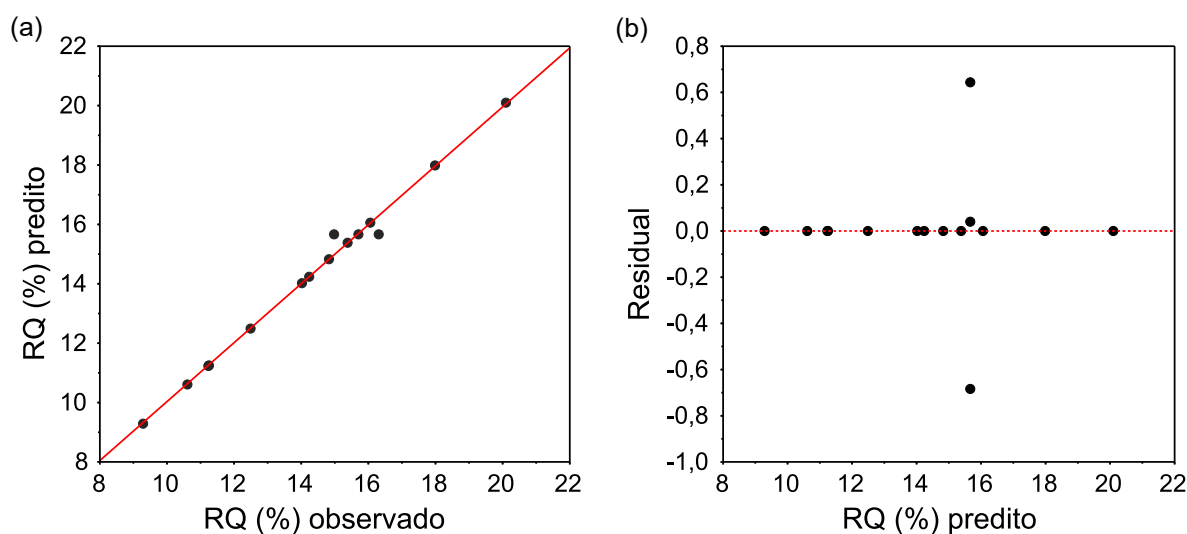
Fonte: elaborado pela autora (2025)

O diagrama de Pareto revela que o modelo possui três efeitos mais significativos. O impacto mais relevante no sistema é a temperatura quadrática, que influencia positivamente a variável resposta. Em seguida, destaca-se a interação linear entre temperatura e tempo, além do volume de $\text{H}_2\text{O/g}$ RA, ambos com efeito negativo sobre a variável resposta. Essa análise visual está alinhada com os valores

de F e p obtidos na ANOVA, confirmando os três principais fatores que interferem na resposta avaliada.

A confiabilidade do modelo na previsão dos valores do rendimento quântico foi avaliada por meio do gráfico de predito versus observado, apresentado na Figura 23 (a).

Figura 23 – Análise do planejamento otimizado dos CDs-RA-HA



Fonte: elaborado pela autora (2025)

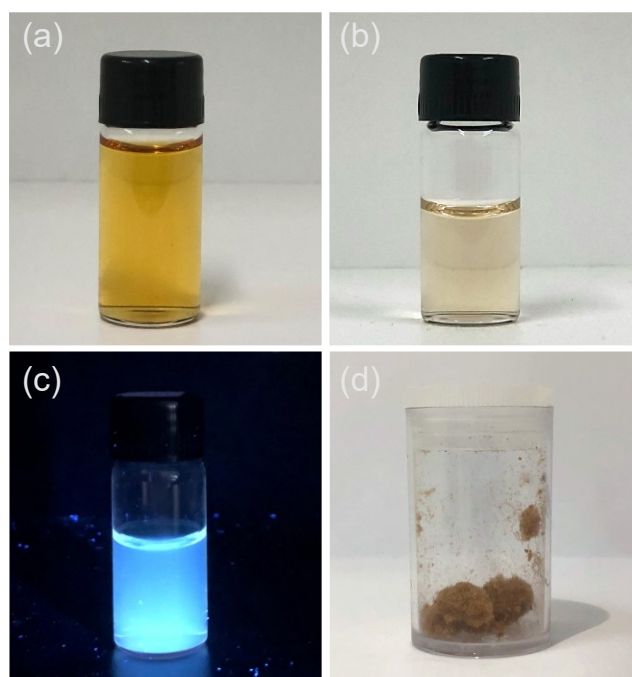
A alta correlação entre os valores preditos e observados, demonstrada pela proximidade à linha reta, indica que o modelo quadrático representou com precisão o impacto das condições de síntese dos CDs-RA-HA no RQ. Além disso, a Figura 23 (b) mostra uma distribuição residual eficiente em torno de zero, reforçando mais uma vez a adequação do modelo ao planejamento experimental.

Assim, os resultados estatísticos corroboram com o planejamento experimental, validando, desta forma, os resultados obtidos e confirmando o impacto significativo das condições de síntese na obtenção de CDs altamente eficientes. Logo, a amostra CDs-RA-HA9, que demonstrou maior desempenho em termos de intensidade fluorescente foi selecionada para os próximos estudos de caracterização e aplicação.

4.2.2.3 Caracterizações dos CDs-RA-HA9

Sabendo-se que cada matéria-prima apresenta características únicas, a avaliação da amostra CDs-RA-HA9 é essencial para compreender suas propriedades, potenciais aplicações e possíveis limitações. Essa etapa do estudo é particularmente relevante, considerando a ausência de relatos na literatura referentes ao uso do RA como precursor para síntese de CDs. A Figura 24 apresenta os CDs obtidos em diferentes etapas de produção.

Figura 24 – Imagem dos CDs-RA-HA9: (a) após síntese; (b) após diálise; (c) sob luz UV ($\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$) e (d) após liofilização



Fonte: elaborado pela autora (2025)

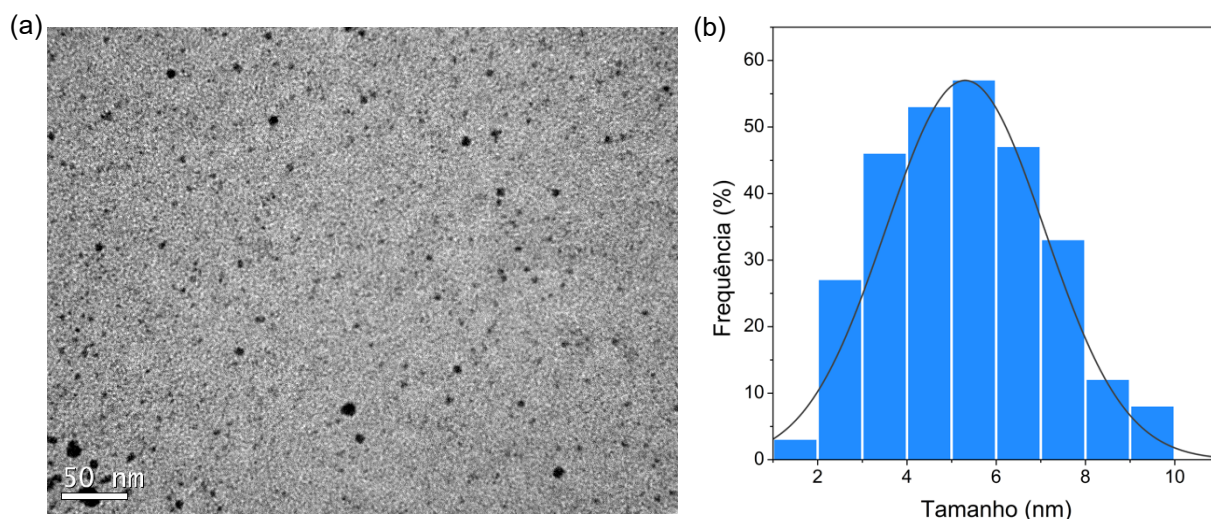
Observa-se na Figura 24 a diferença de coloração entre os nanomateriais após síntese (a) e após diálise (b). Essa mudança ocorre devido à remoção de frações não reagidas, pequenos contaminantes solúveis e fluoróforos não classificados como CDs, realizado pelo processo de purificação por diálise (Chahal *et al.*, 2021).

Ainda, pela Figura 24 (d), é possível evidenciar o baixo rendimento mássico após liofilização, correspondente a uma concentração de 0,16 mg de CDs/mL de

solução. Resultados semelhantes também são relatados na literatura, reforçando a limitação comum dos nanomateriais, especialmente em aplicações que requerem o uso dos CDs em altas concentrações (Alam *et al.*, 2015b; Sahu *et al.*, 2012; Sangjan *et al.*, 2022). Devido ao baixo rendimento mássico dos CDs liofilizados, a maioria das caracterizações foi realizada em estado líquido.

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a respectiva distribuição de tamanhos de partícula dos CDs estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25 – Caracterização da amostra CDs-RA-HA9: (a) imagem de microscopia eletrônica de transmissão e (b) distribuição de tamanhos de partícula



Fonte: elaborado pela autora (2025)

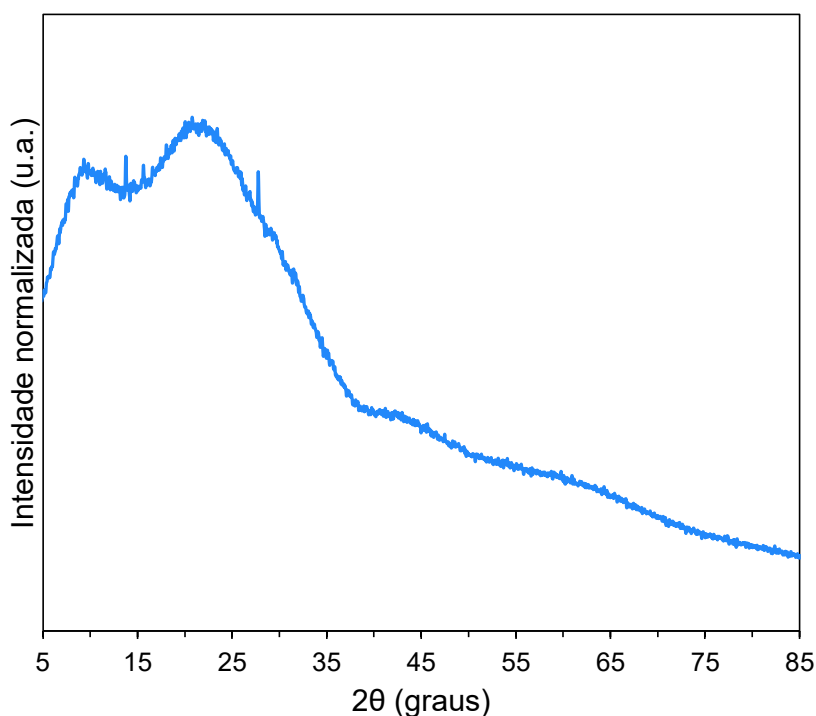
A análise de TEM revelou que os CDs sintetizados possuem dimensões nanométricas e morfologia predominantemente esférica, com diâmetros variando entre 1,57 nm e 9,59 nm, e um diâmetro médio de $5,30 \text{ nm} \pm 1,78 \text{ nm}$. CDs produzidos a partir de folhas de manjerição via rota hidrotermal (200°C e 4 h) também apresentaram estrutura esférica bem distribuída e diâmetro médio de 5 nm (Bhatt *et al.*, 2018).

De forma semelhante, estudo realizado por Monje *et al.* (2021) obteve CDs a partir de resíduo de erva-mate, semente de abacate e casca de laranja via carbonização com diâmetros de $5,1 \text{ nm} \pm 1,5 \text{ nm}$, $2,8 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$ e $4,2 \text{ nm} \pm 1,5 \text{ nm}$, respectivamente. Essas variações de diâmetros são esperadas para CDs sintetizados

a partir de fontes naturais, uma vez que a composição química e os grupos funcionais influenciam na formação e distribuição dos tamanhos das partículas (Monje *et al.*, 2021).

A estrutura amorfa da amostra CDs-RA-HA9 foi confirmada pela análise de difração de raios X, conforme apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Padrão de difração de raios X (DRX) da amostra CDs-RA-HA9

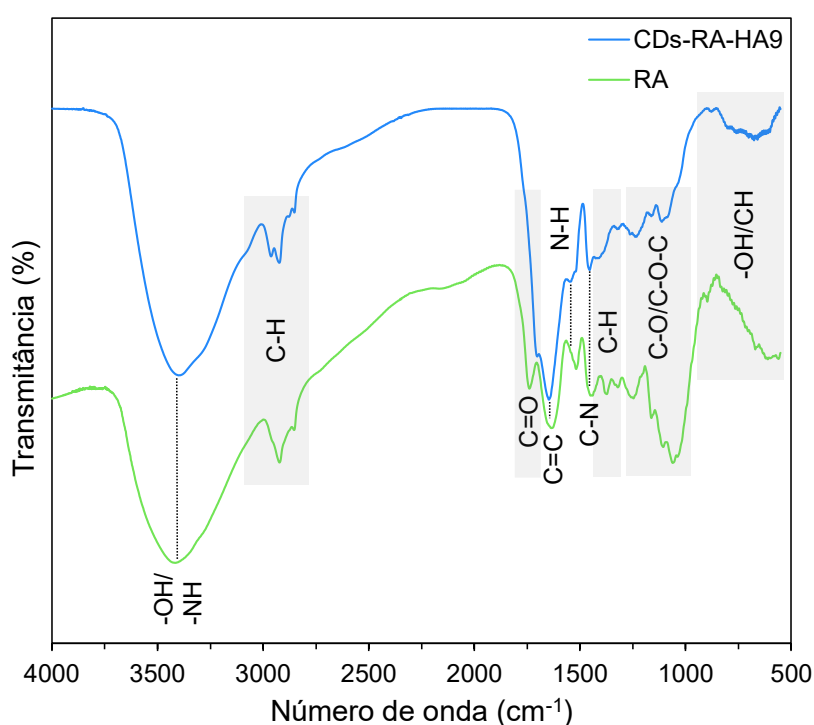


Fonte: elaborado pela autora (2025)

O difratograma mostra halos largos e difusos centrados em torno de $2\theta = 9,4^\circ$ e $2\theta = 21,2^\circ$, característico de materiais carbonáceos com estrutura predominantemente amorfa. Os pequenos picos observados podem estar relacionados a interferências do equipamento ou a possíveis contaminações oriundas do processo de síntese. Estudos semelhantes, como o realizado por Li *et al.* (2023), ao produzirem CDs por método hidrotermal a partir de cascas de pomelo (200°C e 6 h), identificaram halos em $2\theta = 8,04^\circ$ e $2\theta = 22,34^\circ$, sugestivos a estrutura amorfa dos nanomateriais. A presença desses halos largos, indicativo da ausência de cristalinidade, pode ser associada aos diversos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos CDs (Adaikalapandi *et al.*, 2024).

Na Figura 27 são apresentados os espectros de FTIR do RA (linha verde) e da amostra de CD (linha azul). O objetivo dessa análise foi verificar se o processo de carbonização induziu modificações significativas nos grupos funcionais característicos dos compostos lignocelulósicos presentes no precursor.

Figura 27 – FTIR do RA e da amostra CDs-RA-HA9



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Pelo espectro de FTIR, pode-se observar claramente que o resíduo de acerola é um composto rico em lignocelulose, evidenciado pela presença de diversos grupos funcionais, como as bandas referentes a -OH, C=O e C-O, típicas de celulose, hemicelulose e lignina (Ma *et al.*, 2017; Machado *et al.*, 2020). Após a síntese dos CDs, algumas dessas bandas permanecem, indicando que o processo de carbonização não levou à degradação completa dos polissacarídeos. Além disso, isso demonstra que os grupos funcionais responsáveis pelas propriedades dos CDs, como a fluorescência, estão relacionados a esses compostos (Li *et al.*, 2023).

A Tabela 10 aborda detalhadamente as bandas características, as ligações e os grupos funcionais possivelmente associados. As interpretações foram embasadas

em valores reportados na literatura de estudos utilizando materiais lignocelulósicos ou fontes naturais (Agnol *et al.*, 2021; Carvalho *et al.*, 2019; Machado *et al.*, 2020; Ávila *et al.*, 2022; Monje *et al.*, 2021a; Seesuea *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2015).

Tabela 10 – Identificação das bandas de FTIR do RA e da amostra CDs-RA-HA9

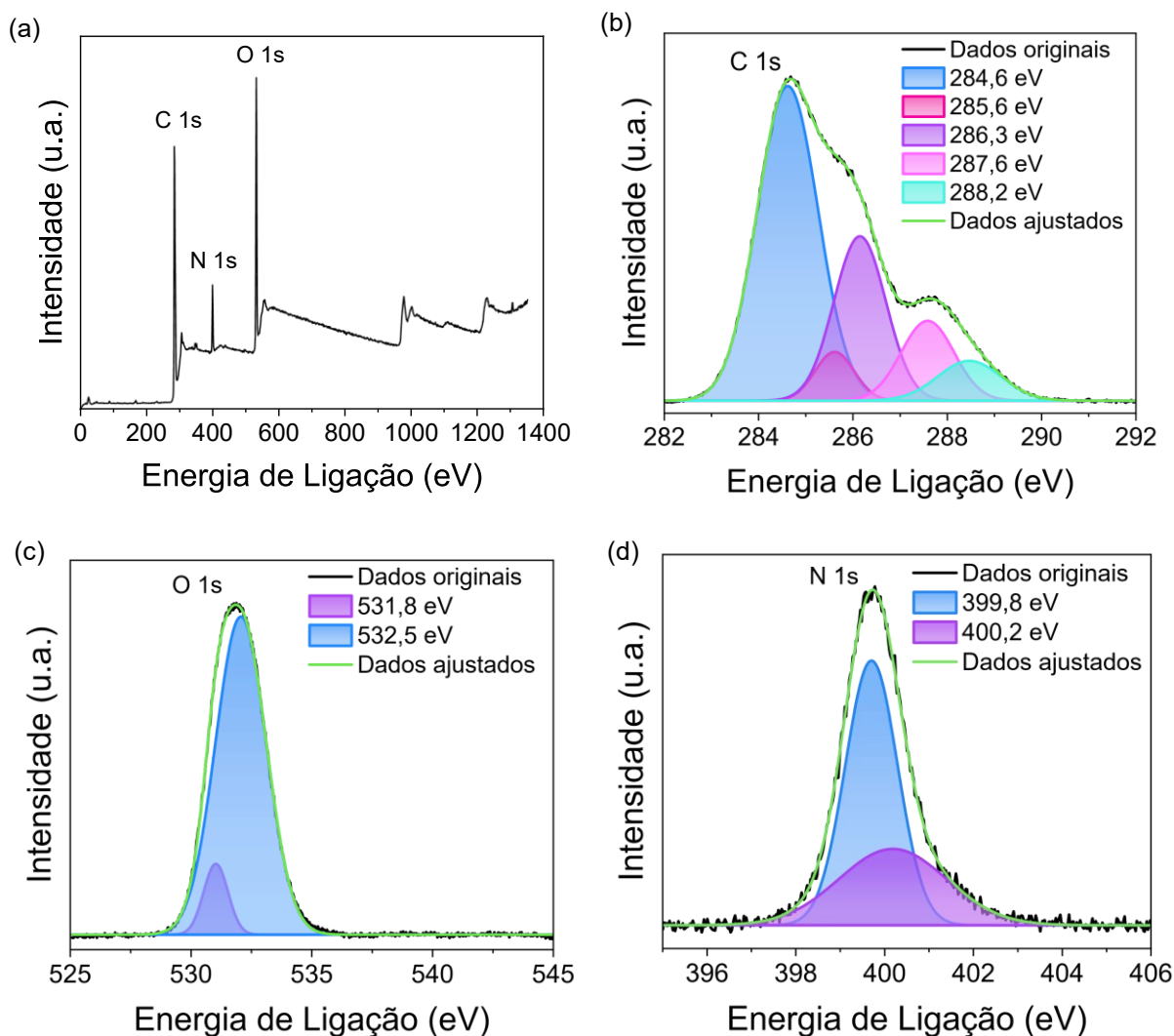
Identificação no Gráfico	Bandas (cm ⁻¹)		Sugestivo
	Amostra CDs-RA-HA9	RA	
-OH/ -NH	3401	3418	Grupos hidroxila e amina
C-H	2962 – 2852	2922 – 2842	Cadeias de hidrocarbonetos (ligações alifáticas)
C=O	1702	1739	Grupos carbonílicos
C=C	1647	1633	Anéis aromáticos ou estruturas conjugadas
N-H	1546	1518	Aminas ou amidas
C-N	1454	1445	Aminas alifáticas
C-H	-	1373 – 1320	Cadeias de hidrocarbonetos (Ligações aromáticas)
C-O/ C-O-C	1086	1037	Ésteres, álcoois ou éteres
-OH/C-H	877e 672	896 e 670	Anéis aromáticos

Fonte: elaborado pela autora (2025)

Os resultados indicam que a maioria das bandas características foi mantida, mas algumas sofreram alterações na posição, refletindo a modificação estrutural após a síntese dos CDs.

Além disso, pela análise de FTIR, pode-se levantar algumas hipóteses sobre as propriedades dos CDs. A presença dos grupos hidroxila e amino na superfície sugere a alta solubilidade dos nanomateriais (Issa *et al.*, 2020; Ávila *et al.*, 2022). Além disso, a presença dos grupos -NH e -COOH indica a susceptibilidade dos CDs a variações de pH, o que é especialmente interessante para aplicações em embalagens inteligentes de produtos perecíveis (Zhou *et al.*, 2023). A análise de XPS (Figura 28) foi realizada para complementar as informações referentes aos grupos funcionais presentes na superfície dos CDs obtidas por FTIR.

Figura 28 – Espectros de XPS de alta resolução: (a) global e para as regiões: (b) C 1s; (c) O 1s e (d) N 1s



Fonte: elaborado pela autora (2025)

A análise do XPS confirmou a predominância dos elementos C, O e N nos CDs sintetizados, evidenciados no espectro global pelos picos situados em 284,92 eV, 400,33 eV e 532,02 eV, respectivamente (Figura 28 (a)). A partir da deconvolução do C 1s (Figura 28 (b)) pode-se observar picos de energia em 284,6 eV referentes às ligações C-C/C=C; em 285,6 eV referente a ligações C-N; em 286,3 eV referentes a ligações C-O; em 287,6 eV referente a ligações C=O e em 288,2 eV referentes a ligações -COOH (Cheng *et al.*, 2023; Yang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2023). Tais resultados indicam uma superfície rica em grupos oxigenados característicos de CDs sintetizados a partir de precursores ricos em compostos lignocelulósicos (Adaikalapandi *et al.*, 2024).

Para a deconvolução do O 1s (Figura 28 (c)) observa-se dois picos de energia: o primeiro em 531,8 eV referente a ligações C-O e o segundo em 532,5 eV referente a ligações C=O. Esses grupos conferem as características hidrofílicas e dispersão aos CDs (Cheng *et al.*, 2023; Khan; Ezati; Rhim, 2024; Zhang *et al.*, 2023; Zhou *et al.*, 2023).

Pela deconvolução do N 1s (Figura 28 (d)) foram observados 2 picos de energia. Um em 399,8 eV representando nitrogênio em estruturas piridínicas e outro em 400,2 eV representando ligações de grupos amina. A presença de N é um indicativo da modificação estrutural resultante da composição dos precursores ricos em proteínas ou compostos nitrogenados (Song *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2019).

Esses resultados estão sintetizados na Tabela 11 para melhor visualização dos picos de energia e as respectivas ligações identificadas.

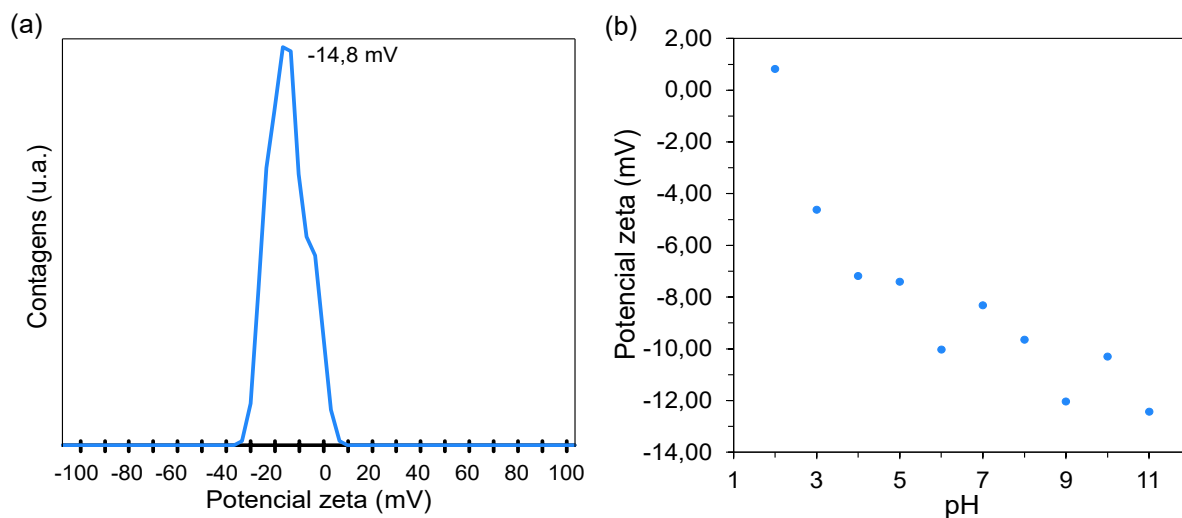
Tabela 11 – Deconvolução dos espectros de XPS da amostra CDs-RA-HA9

Elementos	Picos de energia (eV)	Ligações
C 1s	284,6	C-C e C=C
	285,6	C-N
	286,3	C-O
	287,6	C=O
	288,2	C=O e -COOH
O 1s	531,8	C-O
	532,5	C=O
N 1s	399,8	N-piridínico
	400,2	N-H

Fonte: elaborado pela autora (2025)

As cargas superficiais dos nanomateriais foram analisadas pelo potencial zeta, sem ajuste e com as modificações dos pHs (2 – 11), conforme demonstrado na Figura 29.

Figura 29 – Potencial zeta da amostra CDs-RA-HA9: (a) estado inicial e (b) com variação de pH



Fonte: elaborado pela autora (2025)

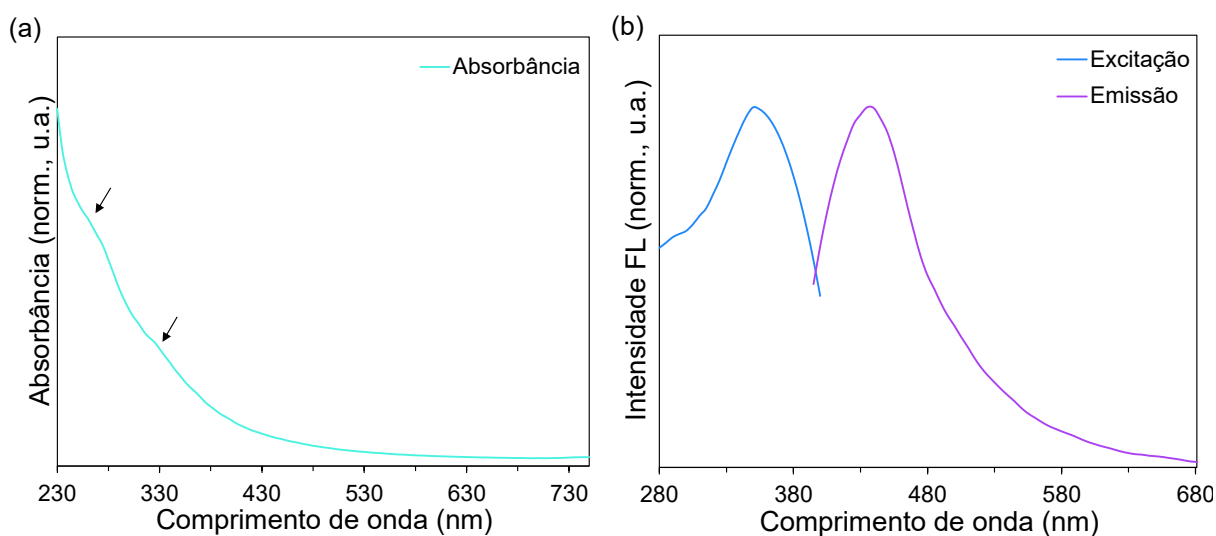
Os CDs apresentaram carga superficial de -14,8 mV (Figura 29 (a)), indicando que os nanomateriais possuem estabilidade moderada, contribuindo para a sua solubilidade em água. A carga negativa é sugestiva da presença de grupos funcionais na amostra, como hidroxilas e carboxílicos, conforme identificados pela análise de FTIR (Sachdev; Gopinath, 2015). Valores semelhantes foram encontrados em CDs produzidos a partir de casca de couve-rábano e pasta de banana, com potenciais zeta de -12,40 mV e -18, 5 mV, respectivamente (Khan; Ezati; Rhim, 2024; Zhao *et al.*, 2022b).

Ao modificar o pH (Figura 29 (b)) verifica-se uma variação do potencial zeta entre 0,82 mV e -12,43 mV com o aumento do pH. Isso indica que meios mais alcalinos favorecem a estabilidade coloidal dos CDs, enquanto meios ácidos induzem à aglomeração das partículas. Possivelmente, em pH alcalino os grupos carboxílicos se desprotonam, aumentando a repulsão entre as partículas e promovendo a estabilidade do meio, enquanto em pH ácido os mesmos grupos sofrem protonação, diminuindo a carga e gerando maior tendência de aglomeração (Guo *et al.*, 2023). Esses resultados estão de acordo com a discussão relatada por Khan; Ezati; Rhim (2024), que aponta que soluções serão mais estáveis quanto mais distante do zero estiver o valor do potencial zeta.

É importante notar que os valores do potencial zeta após as modificações de pH não atingiram o valor observado no estado inicial. Isso pode estar relacionado à interação dos CDs com NaOH e HCl durante o ajuste do pH, o que pode ter causado alterações nas estruturas dos grupos funcionais e reduzido adicionalmente a estabilidade coloidal. Interações semelhantes foram relatadas por Fiuza *et al.* (2019) e Vibhute, Patil, Pandey-Tiwari (2025).

Para caracterização óptica da amostra CDs-RA-HA9 foram realizadas varreduras de absorção, emissão e excitação. Pela Figura 30 (a) pode-se verificar o espectro de absorção UV-Vis dos CDs que apresenta duas bandas suaves em λ_{abs} de 260 nm e 330 nm, respectivamente. A primeira banda ($\lambda_{\text{abs}} = 260$ nm) é atribuída às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ de ligações C=C, enquanto a segunda ($\lambda_{\text{abs}} = 330$ nm) corresponde às transições eletrônicas $n-\pi^*$ de ligações C=O ou C-N (Deng *et al.*, 2023; Fu *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2023). Essas transições são características comuns nos espectros de absorção dos CDs derivados de fontes naturais, como no estudo reportado por Carvalho *et al.* (2019). CDs sintetizados via hidrotermal a partir do suco de acerola (160 °C e 18 h) exibiram bandas em 282 nm e 343 nm devido à rica composição química dos precursores.

Figura 30 – Espectroscopia da amostra CDs-RA-HA9: (a) absorbância; (b) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 440$ nm) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm)



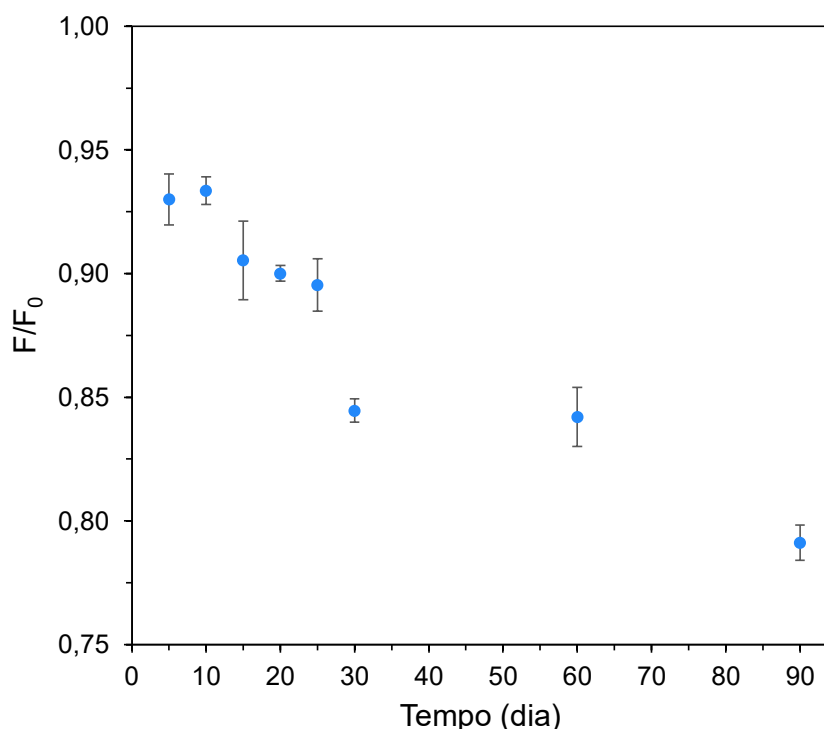
Fonte: elaborado pela autora (2025)

Adicionalmente, os espectros de excitação e emissão permitem avaliar a influência dos parâmetros estabelecidos nas características fluorescentes dos CDs. Embora os diferentes parâmetros de síntese poderiam modificar os valores de λ_{exc} e λ_{em} , dos relatados no estudo comparativo, o λ_{exc} característico foi mantido em 360 nm, conforme observado pela Figura 30 (b). Porém, houve um pequeno deslocamento de λ_{em} para 440 nm. Estudos prévios indicam que, para CDs derivados de fontes naturais, os valores típicos de λ_{exc} situam-se entre 330 nm e 360 nm, com os λ_{em} variando de 410 nm a 467 nm (Chahal *et al.*, 2021). Portanto, esse deslocamento está de acordo com a literatura e reflete as condições de síntese selecionadas e as particularidades do sistema utilizado.

As intensidades de absorbância e fluorescência observadas neste estudo foram menores do que as reportadas no estudo comparativo, possivelmente devido ao processo de purificação por diálise. Esse efeito pode ser visualmente confirmado nos espectros de absorção, Figura 30, que exibiram curvas mais suavizadas.

Para compreender melhor o comportamento de fluorescência dos materiais obtidos, a estabilidade fluorescente da amostra CDs-RA-HA9 foi avaliada, conforme ilustrado na Figura 31. Tal monitoramento visou investigar a viabilidade do uso prolongado dos nanomateriais em aplicações práticas. A verificação da fluorescência foi realizada em intervalos regulares de 5 dias durante os primeiros 30 dias, seguido de leituras adicionais a cada 30 dias, totalizando 90 dias de monitoramento.

Figura 31 – Estabilidade fluorescente da amostra CDs-RA-HA9 ao longo de 90 dias



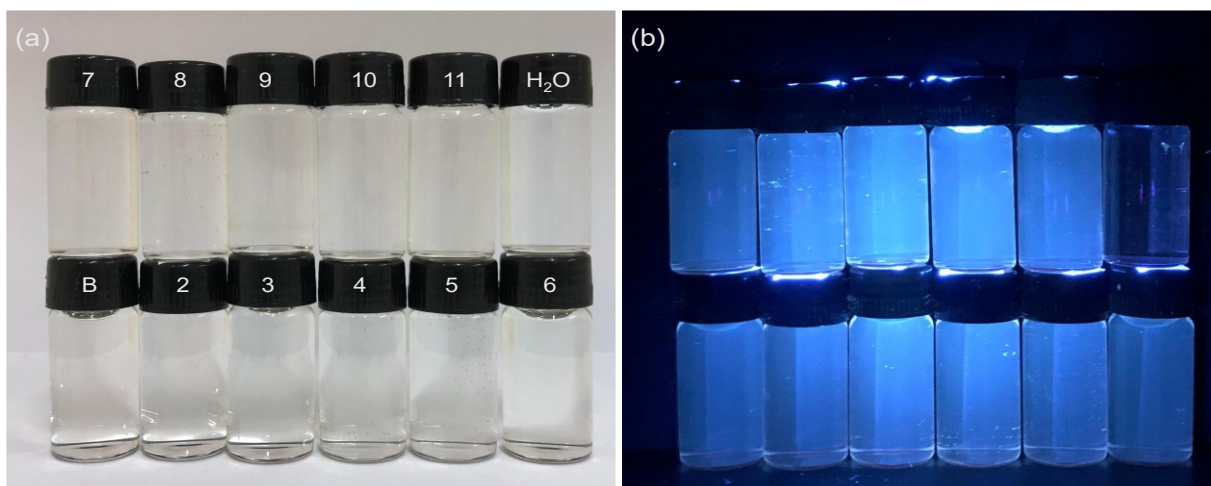
Fonte: elaborado pela autora (2025)

Legenda: F/F_0 representa a razão entre a intensidade fluorescente no tempo F e a intensidade inicial F_0

Na Figura 31, pode-se observar que a intensidade do material diminuiu gradualmente ao longo do tempo. Nos primeiros 25 dias, a variação foi pequena, mas após 90 dias, registrou-se uma redução mais acentuada, indicando que a amostra CDs-RA-HA9 apresenta uma estabilidade fluorescente moderada em períodos mais prolongados. Isso sugere que o material se adequa para aplicações que não demandam durabilidade extrema, como embalagens inteligentes para produtos perecíveis.

Além disso, para entender melhor o comportamento de fluorescência da amostra CDs-RA-HA9, o efeito do pH sob a intensidade de sinal foi avaliado entre as faixas de 2 a 11. A Figura 32 ilustra a amostra em diferentes valores de pH, em diluição de 10 vezes, sob luz visível e luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Figura 32 – Imagem da amostra CDs-RA-HA9 sob diferentes valores de pH (diluição 10 vezes) sob: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$)



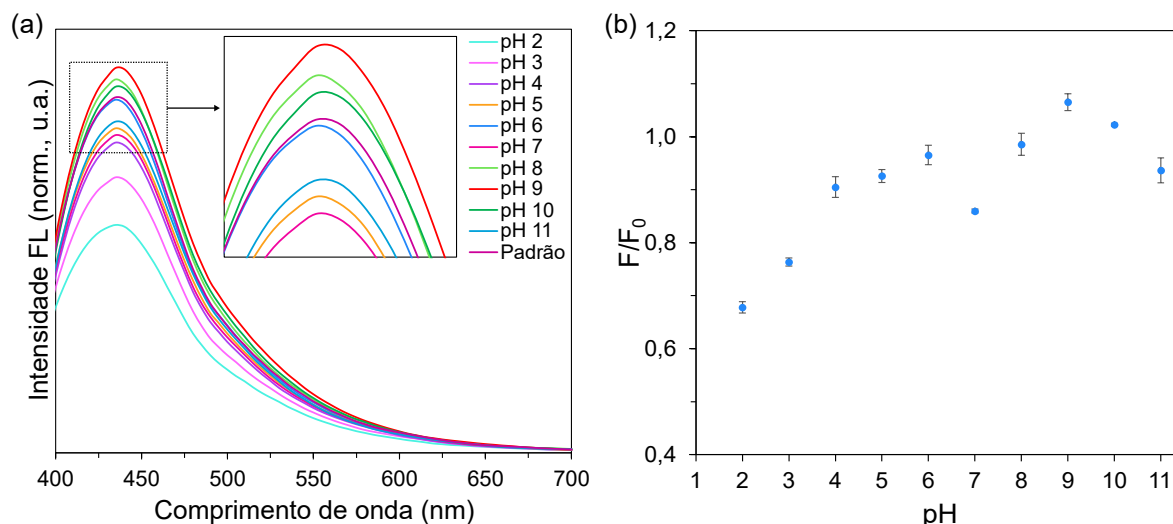
Fonte: elaborado pela autora (2025)

Na Figura 32 (a), não se observa alteração na coloração das soluções diluídas, enquanto na Figura 32 (b), pequenas variações nas intensidades fluorescentes são perceptíveis, sugerindo visualmente que o pH influencia o comportamento óptico dos *carbon dots*.

Observou-se que, em meios ácidos, a intensidade de fluorescência diminui, enquanto em ambientes básicos ocorre um aumento gradual até atingir o máximo no pH 9, seguido por uma redução em pHs mais elevados. Esse comportamento é mais evidente ao analisar o espectro de emissão e a relação da intensidade fluorescente (F/F_0), conforme ilustrado na Figura 33 (a-b).

Os dados obtidos refletem exclusivamente a relação entre os pHs e os CDs, uma vez que as soluções tampões não apresentaram influência significativa. A comprovação está disponível no apêndice C.

Figura 33 – Espectros e variação da fluorescência da amostra CDs-RA-HA9 em função do pH: (a) espectro de emissão normalizado ($\lambda_{exc} = 360$ nm) e (b) relação entre fluorescência e pH



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Legenda: F/F_0 representa a razão entre a intensidade de fluorescência da amostra em determinado pH (F) e a intensidade de fluorescência da amostra padrão (F_0)

Os espectros, apresentados na Figura 33 (a), mostram a dependência da intensidade fluorescente com a variação do pH, confirmando as tendências observadas na Figura 32. Em meios ácidos (pH 2 – 4), a intensidade de fluorescência é mais baixa, sugerindo a protonação dos grupos funcionais presentes na superfície dos CDs. Em pHs levemente ácidos a básicos (pH 5 – 9), a intensidade aumenta gradativamente, atingindo valor máximo no pH 9, sendo o comportamento sugestivo a desprotonação dos grupos funcionais. No entanto, em meios muito básicos (pH 10 e 11), há uma redução na intensidade, possivelmente associada à desprotonação excessiva ou ao início de degradação superficial, indicando que condições extremamente alcalinas resultam em alterações estruturais negativas para os CDs. Yadav *et al.* (2023) também observaram maior extinção da intensidade fluorescente em ambientes fortemente alcalinos, atribuída às modificações no processo de transferência de cargas.

Diversos estudos relatam a dependência da intensidade fluorescente com a variação do pH, comportamento geralmente associado à protonação e desprotonação dos grupos oxigenados e amino presentes na superfície dos CDs (Dela Cruz *et al.*,

2019; Khan *et al.*, 2023b; Zhou *et al.*, 2023). No entanto, o mecanismo exato de sensibilidade ao pH é incerto devido à complexidade estrutural, falta de compreensão dos sítios luminescentes e das interações com o ambiente (Khan; Ezati; Rhim, 2024).

Precusores, métodos e condições de síntese modulam diretamente como o pH afeta a intensidade fluorescente (Sousa *et al.*, 2022). Por esse motivo, alguns CDs apresentam relação inversa entre a intensidade e o pH, indicando melhores resultados em pHs ácidos (Dela Cruz *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2023), enquanto outros estudos relatam comportamento crescente da intensidade com o aumento do pH, indicando melhores resultados fluorescentes em pHs alcalinos (Yang *et al.*, 2019; Zhu *et al.*, 2023).

Carbon dots sintetizados via método hidrotermal assistido por micro-ondas, a partir de 1,2,4-triaminobenzeno e ureia, apresentaram comportamento semelhante ao verificado no presente trabalho, com aumento da intensidade na faixa de pH de 5 a 9. O estudo constatou a mesma tendência crescente e máxima intensidade no pH 9, sugerindo que a desprotonação beneficia a fluorescência nas soluções alcalinas e demonstrando que as mudanças de pH tiveram amplo efeito nos processos de transições eletrônicas dentro dos defeitos de estado (Yang *et al.*, 2019).

Ademais, pela relação da intensidade fluorescente normalizada (F/F_0), Figura 33 (b), observa-se esse mesmo padrão crescente do pH 2 até pH 9, seguido por uma leve queda em pHs 10 e 11. O comportamento em pH 7 desloca-se do padrão, demonstrando uma redução pontual, que pode estar relacionada a uma transição entre os efeitos de protonação e desprotonação dos grupos funcionais (Liu *et al.*, 2021).

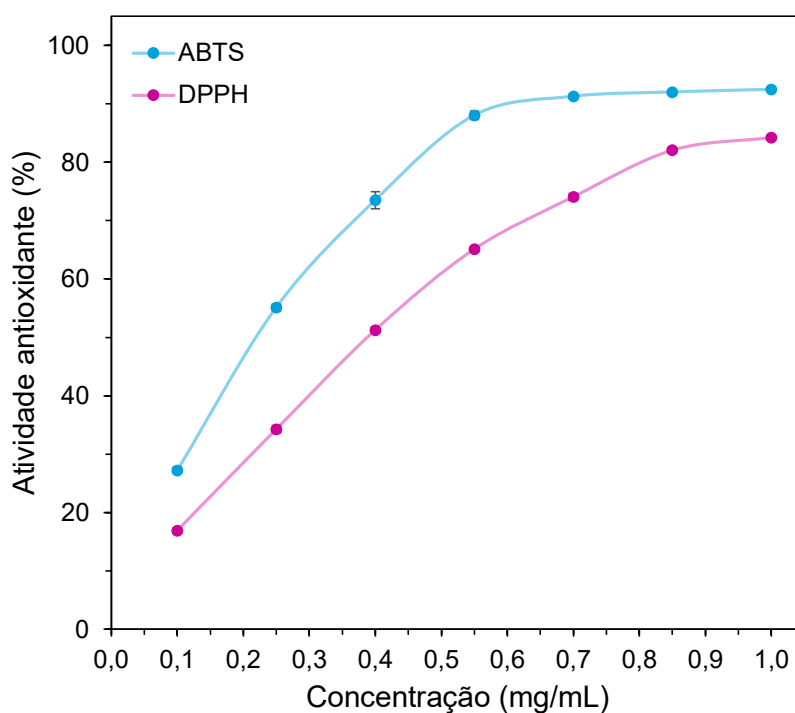
Os resultados de potencial zeta, Figura 29 (b), corroboram com esses achados ao sugerir estabilidade coloidal em meios básicos, o que contribui para o aumento na intensidade fluorescente. Em meios ácidos, a menor estabilidade favorece a aglomeração das partículas, o que prejudica o sinal fluorescente.

Assim, a fluorescência dos CDs apresenta uma resposta dependente do pH, correlacionada com a estabilidade coloidal e os processos de protonação/

desprotonação dos grupos funcionais na superfície dos nanomateriais (Xu *et al.*, 2022). Dessa forma, essa propriedade pode ser benéfica na aplicação dos CDs como indicadores de pH, como no estudo de Zhang *et al.* (2023), em embalagens alimentícias inteligentes capazes de fornecer informações sobre a degradação dos alimentos.

Com o intuito de avaliar as propriedades funcionais dos CDs, o potencial antioxidante frente aos radicais livres DPPH e ABTS foi determinado. Para isso, construíram-se curvas (Figura 34) utilizando concentrações de 0,1 mg/mL a 1 mg/mL do material liofilizado. Apesar do material em solução também ter sido testado, a atividade antioxidante (AA%) foi de apenas 25% devido à baixa concentração (0,16 mg/mL). Isso limitou a construção da curva a partir da solução, impossibilitando a comprovação do uso nos filmes poliméricos nas frações mássicas estabelecidas (0,08 % e 0,16%).

Figura 34 – Atividade antioxidante da amostra CDs-RA-HA9 pelos métodos DPPH e ABTS



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Na Figura 34, observa-se o potencial promissor dos CDs em relação aos radicais livres, exibindo um comportamento dependente da dose da concentração dos nanomateriais, até alcançar um valor constante.

No método ABTS, o material manteve relativa constância a partir de 0,85 mg/mL, com uma atividade antioxidante de 92%. Já no método DPPH, não foi possível atingir esse platô, sendo registrada uma atividade máxima de 84,25% em 1 mg/mL. A atividade antioxidante pode ser atribuída à presença de grupos amina, -OH e COOH na superfície dos CDs, os quais têm a capacidade de doar elétrons para estabilizar os radicais livres, comportamento também relatado por Deng *et al.* (2023) e Li *et al.* (2023). As curvas obtidas também foram utilizadas para determinar a concentração de material necessária para reduzir em 50% a atividade do radical livre (EC₅₀). As validações de ambas as metodologias estão apresentadas no apêndice A. No método DPPH, a concentração de EC₅₀ foi de 0,39 mg/mL, enquanto no método ABTS foi de 0,22 mg/mL. A maior eficiência observada no ABTS pode estar associada à melhor solubilidade dos CDs na solução aquosa em comparação à solução etanólica do DPPH, como discutido também por Khan *et al.* (2024).

Comparando com a literatura, as concentrações para alcançar o valor de EC₅₀ são variados. CDs sintetizados a partir de casca de cebola e alho obtiveram EC₅₀ em concentrações inferiores (0,16 mg/mL e 0,08 mg/mL, por DPPH), enquanto CDs derivados do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes tempos de síntese necessitaram de concentrações superiores (2,8 mg/mL, 2,7 mg/mL e 3,9 mg/mL, por DPPH) (Bankoti *et al.*, 2017; Parveen *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2015). De forma semelhante, Koutamehr *et al.* (2023) encontraram, pelo método de ABTS, % AA de 28% na concentração de 0,1 mg/mL, 38% a 0,2 mg/mL e 63% a 0,3 mg/mL. Entretanto, Khan *et al.* (2024), ao sintetizarem CDs a partir da casca de couve-rábano roxo, atingiram o valor de EC₅₀ em 0,025 mg/mL, por ABTS.

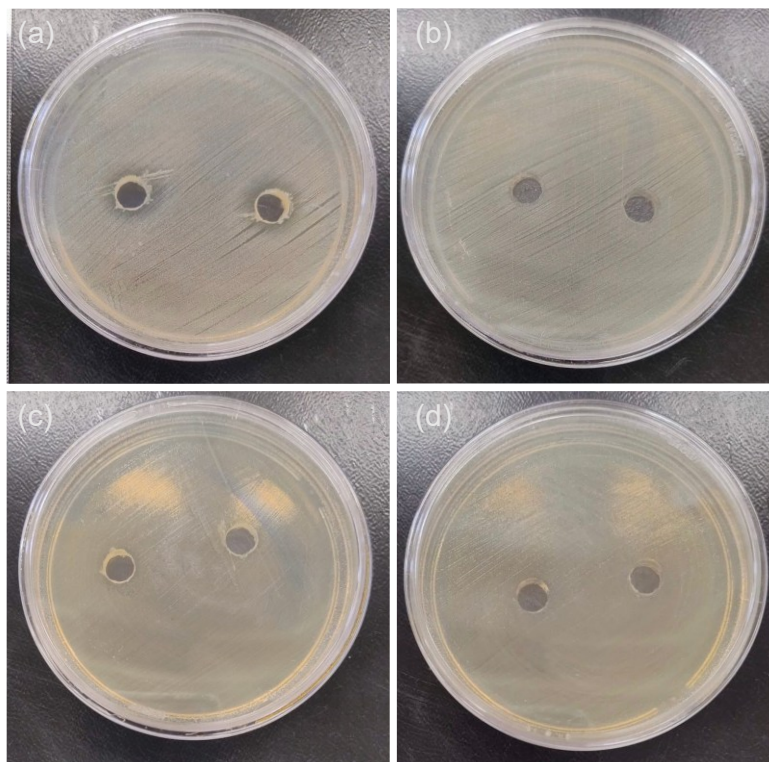
As variações nos resultados podem ser atribuídas a diversos fatores, incluindo a matéria-prima (influenciada por fatores genéticos e ambientais), as condições de síntese (tempo, temperatura e métodos) e a metodologia empregada para avaliar a atividade antioxidante. Além disso, essas particularidades resultam em valores significativamente distintos, e a ausência de um padrão universal para a medição da

atividade antioxidante dificulta comparações diretas entre estudos, igualmente observado por Mores (2018).

Embora a amostra CDs-RA-HA9 demonstre um potencial antioxidante promissor, seus resultados podem ser aprimorados, considerando sua fonte abundante em compostos bioativos. Assim, estudos futuros devem ser realizados, uma vez que fatores como tempo de armazenamento das amostras, condições de síntese e o envelhecimento do resíduo de acerola tenham impactado negativamente na preservação dos compostos bioativos.

Para verificar a funcionalidade biológica da amostra, um ensaio microbiano para avaliar os seus potenciais como agentes antibacterianos frente a *S. aureus* e *E. coli*, foi realizado, conforme apresentado na Figura 35. Nesse caso, também foram utilizadas as concentrações estabelecidas para os filmes compósitos.

Figura 35 – Atividade antibacteriana da amostra CDs-RA-HA9 na concentração de: (a) 0,08%; (b) 0,16% frente a *S. aureus*; e (c) 0,08%; (d) 0,16% frente a *E. coli*



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Conforme Figura 35, a amostra nas concentrações de 0,08% e 0,16% não demonstraram atividade antibacteriana. Esse comportamento pode ser atribuído à baixa concentração do material utilizado, possivelmente insuficiente para inibir o crescimento bacteriano.

Estudos realizados a partir de fontes naturais mostraram, através do mesmo método de difusão em ágar, CDs com potenciais antimicrobianos, como o trabalho de Li *et al.* (2023). Os CDs derivados de casca de pomelo, na concentração de 100 mg/mL, apresentaram atividade antimicrobiana frente as bactérias *E. coli* e *L. monocytogenes*, exibindo uma zona de inibição de 3,53 mm e 3,43 mm, respectivamente. Entretanto, os resultados promissores da literatura foram possíveis devido à alta concentração e estado liofilizado do material. De forma semelhante, altas concentrações, 40 mg/mL e 80 mg/mL, tiveram que ser utilizadas para apresentar uma zona de inibição de 10 mm e 19 mm de diâmetro, respectivamente, para *E. coli*, evidenciando uma dependência da atividade com relação a concentração de CDs (Ezati *et al.*, 2022b).

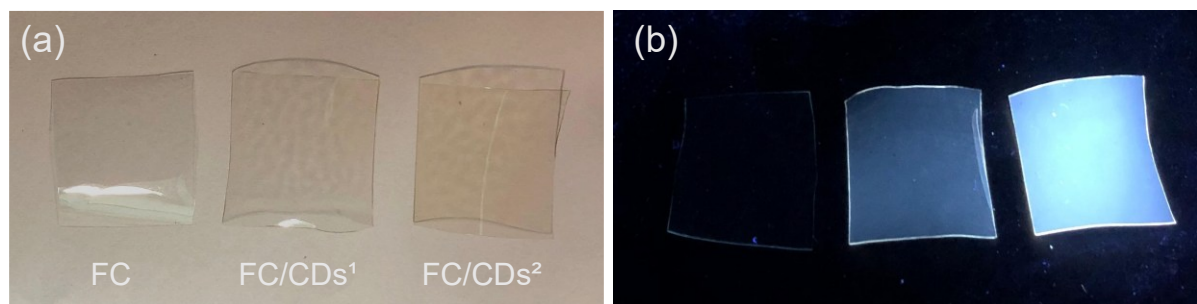
No presente trabalho, o rendimento mássico reduzido do material liofilizado impossibilitou a avaliação em concentrações mais elevadas. Apesar disso, a amostra CDs-RA-HA9 apresentou excelentes características morfológicas, físico-químicas e promissora atividade antioxidante, indicando sua viabilidade para aplicações em matrizes poliméricas. Dessa forma, optou-se por avançar com a incorporação dos CDs nos filmes compósitos, explorando seu potencial na aprimoração das características físicas, mecânicas e funcionais dos polímeros de PVA.

4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes compósitos (FCs) foram produzidos pela incorporação dos CDs nas concentrações de 0%, 0,08% e 0,16% à matriz polimérica de PVA, definidas com base no rendimento mássico e identificados, respectivamente como FC, FC/CDs¹ e FC/CDs². Alinhado aos princípios de sustentabilidade e química verde, a aplicação do material foi explorada em estado líquido, evitando etapas adicionais com elevado consumo de energia e tempo prolongados, como a liofilização. A Figura 36 mostra os filmes produzidos sob luz visível e luz UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). Imagens adicionais dos

filmes em estado líquido e ainda sobre as placas de Petri estão apresentadas no apêndice D.

Figura 36 – Imagem dos filmes após secagem em estufa: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$)



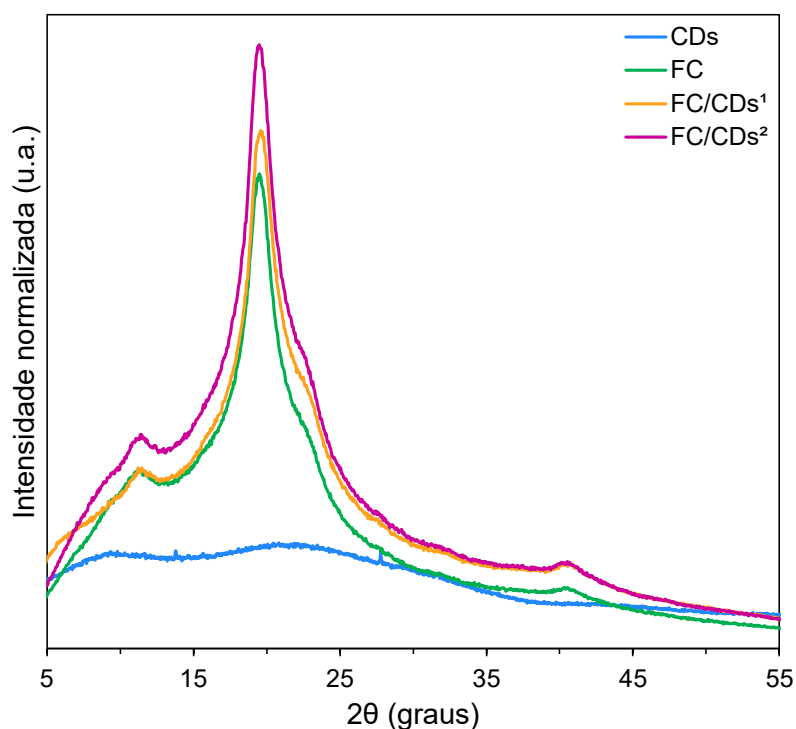
Fonte: elaborado pela autora (2025)

A Figura 36 (a) revela uma sutil variação na coloração dos filmes, com o FC/CDs² exibindo um tom levemente amarronzado, sem comprometer a transparência essencial para aplicações visuais. Já na Figura 36 (b), observam-se diferenças nas intensidades fluorescentes dos FCs produzidos. O FC não apresentou fluorescência, enquanto os filmes FC/CDs¹ e FC/CDs² exibiram intensidades proporcionais às concentrações de CDs empregadas, confirmando a incorporação bem-sucedida dos nanomateriais.

Esses resultados sugerem uma relação direta entre a quantidade de CDs e a emissão fluorescente, comportamento similar ao reportado por Patil *et al.* (2020), onde filmes compósitos com diferentes concentrações de CDs mantiveram o caráter transparente, aspecto relevante para a aceitação do material em aplicações práticas.

As propriedades estruturais dos CDs e dos FCs nas diferentes concentrações foram avaliadas por DRX, conforme mostra a Figura 37. O objetivo principal da análise foi investigar a cristalinidade referente ao PVA/glicerol e avaliar como os CDs afetam essa característica.

Figura 37 – Padrão de difração de raios X (DRX) da amostra de *carbon dots* e dos FCs



Fonte: elaborado pela autora (2025)

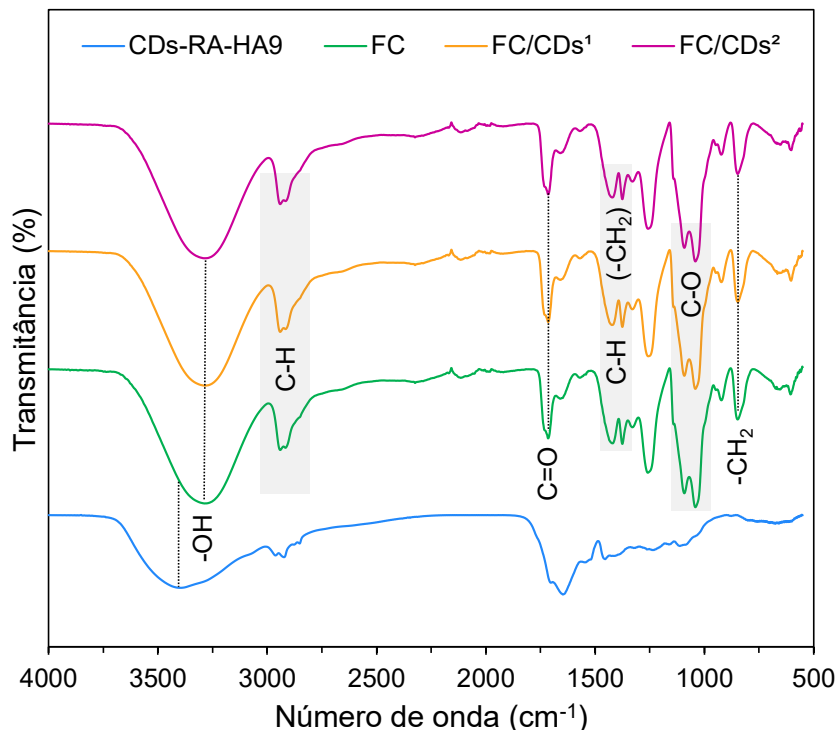
Os perfis de DRX apresentam dois picos de difração característicos do PVA (FC – linha verde) em aproximadamente $2\theta = 19,5^\circ$ e $40,4^\circ$, associados à sua natureza semicristalina. Os difratogramas dos filmes com CDs, FC/CDs¹ (linha laranja) e FC/CDs² (linha rosa) indicaram um leve aumento na intensidade dos picos de difração à medida que a concentração dos CDs aumentava, demonstrando a interação entre os materiais e sugerindo um melhor efeito na organização estrutural e aumento da cristalinidade do polímero. No entanto, os picos característicos dos CDs ($2\theta = 9,4^\circ$ e $21,2^\circ$) não foram claramente observados nos difratogramas, possivelmente devido à baixa concentração dos nanomateriais e à proximidade dos picos dos CDs com o PVA, o que dificultou sua distinção.

Além disso, observa-se um pico adicional em $2\theta = 11,34^\circ$ presente em todos os difratogramas dos FCs, que pode estar associado à interação entre o PVA e o glicerol. O glicerol atua como plastificante, influenciando a organização das cadeias poliméricas e resultando no formato desse pico (Jamali; Shaikh; Chandio, 2023).

Comportamentos semelhantes são reportados na literatura. Em estudo realizado por Hajeeassa *et al.* (2018), o PVA puro apresentou dois picos de difração em $2\theta = 19,35^\circ$ e 40° , atribuídos, respectivamente, ao plano cristalino e à estrutura semicristalina do material, ambos relacionados à sua alta afinidade em formar ligações de hidrogênio. Da mesma forma, filmes produzidos com CDs/PVA demonstraram picos semelhantes em $2\theta = 19,36^\circ$ e $44,4^\circ$, indicando que a incorporação dos CDs não modificou a estrutura cristalina do polímero (Alaş *et al.*, 2022). Em outro estudo, pesquisadores, ao analisarem os filmes de PVA incorporados com CDs, visualizaram picos em $2\theta = 19,6^\circ$ e $40,8^\circ$, indicando somente um aumento na cristalinidade (Hu *et al.*, 2016), semelhante ao observado neste estudo.

Os espectros de FTIR dos CDs e dos FCs estão ilustrados na Figura 38, evidenciando as interações químicas e confirmando a incorporação dos CDs na matriz polimérica.

Figura 38 – Espectros de FTIR da amostra de *carbon dots* e FCs.



Fonte: elaborado pela autora (2025)

A partir do espectro de FTIR, observa-se que não houve diferenças significativas entre os espectros do FC (linha verde), FC/CDs¹ (linha laranja) e

FC/CDs² (linha rosa), apresentando bandas de absorção muito similares. Possivelmente, devido as baixas concentrações de material na estrutura polimérica as bandas características dos CDs foram ofuscadas.

As bandas largas em torno de 3401 cm^{-1} (CDs) e 3285 cm^{-1} (FCs), referentes as vibrações de alongamento -OH, são atribuídas à presença de grupos hidroxila tanto nos CDs quanto no PVA. Nessas bandas observa-se um leve deslocamento para menores números de ondas nos FCs, sugerindo a ocorrência de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do polímero e do nanomaterial, o que comprova a sua incorporação na matriz. Comportamento igualmente relatado por Alaş *et al.* (2022) e Zhao *et al.* (2022), confirmando a presença desses grupos funcionais em sistemas semelhantes.

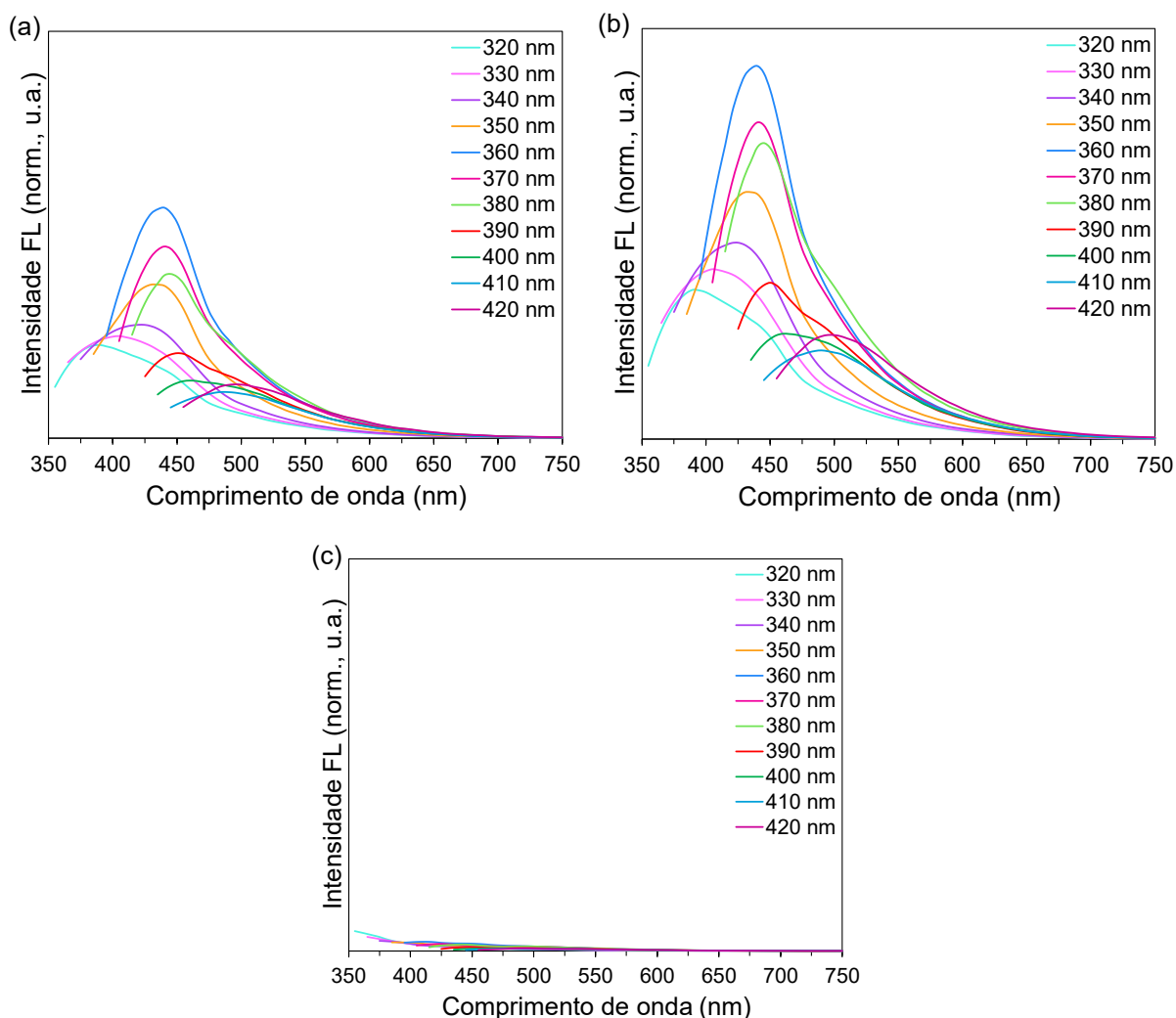
Em 2940 cm^{-1} e 2916 cm^{-1} , identificam-se as vibrações de alongamento assimétrico das ligações C-H. Além disso, vibrações de deformação dos grupos C-H/CH₂ são observadas em 1421 cm^{-1} e 1329 cm^{-1} , enquanto vibrações de alongamento fora do plano dos grupos -CH₂ são verificadas em 847 cm^{-1} , alinhando-se com os dados encontrados por Abedi-Firoozjah *et al.* (2023).

A banda em 1658 cm^{-1} evidencia a presença de ligações C=O dos grupos carbonílicos, sugerindo a existência de grupos funcionais oxigenados. Já a banda em 1041 cm^{-1} está relacionada às ligações C-O, características dos grupos éter presentes na cadeia polimérica do PVA (Hajeeassa *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2016).

Dessa forma, verifica-se que as bandas características do PVA são predominantes nos espectros, o que é esperado devido ao polímero ser o principal componente nos FCs. A ausência de novas bandas sugere que a interação entre os CDs e o PVA ocorreu através de ligações de hidrogênio, indicando alta compatibilidade entre os materiais. Resultados semelhantes foram relatados por Cheng *et al.* (2023), que também observaram a incorporação eficiente dos CDs na estrutura polimérica do PVA, sem formação de novas ligações covalentes e grupos funcionais.

As propriedades ópticas dos filmes produzidos a partir de biopolímeros são frequentemente alteradas pela adição de nanomateriais, conferindo-lhes propriedades adicionais, como fluorescência (Ezati *et al.*, 2022). A Figura 39 apresenta os espectros de emissão normalizados dos filmes em solução obtidos sob varredura em diferentes comprimentos de excitação (λ_{exc} = 320 nm a 420 nm) e sem diluição.

Figura 39 – Espectros de emissão normalizados dos filmes nos comprimentos de onda de 320 nm a 420 nm: (a) FC/CDs¹; (b) FC/CDs²; (c) FC



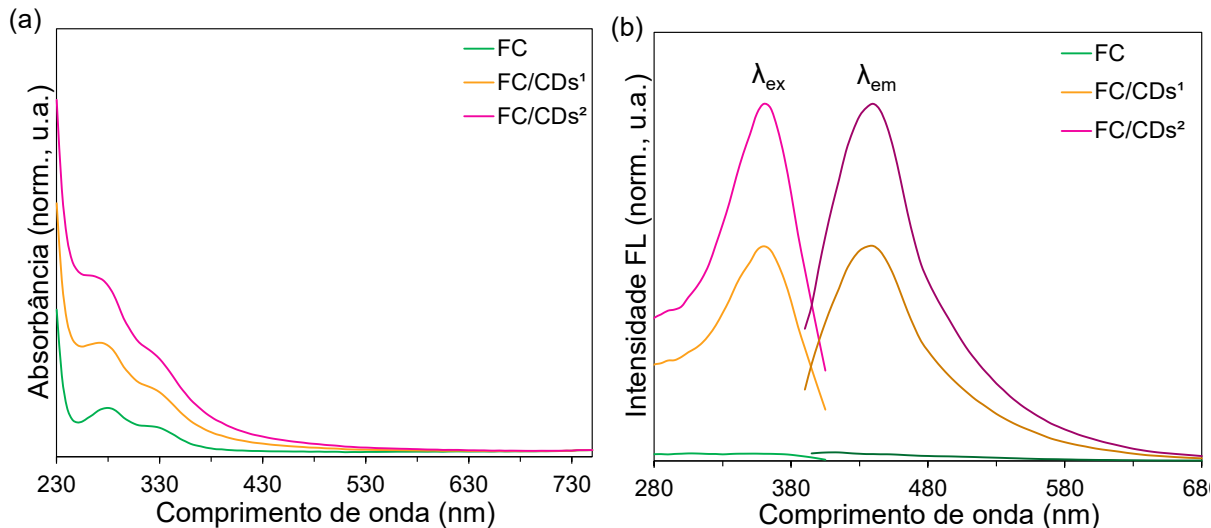
Fonte: elaborado pela autora (2025)

Pelos espectros de emissão do FC, Figura 39 (c), observa-se uma intensidade fluorescente extremamente baixa, em contraste com os filmes contendo CDs. Por outro lado, os filmes FC/CDs¹ e FC/CDs², Figura 39 (a-b), apresentaram intensidades proporcionais às concentrações de CDs empregadas, corroborando com os

resultados visuais apresentados na Figura 36. Além disso, os espectros demonstraram que a intensidade fluorescente dos filmes depende do comprimento de onda de excitação, sendo maximizada em $\lambda_{exc} = 360$ nm. Esse comportamento é o mesmo evidenciado para os CDs sintetizados, indicando que a propriedade óptica foi preservada e está exclusivamente relacionada aos grupos funcionais presentes no nanomaterial.

Os FC/CDs¹ e FC/CDs², sob a excitação máxima de 360 nm, apresentaram bandas de emissão em 440 nm, iguais às da amostra CDs-RA-HA9, conforme ilustrados na Figura 40 (b) pelos espectros de excitação (curvas azuladas) e de emissão (curvas roxas). Em contrapartida, o FC não apresentou bandas de excitação e emissão, confirmando que a matriz polimérica não interferiu nas propriedades fluorescentes dos nanomateriais.

Figura 40 – Espectros de (a) absorbância, (b) excitação ($\lambda_{em} = 440$ nm) e emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos FC, FC/CDs¹ e FC/CDs²



Fonte: elaborado pela autora (2025)

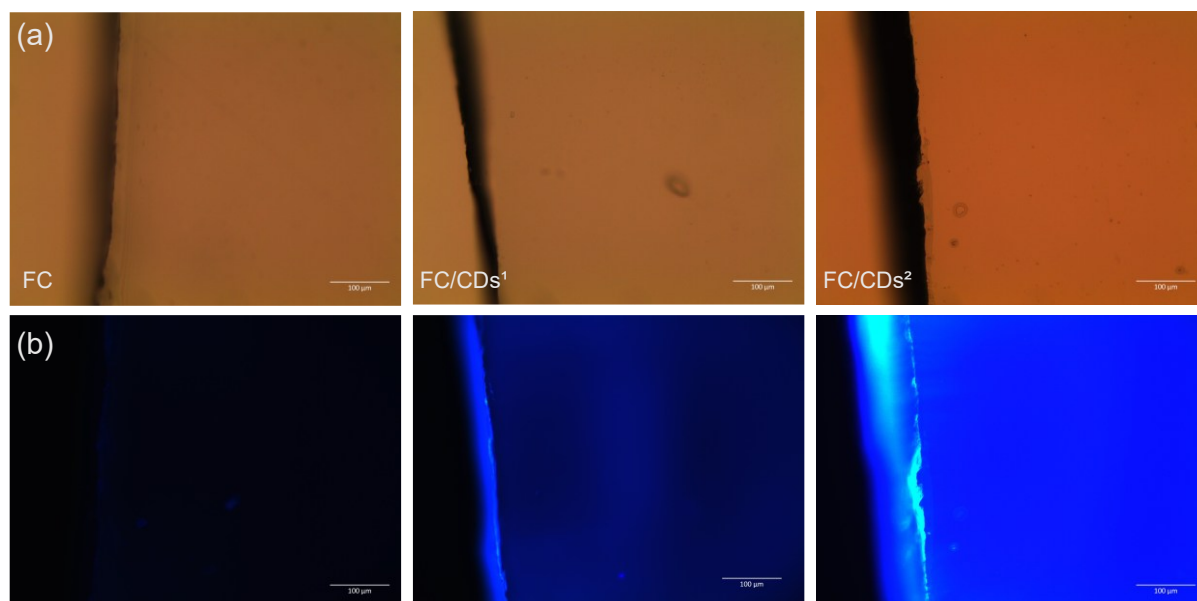
Estudos reportados na literatura, ao produzirem filmes compósitos a partir de diferentes materiais poliméricos contendo CDs, verificaram comportamentos semelhantes. Por exemplo, Alaş *et al.* (2022), ao combinarem CDs multicoloridos com PVA, identificaram comprimentos de onda similares aos espectros de emissão dos CDs em solução. Igualmente, filmes de gelatina e alginato contendo CDs,

demonstraram leves desvios nos comprimentos de ondas de excitação e emissão, atribuídos à interação entre os biopolímeros e os nanomateriais (Li *et al.*, 2023).

Além disso, a Figura 40 (a) apresenta as varreduras de absorção dos filmes em distintas concentrações da amostra de CDs. A análise apresenta picos na região do ultravioleta (230 nm – 330 nm) para todos os filmes, incluindo o FC, indicando que essa absorção é, em partes, característica do PVA. Entretanto, com a incorporação da amostra de CDs (FC/CDs¹ e FC/CDs²), há um aumento proporcional nas intensidades de absorção, evidenciando uma resposta óptica ampliada. Assim, os picos em $\lambda_{\text{abs}} = 280$ nm e as caudas suaves em $\lambda_{\text{abs}} = 330$ nm são potencializados pela adição dos nanomateriais, possivelmente associados aos grupos funcionais presentes nos CDs. Comportamentos semelhantes são relatados na literatura, indicando que filmes de PVA puro apresentam baixa absorção, a qual é intensificada com a incorporação de CDs, resultando em picos característicos entre 270 nm e 330 nm (Alaş *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2022).

Para comprovar a preservação da fluorescência após a secagem dos filmes, uma análise de microscopia óptica foi realizada, conforme ilustrado na Figura 41. Os filmes foram avaliados com aumento de 20 vezes, em campo claro, e sob exposição de 353,92 ms em filtro azul.

Figura 41 – Imagens de microscopia óptica dos filmes em diferentes condições de iluminação: (a) campo claro; (b) filtro azul (λ_{exc} : 330 nm – 385 nm)



Fonte: elaborado pela autora (2025)

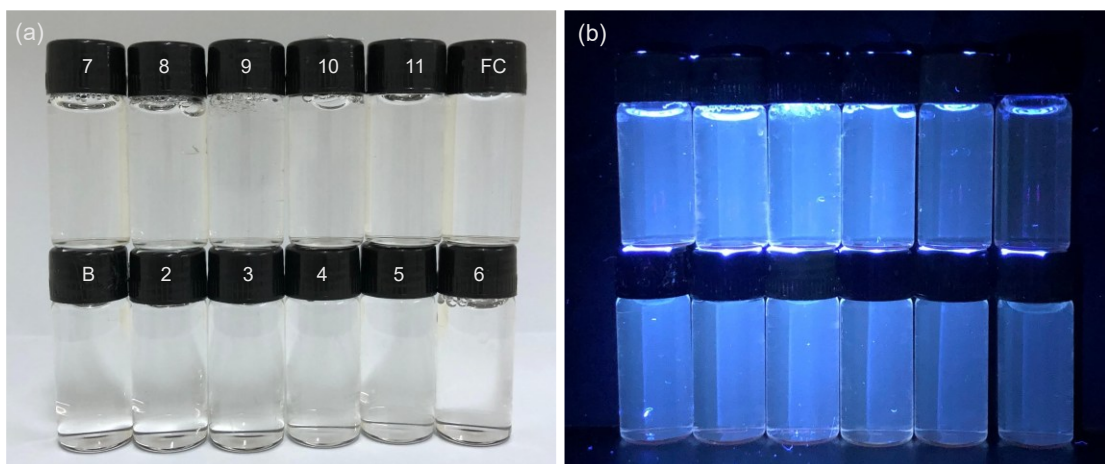
Conforme as imagens de microscopia óptica no campo claro (Figura 41 (a)), diferenças aparentes entre os três filmes não foram observadas. É possível evidenciar que a espessura dos materiais aumentou com a concentração da amostra de CDs, indicado pelo crescimento da região escura e correspondente ao corte lateral realizado nos filmes.

Através do filtro azul, Figura 41 (b), verifica-se que a fluorescência é originada dos filmes, sem influência do vidro ou do filtro empregado. Os resultados corroboram as demais análises, demonstrando que o aumento na concentração da amostra de CDs intensifica a fluorescência dos filmes, sendo o FC/CDs² a condição com maior sinal fluorescente. Embora o PVA apresente uma leve fluorescência na região azul, sua intensidade é mínima em comparação aos filmes contendo CDs.

A influência do pH na intensidade fluorescente foi investigada também para os filmes produzidos com o objetivo de avaliar se o comportamento observado nos CDs puros se mantinha ou se a solução polimérica alterava a resposta fluorescente. Assim, o efeito do pH sob a intensidade de sinal foi avaliado entre as faixas de pH 2 a 11. A Figura 42 ilustra as soluções de FC/CDs² em diferentes pHs sob luz visível e luz UV (λ_{exc} = 365 nm). O filme FC/CDs² foi selecionado para as imagens devido a sua

maior eficiência luminosa. Além disso, para assegurar a padronização, foram adotadas as mesmas condições empregadas na avaliação da amostra CDs-RA-HA9.

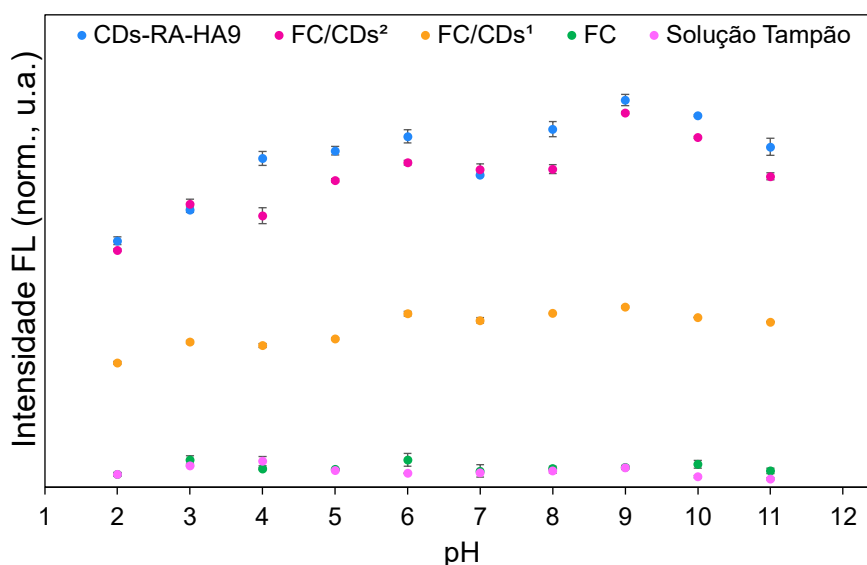
Figura 42 – Imagem dos FC/CDs² sob influência de diferentes pHs (diluição de 10 vezes) sob: (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$)



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Notavelmente, a partir da Figura 42 (a), não é possível verificar alterações na coloração das soluções dos filmes diluídos. Por outro lado, sob luz UV, como mostrado na Figura 42 (b), observa-se uma variação sutil nas intensidades fluorescentes, especialmente em pHs mais alcalinos (pH 8 a 10). Apesar disso, algumas intensidades são muito próximas ao estado inicial (B), o que torna a identificação precisa mais desafiadora. Assim, análises quantitativas foram realizadas para avaliar as emissões pontuais dos FCs sob diferentes pHs, cujos resultados estão apresentados na Figura 43.

Figura 43 – Relação da fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$) dos filmes, da amostra de CDs e da solução tampão sob influência de diferentes pHs



Fonte: elaborado pela autora (2025)

As análises quantitativas revelam que o FC e as soluções tampão apresentaram intensidades próximas de zero, sendo insignificantes em comparação com as amostras FC/CDs¹, FC/CDs² e CDs-RA-HA9. Dessa forma, os efeitos dos controles foram desconsiderados na interpretação dos resultados.

Pelo gráfico é possível verificar um padrão dependente da intensidade fluorescente com a variação do pH para os filmes contendo a amostra de CDs, comportamento semelhante ao observado para os CDs puros. De forma geral, a intensidade de emissão aumentou com o pH, até atingir valor máximo em pH 9 e diminuir novamente nos pHs 10 e 11. Portanto, em meios ácidos a intensidade fluorescente é significativamente menor do que em meios alcalinos, sugerindo o mesmo comportamento de protonação e desprotonação identificados nos CDs puros.

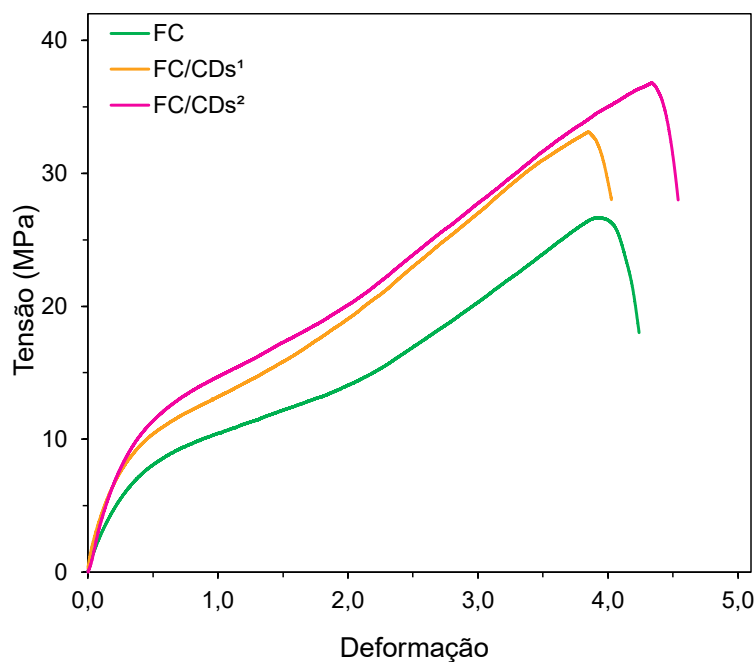
Além disso, os desvios observados em pH 7 são novamente identificados, possivelmente devido à estabilidade das cargas influenciada pelos efeitos de protonação e desprotonação, resultando em uma transição que reduz a intensidade da fluorescência. Ademais, o FC/CDs² exibiu uma maior intensidade fluorescente em comparação ao FC/CDs¹, corroborando o impacto positivo da concentração de CDs nas propriedades ópticas dos filmes. Estudo relatado por Zhang *et al.* (2020), ao

produzirem filmes de PVA contendo CDs derivados de ácido clorogênico, verificaram dependência similar da fluorescência com a variação do pH. Assim como nos CDs puros, a intensidade de fluorescência aumentou sob condições alcalinas, com valor máximo também registrado em pH 9 (Zhang *et al.*, 2020).

Dessa forma, os FCs apresentam um promissor potencial para aplicações em embalagens inteligentes, atuando como sensores fluorescentes no monitoramento das mudanças de pH do produto e do meio.

Os ensaios mecânicos são fundamentais para avaliar o efeito dos *carbon dots* nas propriedades mecânicas dos filmes de PVA. Essas propriedades foram analisadas por meio da determinação da tensão máxima de ruptura, que indica a resistência do material sob pressões aplicadas até o ponto de ruptura, e da deformação elástica, que descreve o comportamento do material até esse ponto (Abedi-Firoozjah *et al.*, 2023). A Figura 44 apresenta o diagrama de tensão versus deformação para todas as amostras analisadas.

Figura 44 – Curvas de tensão-deformação dos FCs



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Os nanomateriais, como os *carbon dots*, possuem tamanho reduzido e alta abundância em grupos funcionais, características ideais para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. A incorporação deles contribui para a formação de uma rede reticulada uniforme com o PVA, identificado também nos estudos de Abedi-Firoozjah *et al.* (2023) e Hu *et al.* (2016). Como pode-se observar na Figura 44, houve um ligeiro aumento na tensão e na deformação a partir da adição dos CDs na matriz polimérica.

A Tabela 12 mostram as médias e desvios padrão das propriedades mecânicas analisadas, incluindo a tensão máxima e a deformação para os diferentes FCs.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas e ângulo de contato dos FCs

Filmes	Espessura (mm)	Tensão máxima (MPa)	Deformação (%)	Ângulo de contato (°)
FC	0,104 ± 0,018 ^a	23,90 ± 2,84 ^a	373,87 ± 19,09 ^a	45,11 ± 3,40 ^a
FC/CDs ¹	0,113 ± 0,019 ^a	34,54 ± 3,16 ^b	376,03 ± 37,72 ^a	46,78 ± 2,11 ^a
FC/CDs ²	0,115 ± 0,016 ^a	39,49 ± 4,11 ^b	418,11 ± 30,40 ^a	67,70 ± 0,96 ^b

Fonte: elaborado pela autora (2025)

Legenda: Letras minúsculas iguais representam que não há diferenças significativas na coluna (p<0,05)

De acordo com a Tabela 12, observa-se um aumento na tensão máxima ao comparar o FC com os filmes contendo CDs. A análise de *Tukey* indicou que tanto FC/CDs¹ quanto FC/CDs² diferem significativamente do FC, mas não apresentam diferença significativa entre si, sugerindo que a presença de CDs aumenta a resistência à tração, mas que incrementos adicionais na concentração não promovem alterações estatisticamente relevantes nesse parâmetro.

Quanto a deformação, não houve diferenças significativas entre os filmes, indicando que a adição de CDs não impactou de forma estatisticamente relevante a elongação dos filmes. Ainda, os filmes não apresentaram diferenças significativas na espessura dos filmes, indicando que o aumento na resistência à tração não foi atribuído as alterações na espessura.

Esses resultados indicam que os CDs atuam como agentes reforçadores da matriz polimérica, formando uma rede flexível e resistente. Isso ocorre devido às fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e carboxila presentes na superfície dos CDs e na matriz de PVA, observado de forma semelhante por Rani *et al.* (2020) e Roy, Ezati e Rhim (2021). Além disso, a presença do glicerol como agente plastificante pode estar proporcionando essa maior flexibilidade aos filmes, conforme relatado também por Basiak, Lenart e Debeaufort (2018), Tarique, Sapuan e Khalina (2021). A adição dos CDs em concentrações controladas proporcionou maior resistência aos materiais. Notavelmente, mesmo em concentrações mais elevadas, os CDs aprimoram as propriedades, sem tornar os filmes quebradiços.

As propriedades mecânicas são influenciadas por diferentes fatores, como o método de síntese dos CDs, o tipo de polímero e os processos de formação dos filmes, apresentando resultados diversificados entre os trabalhos reportados na literatura.

Zhao *et al.* (2022) obtiveram filmes de PVA mais espessos, em comparação ao controle, e com melhores resistências à tração, porém com valores inferiores de alongamento na ruptura à medida que a concentração dos CDs aumentava. Por exemplo, na concentração de 0,00%, a espessura foi de 0,038 mm, a resistência à tração de 56,86 MPa e a deformação de 51,79%. Com o aumento da concentração de CDs para 1%, a espessura aumentou para 0,042 mm, a resistência à tração aumentou para 92,32 MPa e a deformação diminuiu para 39,59% (Zhao *et al.*, 2022a).

Por outro lado, Roy; Ezati; Rhim (2021) ao incrementarem a concentração de CDs observaram um aumento na espessura, na resistência à tração e à deformação dos filmes de gelatina/carragenina. O filme polimérico puro apresentou espessura de 0,054 mm, resistência à tração de 52,8 MPa e deformação de 3,9%. Com o aumento da concentração de CDs para 5%, a espessura obtida foi de 0,061 mm, a resistência à tração de 81,2 MPa e a deformação de 6,4% (Roy; Ezati; Rhim, 2021).

Além disso, o ângulo de contato dos filmes foi avaliado com o objetivo de verificar a hidrofiliabilidade dos materiais. Os resultados estão apresentados na Tabela 12 e as imagens dos ensaios estão disponíveis no apêndice D. Filmes produzidos a

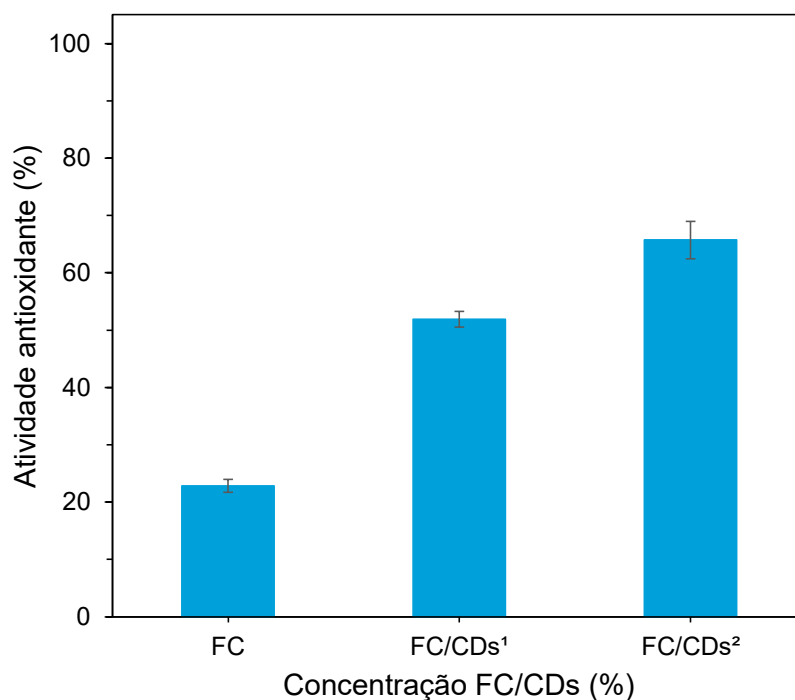
partir de biopolímeros geralmente são considerados hidrofílicos quando os valores de ângulo de contato são menores que 65° (Ezati *et al.*, 2021).

Para a avaliação do ângulo de contato, dos filmes com a água, verificou-se que o FC/CDs² foi o único que apresentou significância, indicando que os filmes se tornaram menos hidrofílicos com a adição dos CDs. Isso pode estar relacionado à presença dos compostos aromáticos na superfície do nanomaterial, reduzindo os grupos hidrofílicos livres na matriz polimérica, como verificado por Li *et al.* (2023). Por outro lado, FC e FC/CDs¹ não apresentaram diferença significativa entre si, mostrando que a adição de CDs em baixa concentração não altera de forma relevante a molhabilidade da matriz polimérica.

Estudos na literatura apresentam resultados variados de ângulo de contato. Por exemplo, filmes de quitosana/gelatina sem e com CDs derivados de glicose apresentaram ângulos de contato de 53,6° e 50°, respectivamente, indicando uma ligeira redução dependente da concentração, porém sem diferenças estatísticas significativas (Ezati *et al.*, 2022). De forma semelhante, filmes a base de gelatina/carragenina com CDs derivados de cogumelo Enoki mostraram um aumento inicial de 58,2° para 58,8°, seguido de uma diminuição para 56° em altas concentrações (Roy; Ezati; Rhim, 2021). Filmes de gelatina/alginato puro apresentaram ângulo de contato de 76,2° e 97,1° com a introdução dos CDs derivados de casca de pomelo, evidenciando maior hidrofobicidade (Li *et al.*, 2023). Portanto, verifica-se que a molhabilidade dos filmes é altamente dependente da composição e das interações entre os CDs e as matrizes poliméricas.

As propriedades funcionais dos FCs foram avaliadas com o objetivo de explorar seus potenciais em aplicações como embalagens ativas, considerando que diversas mudanças na qualidade dos alimentos estão relacionadas a reações de oxidação (Zhang *et al.*, 2023). Para tanto, o potencial antioxidante dos filmes foi determinado pelo método ABTS, conforme exposto na Figura 45. Os filmes mostraram-se insolúveis em etanol, composto usado para dissolução do radical DPPH, sendo inviável realizar o ensaio por esse método.

Figura 45 – Atividade antioxidante dos diferentes filmes pelo método ABTS



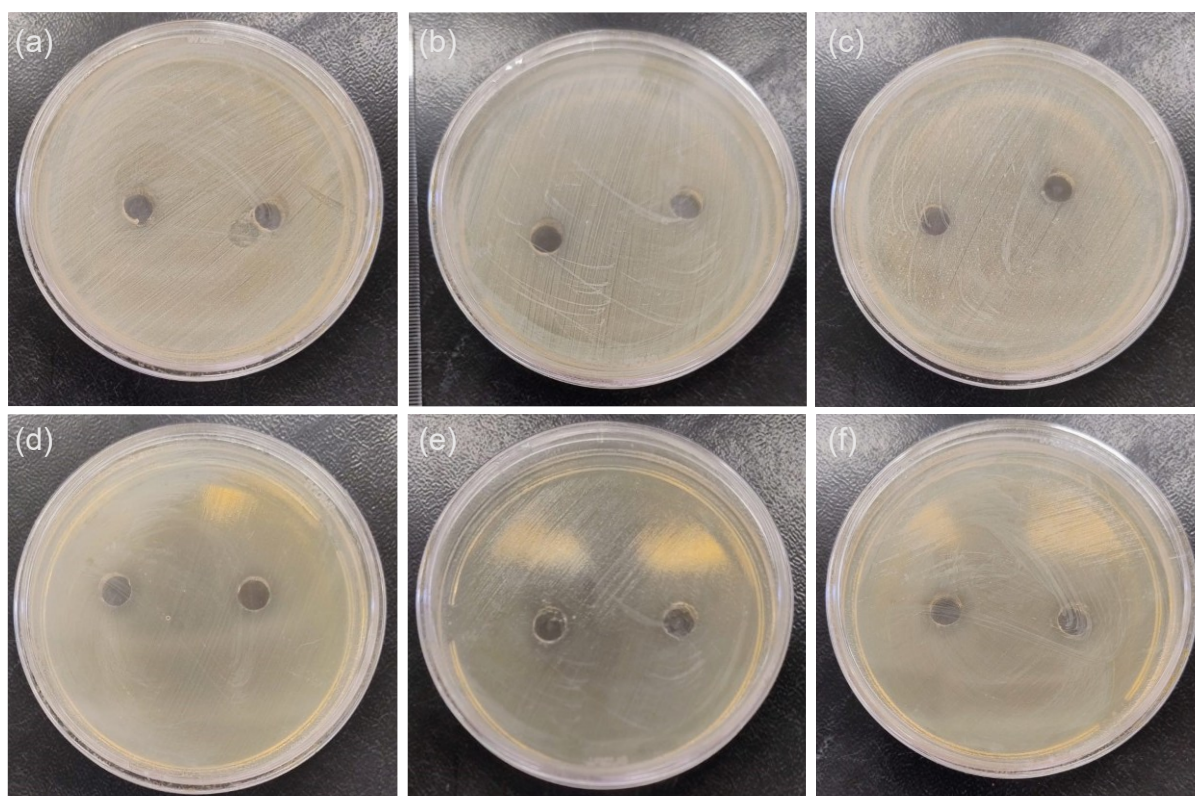
Fonte: elaborado pela autora (2025)

A partir do gráfico, observa-se um aumento crescente na atividade antioxidante dos filmes, evidenciando suas capacidades de reagir diretamente com os radicais livres e desempenhar um papel protetor contra os processos oxidativos. O FC apresentou um percentual antioxidante moderado ($31,15\% \pm 6,91\%$), enquanto os filmes com CDs exibiram maior eficiência, com destaque para o FC/CDs², que apresentou a maior atividade antioxidante ($72,12\% \pm 8,52\%$). Os desvios padrão consideráveis podem ser atribuídos à repetição de cada amostra (oito vezes), o que proporcionou uma avaliação mais robusta e confiável, mas também resultou em uma maior variação entre as medidas. Os resultados reforçam o potencial dos materiais para uso em embalagens ativas.

Estudos semelhantes reportaram valores aproximados de atividade antioxidante, como filmes de PVA incorporados com CDs a 0,25% que alcançaram 84,47% de eliminação do radical livre (Zhao *et al.*, 2022b), enquanto filmes de gelatina/carragena a 1% obtiveram 65% de eliminação do radical livre ABTS (Roy; Ezati; Rhim, 2021).

Para compreender as propriedades funcionais, análises de difusão em ágar foram conduzidas para avaliar a atividade antibacteriana dos filmes contendo CDs, considerando que muitos processos de deterioração estão relacionados ao crescimento bacteriano (Zhang *et al.*, 2023). A Figura 46 ilustra o ensaio de atividade antibacteriana dos filmes para as bactérias *S. aureus* e *E. coli*.

Figura 46 – Atividade antibacteriana das amostras: (a) FC; (b) FC/CDs¹; (c) FC/CDs² frente a *S.aureus*; e (d) FC; (e) FC/CDs¹; (f) FC/CDs² frente a *E. coli*



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Conforme pode ser observado na Figura 46, não houve a formação de halo de inibição em nenhuma condição. Esse resultado já era esperado devido aos próprios resultados obtidos para o CDs puros. A ausência da atividade pode estar relacionada à baixa concentração de CDs incorporada nos filmes, inferior aos estudos reportados na literatura (Ezati *et al.*, 2022; Fu *et al.*, 2022), ou à metodologia empregada. É possível que o método de difusão em meio sólido a partir de orifício não seja o mais adequado para avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes, isso por conta que a interação entre o polímero e o agente antimicrobiano pode ter limitado a liberação do ativo, impedindo a formação dos halos. Estudos que optaram por análises de

concentração inibitória mínima (Alaş *et al.*, 2022) e contagem de colônias (Fan *et al.*, 2019), obtiveram resultados promissores, indicando que outros métodos podem ser mais sensíveis para avaliar a atividade antimicrobiana de filmes poliméricos.

De modo geral, os filmes poliméricos à base de CDs obtiveram resultados promissores para aplicações em embalagens ativas e inteligentes, apresentando potenciais antioxidantes e variações de intensidade fluorescente dependentes do pH. Além disso, os filmes com CDs se mostraram resistentes e ao mesmo tempo flexíveis, característica extremamente importante para aplicações em embalagens alimentícias. Em todos os casos o melhor filme foi o FC/CDs², onde pode-se verificar maiores eficiências das características físicas, químicas, mecânicas e funcionais.

4.4 AVALIAÇÃO DOS OBJETIVOS

Diante dos resultados expostos, o Quadro 1 apresenta em suma os objetivos propostos e as respectivas respostas obtidas.

Quadro 1 – Avaliação dos objetivos e resultados obtidos

Objetivos Específicos	Respostas Obtidas
Averiguar se a composição química e o perfil térmico do RA favorecem a síntese dos CDs sem degradar seus constituintes.	O RA demonstrou uma composição química rica em carbono, caracterizando-o como um precursor promissor na síntese dos CDs. Na temperatura de 200 °C, evita-se a degradação completa dos polissacarídeos.
Investigar se há alterações ópticas relevantes entre os métodos de carbonização, hidrotermal convencional e hidrotermal com agitação, na síntese dos CDs a partir do resíduo de acerola.	Houve diferenças ópticas consideráveis entre as diferentes rotas de síntese, sendo o método HA o de melhor desempenho, com RQ de 21,8%.
Avaliar se os parâmetros de síntese tempo, temperatura e volume de H ₂ O/g RA influenciam no rendimento quântico dos CDs-RA, utilizando o método mais eficaz identificado.	Os parâmetros de síntese se mostraram extremamente relevantes, onde temperaturas moderadas (200 °C), tempos curtos (1 h) e volumes reduzidos (proporção 1:10) maximizaram os RQs (20,1%).
Analisar se a intensidade luminescente dos CDs é influenciada com a mudança de pH.	A fluorescência demonstrou uma resposta dependente do pH, com

	melhores intensidades em meios básicos e maximizada em pH 9.
Investigar se os CDs-RA apresentam potencial de retardar os processos oxidativos e a deterioração microbiológica.	Os CDs-RA apresentaram promissoras propriedades antioxidantes. Porém, nas concentrações estimadas para os FCs, não exibiram potenciais antibacterianos.
Verificar se a incorporação dos CDs na matriz polimérica de PVA impacta as propriedades mecânicas e funcionais do filme.	Os filmes apresentaram melhoras nas características mecânicas (maior resistência) e promissora atividade antioxidante. Em todos os casos, o FC/CDs ² mostrou melhores resultados.
Objetivo Geral	Resposta Obtida
Investigar o desempenho dos CDs produzidos a partir do resíduo de acerola no desenvolvimento de um filme compósito de PVA apresentando funcionalidades ativas e inteligentes.	Os CDs apresentaram características ópticas, morfológicas, físico-químicas e biológicas promissoras para incorporação em PVA. A implementação demonstrou bons resultados preliminares, sugerindo potencial para uso na área alimentícia.

Fonte: elaborado pela autora (2025)

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, os *carbon dots* sintetizados a partir do resíduo de acerola foram incorporados com sucesso na matriz polimérica de PVA, via implementação de processos mais sustentáveis baseados em recursos renováveis e alinhados aos princípios da química verde.

O resíduo da acerola, rico em compostos lignocelulósicos, mostrou-se uma fonte abundante, inovadora e de baixo custo para obtenção dos CDs, aplicados pela primeira vez como precursores na síntese desses nanomateriais fluorescentes.

O método hidrotermal com agitação demonstrou maior eficiência, atribuída ao sistema fechado com agitação constante, favorecendo o RQ, variável de interesse. A condição de 200 °C, tempo de 1 h e proporção de 1:10 se mostrou a mais eficaz, maximizando a intensidade fluorescente e resultando na melhor performance entre todas as condições testadas.

Os CDs-RA-HA9 sintetizados apresentaram excelentes características morfológicas, físico-químicas, ópticas e funcionais, incluindo sensibilidade ao pH e promissora atividade antioxidante, atreladas à sua composição química abundante em grupos funcionais.

A incorporação dos CDs nos filmes de PVA melhorou as propriedades mecânicas, atuando como agentes reforçadores, e conferiu características ativas e inteligentes ao polímero.

Apesar dos avanços alcançados, o baixo rendimento de síntese limitou a realização de análises complementares e a continuidade de testes com novas metodologias. Estudos futuros poderiam ser realizados para aprimorar ainda mais as características promissoras dos materiais, explorando estratégias para aumentar o rendimento, uso de concentrações mais elevadas, formulações alternativas e outras metodologias que permitam identificar e compreender detalhadamente o real potencial dos filmes e dos CDs, como na atividade antimicrobiana.

Assim, combinando os princípios de qualidade e segurança alimentar com a redução dos impactos ambientais, sociais e econômicos, este trabalho ofereceu uma base sólida para otimizações futuras e aplicações em amostras de alimentos perecíveis, promovendo avanços sustentáveis no uso dos nanomateriais na área alimentícia.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Aumber; MARIANA, Lim Tuti; PHAN, Anh N. **Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2018.
- ABEDI-FIROOZJAH, Reza *et al.* PVA/starch films: An updated review of their preparation, characterization, and diverse applications in the food industry. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 118, p. 107903, 2023.
- ABRAHAM, Joselyn Elizabeth; BALACHANDRAN, Manoj. **Fluorescent Mechanism in Zero-Dimensional Carbon Nanomaterials: A Review**. [S. l.]: Springer, 2022.
- ADAIKALAPANDI, Subitha *et al.* Bamboo stem biomass waste-derived excitation-dependent carbon dots for nanomolar detection of fungicide dodine in real samples and their pH-sensitive bacterial interaction studies. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 141, 2024.
- ADHIKARI, Sushil; NAM, Hyungseok; CHAKRABORTY, Jyoti P. Conversion of solid wastes to fuels and chemicals through pyrolysis. *In*: WASTE BIOREFINERY: POTENTIAL AND PERSPECTIVES. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 239–263.
- AGNOL, Lucas Dall *et al.* Green synthesis of Spirulina-based carbon dots for stimulating agricultural plant growth. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], v. 30, 2021.
- AHUJA, Vishal *et al.* Quantum dot synthesis from waste biomass and its applications in energy and bioremediation. **Chemosphere**, [s. l.], v. 293, 2022.
- AI, Lin *et al.* **Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2021.
- ALAFEEF, Maha *et al.* **Carbon Dots: From Synthesis to Unraveling the Fluorescence Mechanism**. [S. l.]: John Wiley and Sons Inc, 2023.
- ALAM, Al Mahmnur *et al.* Synthesis of carbon quantum dots from cabbage with down- and up-conversion photoluminescence properties: excellent imaging agent for biomedical applications. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 17, n. 7, p. 3791–3797, 2015a. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/gc/c5gc00686d>. Acesso em: 17 mar. 2024.
- ALAŞ, Melis Özge *et al.* Multicolor Emitting Carbon Dot-Reinforced PVA Composites as Edible Food Packaging Films and Coatings with Antimicrobial and UV-Blocking Properties. **ACS Omega**, [s. l.], v. 7, n. 34, p. 29967–29983, 2022.
- ALVES, Hélia. **Aproveitamento de resíduos de acerola para a obtenção de açúcares utilizando tratamento ácido e enzimático**. 2021. - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

AMORATI, Riccardo; C. FOTI, Mario; VALGIMIGLI, Luca. Antioxidant Activity of Essential Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 61, n. 46, p. 10835–10847, 2013.

APAK, Reşat *et al.* Comparative Evaluation of Various Total Antioxidant Capacity Assays Applied to Phenolic Compounds with the CUPRAC Assay. **Molecules** **2007**, Vol. 12, Pages 1496–1547, [s. l.], v. 12, n. 7, p. 1496–1547, 2007. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/12/7/1496/htm>. Acesso em: 10 maio 2024.

ARMAREGO, Wilfred L. F. **Purification of laboratory chemicals**. 8. ed. [S. l.]: Butterworth Heinemann, 2017.

Associação Brasileira de Resíduos e Meio Ambiente. (2023). Panorama de resíduos sólidos no Brasil 2023. Disponível em: https://www.abrema.org.br/wp-content/uploads/dlm_uploads/2024/03/Panorama_2023_P1.pdf. Acesso em: 20 jan. 2024.

ÁVILA, J. Mejía *et al.* Avocado seeds derived carbon dots for highly sensitive Cu (II)/Cr (VI) detection and copper (II) removal via flocculation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 446, 2022.

AZEVEDO, Paulo Roberto Medeiros de. **Introdução à Estatística**. 3. ed. Natal, RN: EDUFRN, 2016.

BANKOTI, Kamakshi *et al.* Onion derived carbon nanodots for live cell imaging and accelerated skin wound healing. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 5, n. 32, p. 6579–6592, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/tb/c7tb00869d>. Acesso em: 16 dez. 2024.

BARATI, Ali *et al.* Synthesis of biocompatible and highly photoluminescent nitrogen doped carbon dots from lime: Analytical applications and optimization using response surface methodology. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 47, p. 325–332, 2015.

BARHOUM, Ahmed *et al.* **A review on carbon dots as innovative materials for advancing biomedical applications: synthesis, opportunities, and challenges**. [S. l.]: Springer, 2023.

BASIAK, Ewelina; LENART, Andrzej; DEBEAUFORT, Frédéric. How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films. **Polymers**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 412, 2018. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6415220/>. Acesso em: 18 jan. 2025.

BELWAL, Tarun *et al.* **Phytopharmacology of Acerola (Malpighia spp.) and its potential as functional food**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2018.

BHATT, Shreya *et al.* Green route for synthesis of multifunctional fluorescent carbon dots from Tulsi leaves and its application as Cr (VI) sensors, bio-imaging and

patterning agents. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 167, p. 126–133, 2018.

BORGES, Otília Mônica Alves *et al.* Integrated green-based methods to recover bioactive compounds from by-product of acerola processing. **LWT**, [s. l.], v. 151, 2021.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

BRESSI, Viviana *et al.* Recent advances in the synthesis of carbon dots from renewable biomass by high-efficient hydrothermal and microwave green approaches. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [s. l.], v. 40, p. 100742, 2023.

CAETANO, Ana Carla *et al.* Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de acerola. **Brazilian Journal of food technology**, [s. l.], v. 12, n. 02, p. 155–160, 2009.

CAO, Mengmeng *et al.* A yellow carbon dots-based phosphor with high efficiency for white light-emitting devices. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 206, p. 97–104, 2019.

CAPELEZZO, Ana Paula. **Avaliação da atividade antimicrobiana de filmes poliméricos biodegradáveis aditivados com compostos à base de zinco**. 2017. Dissertação - Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Chapecó, 2017.

CARVALHO, Joston *et al.* Hydrothermal Synthesis to Water-stable Luminescent Carbon Dots from Acerola Fruit for Photoluminescent Composites Preparation and its Application as Sensors. **Materials Research**, [s. l.], v. 22, n. 3, 2019.

CHAHAL, Shawninder *et al.* Green synthesis of carbon dots and their applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 41, p. 25354–25363, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/ra/d1ra04718c>. Acesso em: 15 dez. 2024.

CHANDRA, Subhash *et al.* Mustard seeds derived fluorescent carbon quantum dots and their peroxidase-like activity for colorimetric detection of H₂O₂ and ascorbic acid in a real sample. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1054, p. 145–156, 2019.

CHATZIMARKOU, Anna *et al.* Selective FRET-based sensing of 4-nitrophenol and cell imaging capitalizing on the fluorescent properties of carbon nanodots from apple seeds. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 258, p. 1152–1160, 2018.

CHEN, Menglin *et al.* Solvent-Free Pyrolysis Strategy for the Preparation of Biomass Carbon Dots for the Selective Detection of Fe³⁺ Ions. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 10, 2022.

CHEN, Wei Hsin; KUO, Po Chih. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. **Energy**, [s. l.], v. 35, n. 6, p. 2580–2586, 2010.

CHENG, Xiaoyue *et al.* Cellulose Nanofiber/Polyvinyl Alcohol-Based pH-Responsive Films Containing Anthocyanin and Carbon Dots. **ACS Applied Polymer Materials**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 6307–6317, 2023.

CHRISTENSEN, Ingeborg Lie; SUN, Ya Ping; JUZENAS, Petras. Carbon dots as antioxidants and prooxidants. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 667–676, 2011.

CHUNDURI, L. A. Avinash *et al.* Carbon Quantum Dots from Coconut Husk: Evaluation for Antioxidant and Cytotoxic Activity. **Materials Focus**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 55–61, 2016.

CONTE, Milena. **Obtenção de hidrolisado hemicelulósico de acerola e utilização como meio de cultura em fermentação com *Saccharomyces cerevisiae* recombinante para aproveitamento de arabinose**. 2023. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2023.

DE ARAUJO, Renato E.; DOMINGUEZ, Christian T. Absolute and Relative Methods for Fluorescence Quantum Yield Evaluation of Quantum Dots. **Methods in molecular biology (Clifton, N.J.)**, [s. l.], v. 2135, p. 37–51, 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32246327/>. Acesso em: 18 jan. 2025.

DE CARVALHO, Natália R. *et al.* Caracterização física e química da biomassa usada como combustível sólido em uma caldeira. **Química Nova**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 35–40, 2021.

DE OLIVEIRA, Djalma M. *et al.* Desenvolvimento de um Fluorímetro Artesanal e Propostas para sua Aplicação nas Aulas Práticas de Disciplinas de Química Analítica Instrumental nos Cursos de Graduação. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 2438–2456, 2015.

DEEPIKA; KUMAR, Lokesh; GAIKWAD, Kirtiraj K. **Carbon dots for food packaging applications**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2023.

DEKA, Manash Jyoti; CHOWDHURY, Devasish; NATH, Bhabesh Kumar. **Recent development of modified fluorescent carbon quantum dots-based fluorescence sensors for food quality assessment**. [S. l.]: Springer, 2022.

DELA CRUZ, Ma Ivy S. *et al.* Preparation of highly photoluminescent carbon dots from polyurethane: Optimization using response surface methodology and selective detection of silver (I) ion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 568, p. 184–194, 2019.

DENG, Wen Wen *et al.* Hydrothermally Derived Green Carbon Dots from Broccoli Water Extracts: Decreased Toxicity, Enhanced Free-Radical Scavenging, and Anti-

Inflammatory Performance. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 1307–1319, 2023.

DEVI, Pooja *et al.* Waste derivitized blue luminescent carbon quantum dots for selenite sensing in water. **Talanta**, [s. l.], v. 170, p. 49–55, 2017.

DING, Hui *et al.* Surface states of carbon dots and their influences on luminescence. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 127, n. 23, 2020.

D'OCA, Caroline da Ros Montes. **Ferramentas espectroscópicas na análise de compostos orgânicos: uma aproximação descomplicada**. Curitiba: Intersaberes, 2021. v. 1 Disponível em: <https://plataforma.bvirtual.com.br>. Acesso em: 4 fev. 2024.

DOLAI, Susmita *et al.* **Tunable fluorescent carbon dots: synthesis progress, fluorescence origin, selective and sensitive volatile organic compounds detection**. [S. l.]: Bellwether Publishing, Ltd., 2021.

EZATI, Parya *et al.* Carbon quantum dots-based antifungal coating film for active packaging application of avocado. **Food Packaging and Shelf Life**, [s. l.], v. 33, 2022.

EZATI, Parya *et al.* CMC and CNF-based intelligent pH-responsive color indicator films integrated with shikonin to monitor fish freshness. **Food Control**, [s. l.], v. 126, p. 108046, 2021.

FAN, Kai *et al.* Effect of carbon dots with chitosan coating on microorganisms and storage quality of modified-atmosphere-packaged fresh-cut cucumber. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s. l.], v. 99, n. 13, p. 6032–6041, 2019.

FERJANI, Hela *et al.* Facile synthesis of carbon dots by the hydrothermal carbonization of avocado peels and evaluation of the photocatalytic property. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 160, p. 111866, 2024.

FIUZA, Thiago *et al.* On the Colloidal Stability of Nitrogen-Rich Carbon Nanodots Aqueous Dispersions. **C Journal of Carbon Research**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 74, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2311-5629/5/4/74/htm>. Acesso em: 10 jan. 2025.

FU, Bofei *et al.* Carbon dots enhanced gelatin/chitosan bio-nanocomposite packaging film for perishable foods. **Chinese Chemical Letters**, [s. l.], v. 33, n. 10, p. 4577–4582, 2022.

GEORGE, Hema Sindhuja *et al.* Green synthesis of biomass derived carbon dots via microwave-assisted method for selective detection of Fe³⁺ ions in an aqueous medium. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 157, p. 111348, 2023.

GOGOI, Mumee *et al.* Assessments of pyrolysis kinetics and mechanisms of biomass residues using thermogravimetry. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 4, p. 40–49, 2018.

GUO, Jianhua *et al.* Facile synthesis of multifunctional red-emissive carbon dots for fluorescent quercetin and pH sensing. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 208, p. 110766, 2023.

HAJEEASSA, Khdejah S. *et al.* Nanocomposites containing polyvinyl alcohol and reinforced carbon-based nanofiller: A super effective biologically active material. **Nanobiomedicine**, [s. l.], v. 5, p. 1849543518794818, 2018. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6109842/>. Acesso em: 5 jan. 2025.

HU, Meng *et al.* PVA/Carbon Dot Nanocomposite Hydrogels for Simple Introduction of Ag Nanoparticles with Enhanced Antibacterial Activity. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 301, n. 11, p. 1352–1362, 2016.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2017). Produção de Acerola. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/acerola/br>. Acesso em: 20 jan. 2024.

ISSA, Mohammed Abdullah *et al.* Fabrication, characterization and response surface method optimization for quantum efficiency of fluorescent nitrogen-doped carbon dots obtained from carboxymethylcellulose of oil palms empty fruit bunch. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 584–592, 2020.

JAFARZADEH, Shima *et al.* Advanced technologies in biodegradable packaging using intelligent sensing to fight food waste. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 261, p. 129647, 2024.

JAMALI, Abdul Rauf; SHAIKH, Asif Ahmed; CHANDIO, Ali Dad. **Enhancing the Flexibility of PVA Membrane through Glycerol Addition**. [S. l.: s. n.], 2023.

JING, Hong Hui *et al.* **Green Carbon Dots: Synthesis, Characterization, Properties and Biomedical Applications**. [S. l.]: MDPI, 2023.

JONES, S. Solomon; SAHATIYA, Parikshit; BADHULIKA, Sushmee. One step, high yield synthesis of amphiphilic carbon quantum dots derived from chia seeds: A solvatochromic study. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 41, n. 21, p. 13130–13139, 2017.

JÚNIOR, Sílvio Vaz. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Uma abordagem sustentável**. Documento, 31ed. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2020. Disponível em: www.embrapa.br/fale.

KANG, Chao *et al.* A Review of Carbon Dots Produced from Biomass Wastes. **Nanomaterials** 2020, Vol. 10, Page 2316, [s. l.], v. 10, n. 11, p. 2316, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/11/2316/htm>. Acesso em: 18 jan. 2025.

KANG, Zhenhui; LEE, Shuit Tong. **Carbon dots: Advances in nanocarbon applications**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2019.

KHAN, Ajahar *et al.* Carrageenan-based multifunctional packaging films containing Zn-carbon dots/anthocyanin derived from Kohlrabi peel for monitoring quality and extending the shelf life of shrimps. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 432, 2024.

KHAN, Ajahar *et al.* pH-sensitive green tea-derived carbon quantum dots for real-time monitoring of shrimp freshness. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 666, p. 131242, 2023.

KHAN, Ajahar; EZATI, Parya; RHIM, Jong Whan. pH Indicator Integrated with Carbon Quantum Dots of Glucose to Monitor the Quality of Fish and Shrimp. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 554–569, 2024.

KOSHY, Rekha Rose *et al.* Preparation of pH sensitive film based on starch/carbon nano dots incorporating anthocyanin for monitoring spoilage of pork. **Food Control**, [s. l.], v. 126, 2021.

KOUTAMEHR, Mahmoud Esmaeili *et al.* Sour whey-derived carbon dots; synthesis, characterization, antioxidant activity and antimicrobial performance on foodborne pathogens. **LWT**, [s. l.], v. 184, 2023.

KUMARA, B. N.; KALIMUTHU, Palraj; PRASAD, K. S. **Synthesis, properties and potential applications of photoluminescent carbon nanoparticles: A review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2023.

LADDHA, Harshita *et al.* Waste to value transformation: Converting Carica papaya seeds into green fluorescent carbon dots for simultaneous selective detection and degradation of tetracycline hydrochloride in water. **Environmental Research**, [s. l.], v. 227, p. 115820, 2023.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy Third Edition**. 3. ed. [S. l.]: Ed. Springer, 2006. v. 1

LEVITUS, Marcia. Tutorial: Measurement of fluorescence spectra and determination of relative fluorescence quantum yields of transparent samples. **Methods and Applications in Fluorescence**, [s. l.], v. 8, n. 3, 2020.

LI, Xiangcao *et al.* Advances and perspectives in carbon dot-based fluorescent probes: Mechanism, and application. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 431, p. 213686, 2021.

LI, Yongshi *et al.* Crosslinked fish scale gelatin/alginate dialdehyde functional films incorporated with carbon dots derived from pomelo peel waste for active food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 253, 2023.

LI, Jiurong *et al.* The Emerging Development of Multicolor Carbon Dots. **Small**, [s. l.], v. 18, n. 51, p. 2205099, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smll.202205099>. Acesso em: 10 jan. 2025.

LI, Tian-xiang *et al.* Unraveling fluorescent mechanism of biomass-sourced carbon dots based on three major components: Cellulose, lignin, and protein. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 394, p. 130268, 2024.

LIM, Shi Ying; SHEN, Wei; GAO, Zhiqiang. **Carbon quantum dots and their applications**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2015.

LIU, Haochi *et al.* A facile, green synthesis of biomass carbon dots coupled with molecularly imprinted polymers for highly selective detection of oxytetracycline. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 69, p. 455–463, 2019.

LIU, Cui *et al.* A Mini Review on pH-Sensitive Photoluminescence in Carbon Nanodots. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 8, p. 605028, 2021. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7862559/>. Acesso em: 18 jan. 2025.

LIU, Huaxin *et al.* A review of carbon dots in synthesis strategy. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 498, p. 215468, 2024.

LIU, Meng Li *et al.* **Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2019.

LIU, Zonglin *et al.* Target-oriented synthesis of high synthetic yield carbon dots with tailored surface functional groups for bioimaging of zebrafish, flocculation of heavy metal ions and ethanol detection. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 538, 2021.

LOOS, Marcio Rodrigo. **Nanociência e nanotecnologia: compósitos termofixos reforçados com nanotubos de carbono**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2014.

MA, Xiaohong *et al.* Highly fluorescent carbon dots from peanut shells as potential probes for copper ion: The optimization and analysis of the synthetic process. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 5, p. 1–10, 2017.

MACHADO, Lauren M.M. *et al.* Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. **Waste Management**, [s. l.], v. 113, p. 96–104, 2020.

MANZOOR, Sobiya *et al.* Carbon dots applications for development of sustainable technologies for food safety: A comprehensive review. **Applied Food Research**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 100263, 2023.

MATTHES, Julia; SCHMID, Markus. **Biogenic raw materials from food waste and by-products for smart packaging applications**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2024.

MENG, Weixue *et al.* **Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications**. [S. l.]: John Wiley and Sons Inc, 2019.

MERCY, Jessy Devadass *et al.* Rice husk assisted carbon quantum dots synthesis for amoxicillin sensing. **Results in Chemistry**, [s. l.], v. 6, p. 101219, 2023.

MESQUITA, Ana Cecília Nunes de. **Composição nutricional de resíduos de frutas com uso potencial na alimentação de aves**. 2018. - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2018.

MESQUITA, Patricia Campos *et al.* Untargeted metabolomic profile of recovered bioactive compounds by subcritical water extraction of acerola (*Malpighia emarginata* DC.) pomace. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 397, 2022.

MISHRA, Ranjeet Kumar; MOHANTY, Kaustubha. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 251, p. 63–74, 2018.

MISKINIS, Rafaela de Aquino Souza; DO NASCIMENTO, Lucas Ávila; COLUSSI, Rosana. **Bioactive compounds from acerola pomace: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2023.

MONJE, D. S. *et al.* Carbon dots from agroindustrial residues: a critical comparison of the effect of physicochemical properties on their performance as photocatalyst and emulsion stabilizer. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 20, 2021.

MOORE, Graham. **Nanotecnologia em embalagens**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2009. v. 2

MORES, Sabrina. **Avaliação da atividade antioxidante de extratos de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) e tarumã (*Vitex megapota mica*)**. 2018. - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

MURRU, Clarissa; BADÍA-LAÍÑO, Rosana; DÍAZ-GARCÍA, Marta Elena. Synthesis and characterization of green carbon dots for scavenging radical oxygen species in aqueous and oil samples. **Antioxidants**, [s. l.], v. 9, n. 11, p. 1–18, 2020.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud *et al.* Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. *In*: INTERFACE SCIENCE AND TECHNOLOGY. [S. l.]: Elsevier B.V., 2019. v. 28, p. 199–322.

NERI, Kátia Dias; SOUSA, Marcia Cristina de. **Análise Instrumental Inorgânica**. Curitiba: Intersaberes, 2022. v. 1 Disponível em: <https://plataforma.bvirtual.com.br>. Acesso em: 4 fev. 2024.

NG, H. K.Melvin; LIM, G. K.; LEO, C. P. Comparison between hydrothermal and microwave-assisted synthesis of carbon dots from biowaste and chemical for heavy metal detection: A review. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 165, p. 106116, 2021.

NOORKHAJAVI, Ghasem *et al.* Synthesis of self-targeted carbon nanodot for efficient cancer cell imaging and therapy. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 161, p. 112027, 2024.

OLADZADABBASABADI, Nazila *et al.* Turning food waste into value-added carbon dots for sustainable food packaging application: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 321, p. 103020, 2023.

Organização Mundial da Saúde. (2020). Estimating the burden of foodborne diseases. Disponível em: <https://www.who.int/activities/estimating-the-burden-of-foodborne-diseases>. Acesso em: 20 jan. 2024.

ORNELAS-HERNÁNDEZ, Luis Fernando; GARDUNO-ROBLES, Angeles; ZEPEDA-MORENO, Abraham. **A Brief Review of Carbon Dots–Silica Nanoparticles Synthesis and their Potential Use as Biosensing and Theragnostic Applications**. [S. l.]: Springer, 2022.

OUN, Ahmed A. *et al.* Recent advances in polyvinyl alcohol-based composite films and their applications in food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, [s. l.], v. 34, p. 100991, 2022.

OZYURT, Derya *et al.* **Properties, synthesis, and applications of carbon dots: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2023.

PACQUIAO, Melvin R. *et al.* Highly fluorescent carbon dots from enokitake mushroom as multi-faceted optical nanomaterials for Cr 6+ and VOC detection and imaging applications. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 453, p. 192–203, 2018.

PAPAIIOANNOU, Nikolaos; TITIRICI, Maria Magdalena; SAPELKIN, Andrei. Investigating the Effect of Reaction Time on Carbon Dot Formation, Structure, and Optical Properties. **ACS Omega**, [s. l.], v. 4, n. 26, p. 21658–21665, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.9b01798>. Acesso em: 10 jan. 2025.

PARVEEN, Shehla *et al.* Green Synthesis of Value-Added Fluorescent Carbon Dots from Sugarcane Bagasse and Their Antioxidant, Reducing and Catalytic Activities. **Sugar Tech**, [s. l.], 2023.

PATIL, Akshay S. *et al.* Photophysical insights of highly transparent, flexible and re-emissive PVA @ WTR-CDs composite thin films: A next generation food packaging material for UV blocking applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 400, 2020.

POLETTTO, Patrícia *et al.* Recovery of ascorbic acid, phenolic compounds and carotenoids from acerola by-products: An opportunity for their valorization. **LWT**, [s. l.], v. 146, 2021.

POSTAWA, Karol *et al.* Analyzing the kinetics of waste plant biomass pyrolysis via thermogravimetry modeling and semi-statistical methods. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 344, p. 126181, 2022.

PRAKASH, Anand; BASKARAN, Revathy. **Acerola, an untapped functional superfruit: a review on latest frontiers**. [S. l.]: Springer, 2018.

PUNDI, Arul; CHANG, Chi Jung. **Recent Advances in Synthesis, Modification, Characterization, and Applications of Carbon Dots**. [S. l.]: MDPI, 2022.

RAGHUVANSHI, Sharad *et al.* **Recent advances in biomacromolecule-based nanocomposite films for intelligent food packaging- A review.** [S. l.]: Elsevier B.V., 2023.

RANI, Shikha *et al.* Functionalized carbon dot nanoparticles reinforced soy protein isolate biopolymeric film. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 27, n. 10, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-020-02276-1>. Acesso em: 5 jan. 2025.

RE, Roberta *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, [s. l.], v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, 1999.

REINALDO, Juciklécia S. *et al.* Influence of grape and acerola residues on the antioxidant, physicochemical and mechanical properties of cassava starch biocomposites. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 93, 2021.

ROCHA, Juliana De Gregori da *et al.* Uncovering engineering and mechanistic insights in green synthesis of carbon dots from rice husks. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 505, p. 159364, 2025. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894725001639>. Acesso em: 18 jan. 2025.

ROY, Swarup; EZATI, Parya; RHIM, Jong Whan. Gelatin/Carrageenan-Based Functional Films with Carbon Dots from Enoki Mushroom for Active Food Packaging Applications. **ACS Applied Polymer Materials**, [s. l.], v. 3, n. 12, p. 6437–6445, 2021.

SABINO, Luiz Bruno de Sousa *et al.* Polysaccharides from acerola, cashew apple, pineapple, mango and passion fruit co-products: Structure, cytotoxicity and gastroprotective effects. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, [s. l.], v. 24, p. 100228, 2020.

SACHDEV, Abhay; GOPINATH, P. Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents. **Analyst**, [s. l.], v. 140, n. 12, p. 4260–4269, 2015.

SAHANA, Soumitra *et al.* **A recent update on development, synthesis methods, properties and application of natural products derived carbon dots.** [S. l.]: Springer, 2023.

SAHU, Swagatika *et al.* Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 48, n. 70, p. 8835–8837, 2012. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/cc/c2cc33796g>. Acesso em: 11 jan. 2025.

SALEMA, Arshad Adam; TING, Ryan Man Wai; SHANG, Yong Kuan. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 274, p. 439–446, 2019.

SALHA, Belal Abu *et al.* Plant-Derived Nitrogen-Doped Carbon Dots as an Effective Fertilizer for Enhanced Strawberry Growth and Yield. **ACS ES and T Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 1165–1175, 2023.

SANGJAN, Amornrat *et al.* Facile preparation of aqueous-soluble fluorescent polyethylene glycol functionalized carbon dots from palm waste by one-pot hydrothermal carbonization for colon cancer nanotheranostics. **Scientific Reports** **2022 12:1**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 1–18, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-022-14704-x>. Acesso em: 11 jan. 2025.

SANTOS, Edilayane da Nóbrega *et al.* Edible active film based on gelatin and *Malpighia emarginata* waste extract to inhibit lipid and protein oxidation in beef patties. **LWT**, [s. l.], v. 154, 2022.

SAWYER, Donald T.; HEINEMAN, William R.; BEEBE, Janice M. **Chemistry Experiments for Instrumental Methods**. [S. l.]: John Wiley and Sons, 1991. v. 1

SEESUEA, Chuleekorn *et al.* Green synthesis of elephant manure-derived carbon dots and multifunctional applications: Metal sensing, antioxidant, and rice plant promotion. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], v. 39, 2024.

SHAHIDI, Fereidoon; AMBIGAIPALAN, Priyatharini. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. **Journal of Functional Foods**, [s. l.], v. 18, p. 820–897, 2015.

SHI, Lihong *et al.* Eco-friendly synthesis of nitrogen-doped carbon nanodots from wool for multicolor cell imaging, patterning, and biosensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 235, p. 316–324, 2016.

SILVA, Jefferson David Oliveira da *et al.* Characterization of acerola (*Malpighia emarginata*) industrial waste as raw material for thermochemical processes. **Waste Management**, [s. l.], v. 107, p. 143–149, 2020.

SILVA, Jefferson David Oliveira da *et al.* Thermovalorization of acerola industrial waste by pyrolysis in a continuous rotary kiln reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 161, 2022.

SILVA, Priscila B.; DUARTE, Claudio R.; BARROZO, Marcos A.S. Dehydration of acerola (*Malpighia emarginata* D.C.) residue in a new designed rotary dryer: Effect of process variables on main bioactive compounds. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 98, p. 62–70, 2016.

SKOOG, Douglas *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. [S. l.]: São Paulo: Thomson Reuters, 2006. v. 1

SONG, Zhongqian *et al.* Multifunctional N,S co-doped carbon quantum dots with pH- and thermo-dependent switchable fluorescent properties and highly selective detection of glutathione. **Carbon**, [s. l.], v. 104, p. 169–178, 2016.

SOUSA, Diogo A. *et al.* Luminescent Carbon Dots from Wet Olive Pomace: Structural Insights, Photophysical Properties and Cytotoxicity. **Molecules**, [s. l.], v. 27, n. 19, 2022.

SUCUPIRA, N R *et al.* Métodos Para Determinação da Atividade Antioxidante de Frutos Methods for Measuring Antioxidant Activity of Fruits. **UNOPAR Cient Ciênc Biol Saúde**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 263–269, 2012.

SUL, Yoonjung; EZATI, Parya; RHIM, Jong Whan. Preparation of chitosan/gelatin-based functional films integrated with carbon dots from banana peel for active packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 246, p. 125600, 2023.

SUN, Ya Ping *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 128, n. 24, p. 7756–7757, 2006.

TAN, Xian Wen *et al.* Carbon dots production via pyrolysis of sago waste as potential probe for metal ions sensing. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 105, p. 157–165, 2014.

TARIQUE, J.; SAPUAN, S. M.; KHALINA, A. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (*Maranta arundinacea*) starch biopolymers. **Scientific Reports** 2021 **11:1**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 1–17, 2021. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-93094-y>. Acesso em: 18 jan. 2025.

THOKCHOM, Bothe *et al.* Green synthesis, characterization and biomedical applications of Centella asiatica-derived carbon dots. **Carbon Letters**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 1057–1071, 2023.

TOMA, Henrique E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.

TOMA, Henrique E.; SILVA, Delmárcio Gomes da; CONDOMITTI, Ulisses. **Nanotecnologia experimental**. [S. l.]: Editora Blucher, 2016.

VADIA, Foziya Yusuf *et al.* Fluorescence “Turn OFF-ON” detection of Fe³⁺ and propiconazole pesticide using blue emissive carbon dots from lemon peel. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 428, p. 136796, 2023.

VALEUR, Bernard; BERBERAN- SANTOS, Mário Nuno. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2. ed. [S. l.]: Wiley-VCH, 2001. v. 1

VASSILEV, Stanislav V. *et al.* An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, [s. l.], v. 94, p. 1–33, 2012.

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**, [s. l.], v. 286, p. 122024, 2023.

VIBHUTE, Anuja; PATIL, Tejaswini; PANDEY-TIWARI, Arpita. Bio-Conjugated Carbon Quantum Dots for Intracellular Uptake and Bioimaging Applications. **Journal of Fluorescence** **2025**, [s. l.], p. 1–11, 2025. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10895-024-04103-y>. Acesso em: 10 jan. 2025.

WANG, Min *et al.* Green synthesis of carbon dots using the flowers of *Osmanthus fragrans* (Thunb.) Lour. as precursors: application in Fe 3+ and ascorbic acid determination and cell imaging. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 411, n. 12, p. 2715–2727, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-019-01712-6>. Acesso em: 17 mar. 2024.

WATCHARAMONGKOL, Teera *et al.* Green hydrothermal synthesis of multifunctional carbon dots from cassava pulps for metal sensing, antioxidant, and mercury detoxification in plants. **Carbon Resources Conversion**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 100206, 2024.

WEI, Zhihong *et al.* Green synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots from *Allium fistulosum* for cell imaging. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 718–723, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/nj/c8nj05783d>. Acesso em: 18 jan. 2025.

WÜRTH, Christian *et al.* Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. **Nature Protocols**, [s. l.], v. 8, n. 8, p. 1535–1550, 2013.

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

XU, Jiyao *et al.* pH and solvent induced discoloration behavior of multicolor fluorescent carbon dots. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 648, p. 129261, 2022.

XU, Hao *et al.* **Progress in the development of photoactivated materials for smart and active food packaging: Photoluminescence and photocatalysis approaches**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2022.

XUE, Mingyue *et al.* Green preparation of fluorescent carbon dots from lychee seeds and their application for the selective detection of methylene blue and imaging in living cells. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 3, n. 33, p. 6783–6789, 2015.

XUE, Mingyue *et al.* Green synthesis of stable and biocompatible fluorescent carbon dots from peanut shells for multicolor living cell imaging. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 1698–1703, 2016.

YADAV, Rajnee *et al.* A study on the photophysical properties of strong green-fluorescent N-doped carbon dots and application for pH sensing. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 139, 2023.

YAN, Fanyong *et al.* **The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review**. [S. l.]: Springer-Verlag Wien, 2019.

YANG, Jiliang *et al.* Optimized preparation of nitrogen-doped carbon dots by response surface methodology and application in Cd²⁺ detection. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 233–239, 2019.

YANG, Pei *et al.* Orange-Emissive Carbon Quantum Dots: Toward Application in Wound pH Monitoring Based on Colorimetric and Fluorescent Changing. **Small**, [s. l.], v. 15, n. 44, 2019.

YE, Qianghua *et al.* Formation of N, S-codoped fluorescent carbon dots from biomass and their application for the selective detection of mercury and iron ion. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 173, p. 854–862, 2017.

YEHYE, Wageeh A. *et al.* Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [s. l.], v. 101, p. 295–312, 2015.

ZARBIN, Aldo J G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHANG, Lili *et al.* Chitosan-Based Hydrogel-Incorporated Trp-CDs with Antibacterial Properties and pH-Mediated Fluorescence Response as a Smart Food Preservation Material. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 15, n. 37, p. 44097–44108, 2023.

ZHANG, Xinyue *et al.* Fluorescent Poly (vinyl alcohol) Films Containing Chlorogenic Acid Carbon Nanodots for Food Monitoring. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 7611–7620, 2020.

ZHAO, Linlin *et al.* **Application of carbon dots in food preservation: a critical review for packaging enhancers and food preservatives**. [S. l.]: Taylor and Francis Ltd., 2023.

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

ZHAO, Linlin *et al.* Preparation of a Novel Carbon Dot/Polyvinyl Alcohol Composite Film and Its Application in Food Preservation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 14, n. 33, p. 37528–37539, 2022.

ZHOU, Xueying *et al.* Colorimetric and fluorescence dual-mode pH sensor based on nitrogen-doped carbon dots and its diverse applications. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 190, n. 12, 2023.

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

ZHU, Jiantao *et al.* Carbon quantum dots with pH-responsive orange-/red-light emission for fluorescence imaging of intracellular pH. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 190, n. 1, 2023.

ZHU, Shoujun *et al.* **The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective.** [S. l.]: Tsinghua University, 2015.

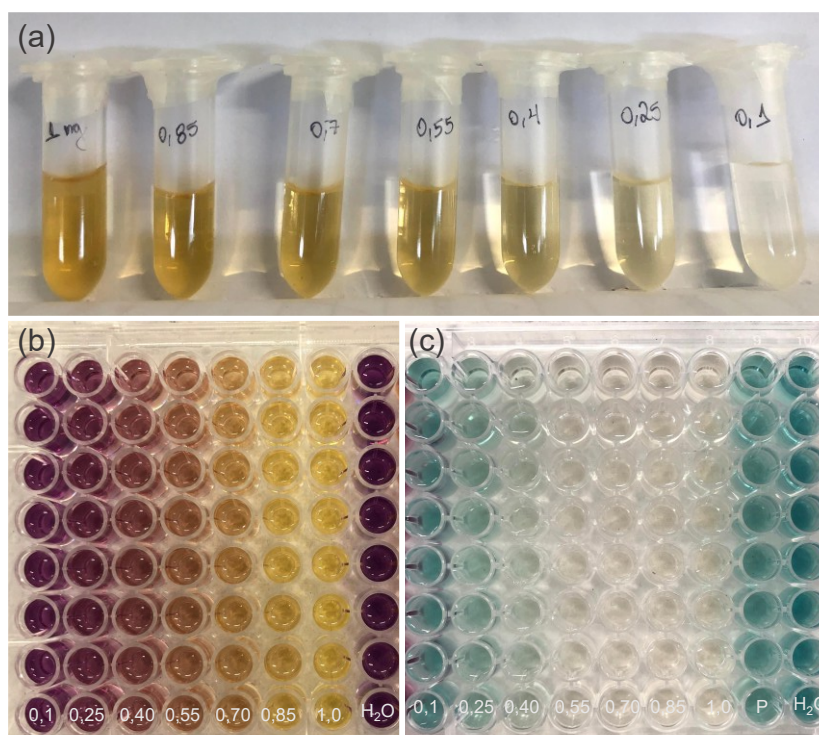
APÊNDICE A – Caracterizações biológicas

Atividade antioxidante dos CDs-RA-HA

A atividade antioxidante foi avaliada por meio da determinação da concentração mínima eficaz, necessária para reduzir a quantidade de radical livre em 50% (EC_{50}). Esta curva foi construída a partir das concentrações de CDs-RA testadas (0,1 mg/mL a 1 mg/mL) nos métodos DPPH e ABTS, conforme Figura 47 (a).

No método DPPH, após a captura de um radical de hidrogénio, o DPPH é convertido em um complexo estável (DPPH-H), e a cor da solução é alterada de violeta para amarelo claro (Figura 47 (b)). Já no método ABTS, o radical é reduzido pela doação de elétrons aos antioxidantes, formando um complexo estável, e que causa a diminuição da cor verde azulada da solução (Figura 47 (c)).

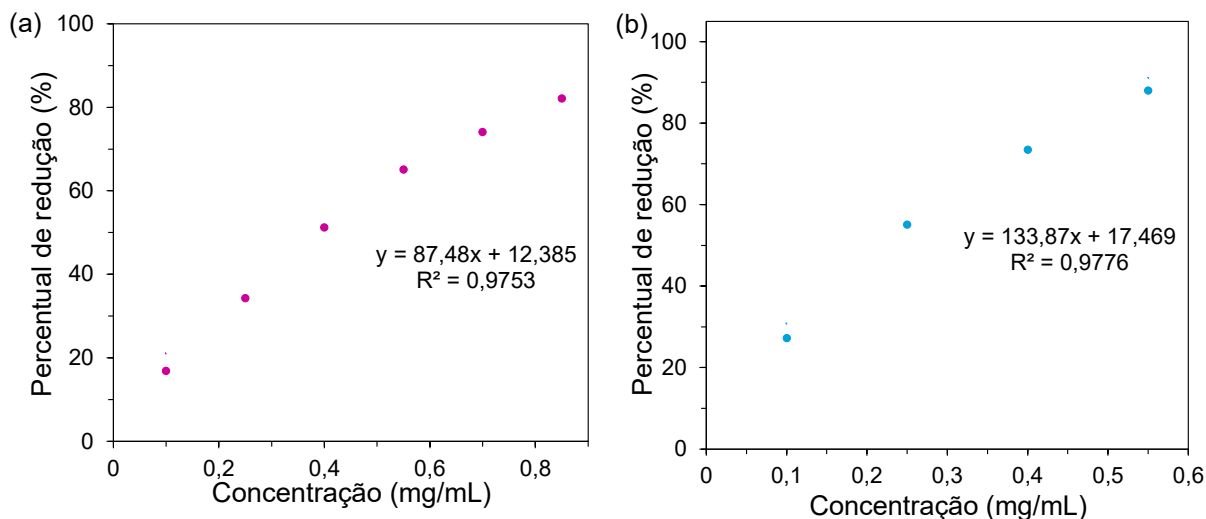
Figura 47 – Imagens de atividade antioxidante dos CDs-RA-HA, (a) concentrações testadas, (b) análise pelo método DPPH e (c) análise pelo método ABTS para determinação do EC_{50}



Fonte: elaborado pela autora (2025)

A regressão linear permitiu avaliar a confiabilidade da metodologia empregada, sendo as equações das retas exemplificadas na Figura 48.

Figura 48 – Equações das retas das metodologias de atividade antioxidante dos CDs-RA-HA, (a) análise pelo método DPPH, (b) análise pelo método ABTS



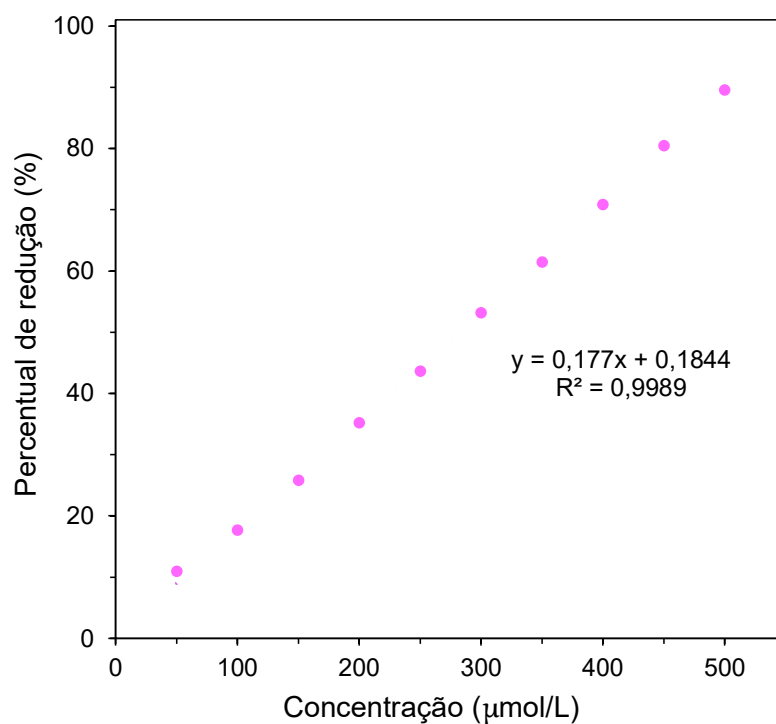
Fonte: elaborado pela autora (2025)

A partir das equações das retas ajustadas, confirmou-se a consistência entre as metodologias empregadas e os dados experimentais, demonstrando coeficientes de determinação (R^2) de aproximadamente 0,97 para ambos os métodos.

Atividade antioxidante dos filmes compósitos

O padrão Trolox (500 $\mu\text{mol/L}$) foi utilizado como referência no ensaio antioxidante por ABTS, permitindo a análise comparativa da eficiência antioxidante dos filmes frente a um padrão amplamente reconhecido. Para verificar a confiabilidade do método a equação da reta do padrão Trolox foi avaliada, conforme Figura 49.

Figura 49 – Equação da reta padrão Trolox ($\mu\text{mol/L}$) utilizada na metodologia de atividade antioxidante dos filmes pelo método ABTS



Fonte: elaborado pela autora (2025)

A partir da equação da reta, confirmou-se a eficiência da metodologia empregada para os filmes, demonstrando um coeficiente de determinação (R^2) de aproximadamente 0,99.

APÊNDICE B – Caracterizações ópticas

Varredura dos espectros de emissão – Planejamento Experimental

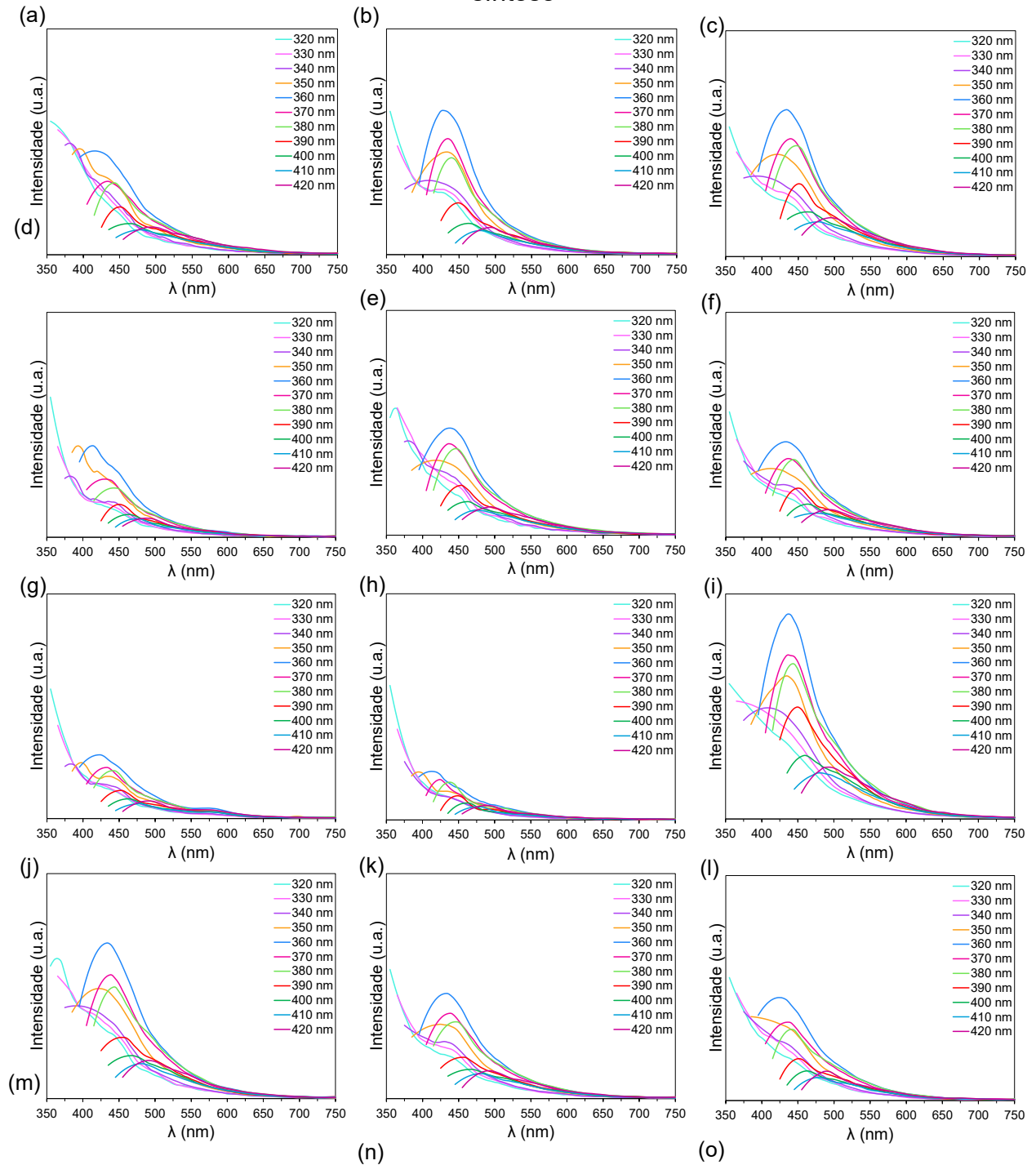
Para o cálculo do RQ, utilizado como variável resposta no planejamento experimental e na análise estatística do Tópico 4.2.2, foi necessário verificar previamente se todos os CDs sintetizados mantinham sua capacidade de emissão fluorescente sob a mesma excitação identificada no Tópico 4.2.1. Para isso, as varreduras dos espectros de emissão foram realizadas novamente para todas as 15 amostras. Neste estudo, as soluções foram submetidas à purificação por diálise e, portanto, as amostras foram diluídas somente 10 vezes para realização das análises.

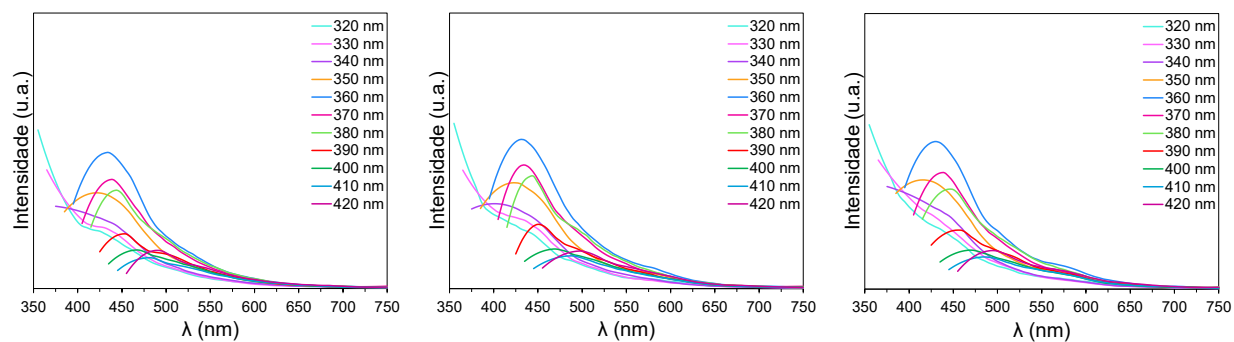
A Figura 50 apresenta os espectros de emissão normalizados dos diferentes CDs, identificados como: (a) CDs-RA-HA1, (b) CDs-RA-HA2, (c) CDs-RA-HA3, (d) CDs-RA-HA4, (e) CDs-RA-HA5, (f) CDs-RA-HA6, (g) CDs-RA-HA7, (h) CDs-RA-HA8, (i) CDs-RA-HA9, (j) CDs-RA-HA10, (k) CDs-RA-HA11, (l) CDs-RA-HA12, (m) CDs-RA-HA13, (n) CDs-RA-HA14, (o) CDs-RA-HA15.

O comportamento característico dos CDs obtidos a partir de biomassas foi novamente confirmado pela dependência dos espectros de emissão aos espectros de excitação das amostras, com as intensidades de emissão maximizadas em $\lambda_{exc} = 360$ nm. Isso indica a presença de diferentes sítios emissores na superfície dos CDs.

Figura 50 – Espectros de emissão normalizados dos CDs-RA-HA nos comprimentos de onda de 320 nm a 420 nm, organizados em ordem crescente de

síntese





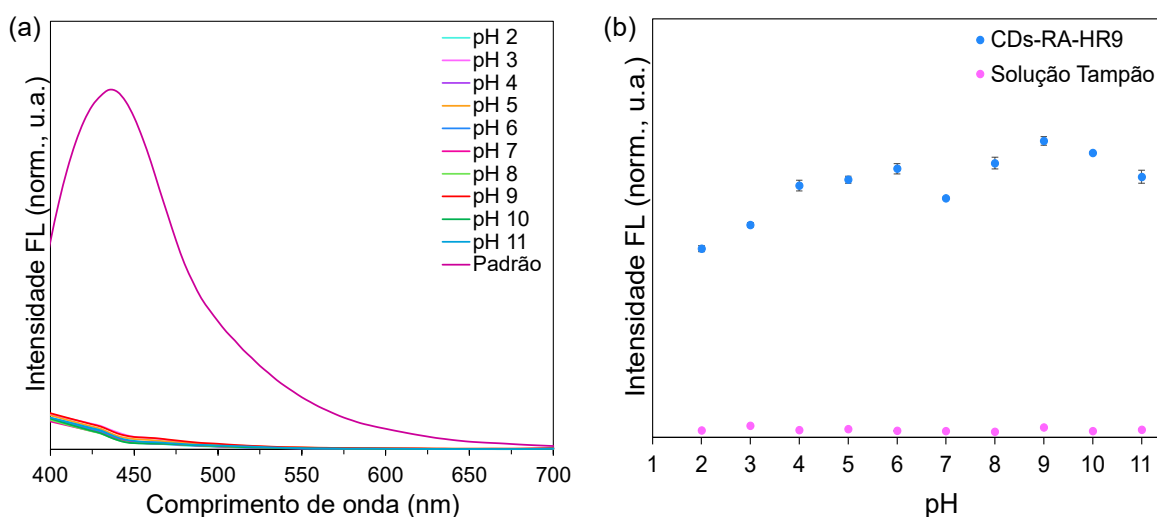
Fonte: elaborado pela autora (2025)

APÊNDICE C – Caracterizações físico-químicas

Avaliação da fluorescência em função do pH para os CDs-RA-HA

De modo a garantir que as soluções tampões não influenciaram nos resultados obtidos na análise de fluorescência com relação aos diferentes pHs, foram avaliados os espectros das soluções nas mesmas condições utilizadas para os CDs, conforme pode ser visualizado na Figura 51.

Figura 51 – (a) Espectro de emissão normalizado ($\lambda_{exc} = 360$ nm) sob influência de diferentes pHs e (b) relação da fluorescência com o pH ($\lambda_{exc} = 360$ nm; $\lambda_{em} = 360$ nm) das soluções tampão e do CDs-RA-HA (padrão)



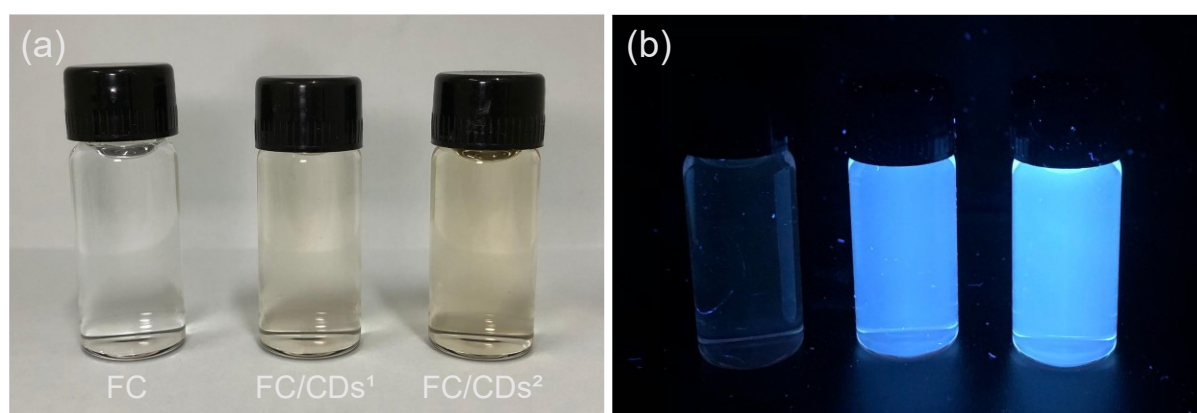
Fonte: elaborado pela autora (2025)

Nos gráficos, verifica-se que a intensidade fluorescente das soluções tampão são insignificantes em comparação com as dos CDs, não afetando sua alteração. Portanto o efeito das soluções tampão foram desconsideradas.

APÊNDICE D – Figuras adicionais

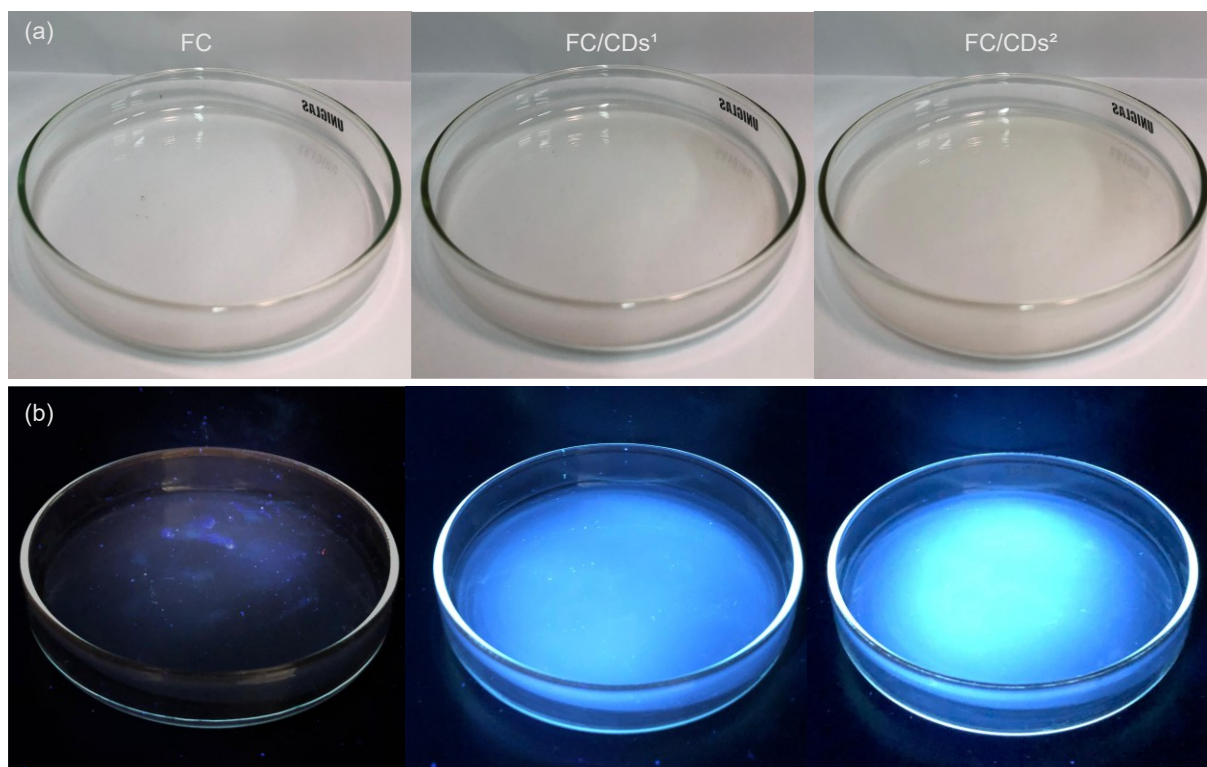
As figuras a seguir apresentam imagens complementares dos filmes poliméricos produzidos, visando ilustrar características visuais e comportamentos observados durante os ensaios.

Figura 52 – Imagem dos filmes após produção (a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$)



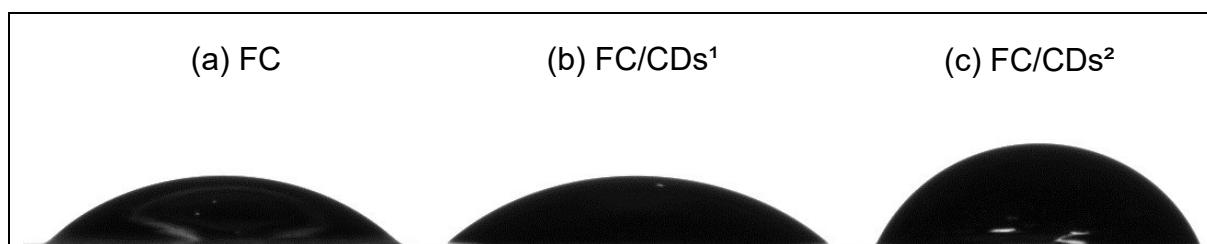
Fonte: elaborado pela autora (2025)

Figura 53 – Imagem dos filmes em placa de petri após secagem em estufa
(a) luz visível e (b) luz UV ($\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$)



Fonte: elaborado pela autora (2025)

Figura 54 – Gotas de água no ensaio de ângulo de contato dos filmes poliméricos



Fonte: elaborado pela autora (2025)