

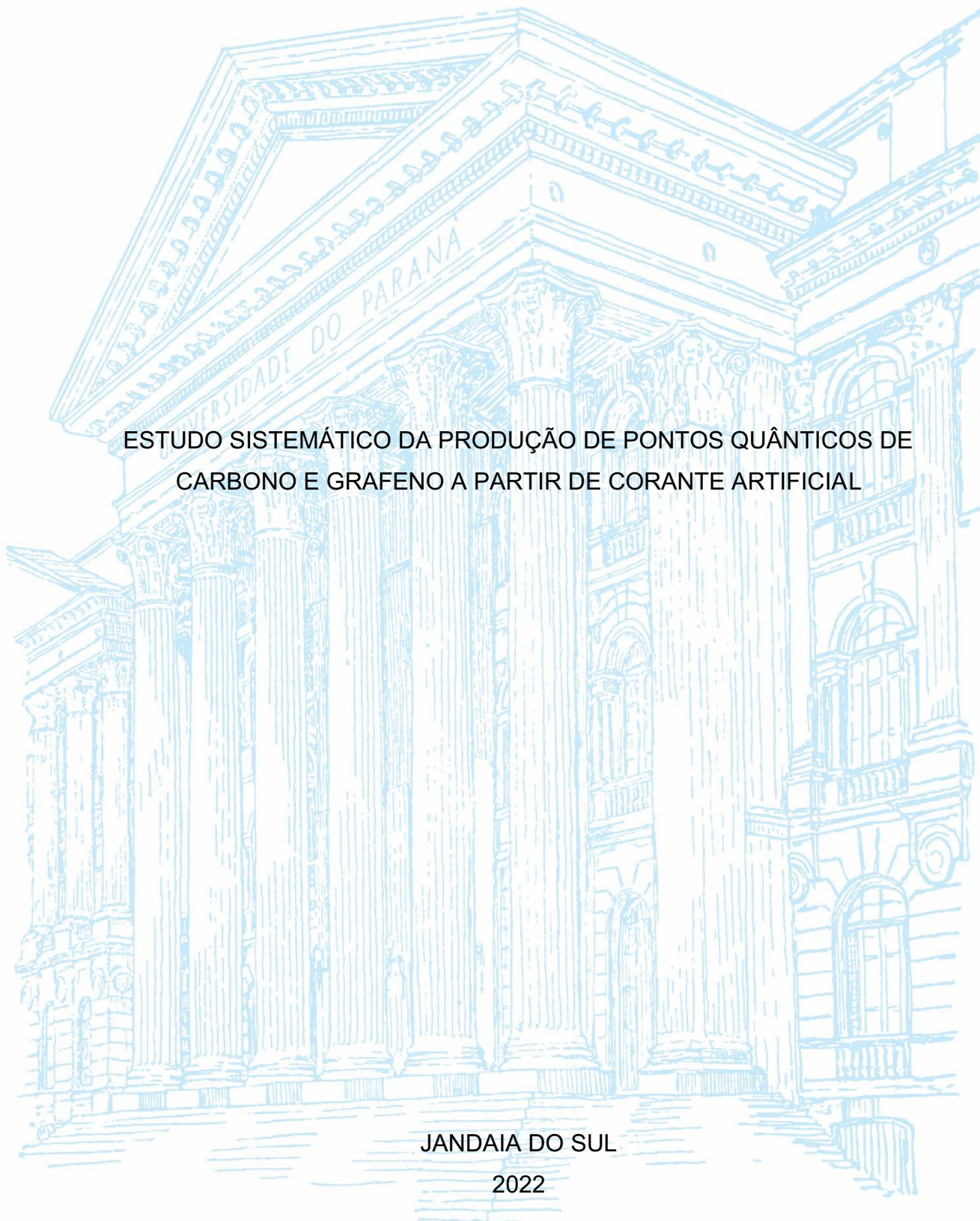
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MÁRCIA DE SOUZA TÓTOLI IGNACIO

ESTUDO SISTEMÁTICO DA PRODUÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO E GRAFENO A PARTIR DE CORANTE ARTIFICIAL

JANDAIA DO SUL

2022



MÁRCIA DE SOUZA TÓTOLI IGNACIO

ESTUDO SISTEMÁTICO DA PRODUÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO E GRAFENO A PARTIR DE CORANTE ARTIFICIAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade
Federal do Paraná como requisito à obtenção do
título de Engenheira de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de
Sousa

JANDAIA DO SUL

2022

l24e Ignacio, Márcia de souza Tótolí
Estudo sistemático da produção de pontos quânticos de carbono e grafeno a partir de corante artificial/ Gustavo Silvone de Souza. Jandaia do Sul: 2022.
36 fls.: il.

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Paraná. Campus Jandaia do Sul. Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos.

1. Nanotecnologia. 2. Carbono. I. Souza, José Eduardo Padilha de. orient. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD: 620.117



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PARECER Nº 42/2023/UFPR/R/JA
PROCESSO Nº 23075.071163/2021-31
INTERESSADO: COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

TERMO DE APROVAÇÃO

MÁRCIA DE SOUZA TOTOLI IGNÁCIO

"ESTUDO SISTEMÁTICO DA PRODUÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E GRAFENO A PARTIR DE CORANTE ARTIFICIAL"

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos no curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, APROVADO pela seguinte banca examinadora:

Orientador:

Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

Curso de Ciências Exatas, UFPR

Profa. Dra. Leomara Floriano Ribeiro

Curso de Engenharia de Alimentos, UFPR

Profa. Dra. Ana Cláudia Nogueira Mulati

Curso de Ciências Exatas, UFPR

Jandaia do Sul, 07 de fevereiro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **LEOMARA FLORIANO RIBEIRO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/02/2023, às 16:08, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **ANA CLAUDIA NOGUEIRA MULATI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/02/2023, às 16:10, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **JOSE EDUARDO PADILHA DE SOUSA, DIRETOR DO CAMPUS JANDAIA DO SUL**, em 16/02/2023, às 09:56, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **5262730** e o código CRC **BEC4A752**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente por mais uma conquista.

Agradeço ao apoio incondicional do meu filho e companheiro de graduação Gabriel e meu esposo José Carlos pelo incentivo.

Agradeço a minha mãe Cleuza, pelas suas orações e palavras de carinho e confiança.

Meus sinceros agradecimentos, ao meu orientador Professor e Doutor José Eduardo Padilha de Sousa, pelo aprendizado e confiança.

Agradeço imensamente ao Mestre/Doutorando Luiz Eduardo Nochi, de Castro pelos ensinamentos compartilhados, pela paciência, pelo carinho e toda dedicação.

Agradeço ao INCT Nanocarbono, pelo apoio financeiro na aquisição de equipamentos e reagentes, ao qual foi fundamental.

Agradeço aos técnicos de laboratório Cassia, Rafaela, Francis e Marcelo pela contribuição e carinho.

Aos professores da Universidade Federal do Paraná, em especial, Leomara, Dirlei, Ana, Fábio, Leticia, Leda, Jair, Janete, Renata, Bruno e Gisele pela paciência e carinho.

Aos meus amigos que conquistei ao longo da graduação, Ursula, Larissa Cassimiro, Rebeca, Daniele, Luciano, Bruna Tempesta, Mateus e Fernanda, a parceria e o apoio de vocês fizeram toda a diferença nessa caminhada árdua.

Em especial ao Victor, um grande amigo, que eu considero como um filho, obrigada pelo carinho.

A Ana Clara Pinto Barros, pois sempre que precisamos esteve disposta a ajudar com toda dedicação e carinho.

Enfim, para todos aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram para que este sonho se tornasse realidade.

“Faculdade não é para pessoa inteligente,
mas sim pra pessoa persistente.”

Ana Cláudia Mulati

ESTUDO SISTEMÁTICO DA PRODUÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO E GRAFENO A PARTIR DE CORANTE ARTIFICIAL

Márcia de Souza Tótolli Ignácio

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

RESUMO

Diante da era da nanotecnologia, onde um sistema funcional pode ser projetado em nível molecular, novos avanços na síntese de nanomateriais e pesquisa em nanotecnologia demonstraram profundo impacto em todos os campos da ciência, engenharia e saúde. Pontos quânticos de carbono são materiais compostos por nanopartículas de carbono e são considerados importantes devido a suas propriedades únicas, como a alta eficiência luminosa e a capacidade de serem processados em diversos meios. O objetivo deste trabalho foi investigar a síntese hidrotermal de pontos quânticos de carbono (CQDs) utilizando a orceína como precursor. A caracterização dos CQDs foi feita através de técnicas como espectroscopia UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura, ponto de carga zero e análise colorimétrica, confirmando a viabilidade da síntese de CQDs a partir da orceína. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o objetivo de sintetizar pontos quânticos de carbono a partir da orceína foi alcançado com sucesso. Foi observada uma forte dependência no solvente utilizado no processo de síntese, e o melhor desempenho foi obtido com a utilização de etanol tanto na síntese quanto na purificação. Além disso, um ponto importante é que os CQDs sintetizados neste trabalho apresentam luminescência na região do vermelho, diferentemente dos encontrados na literatura que apresentam na região do azul. Isso pode trazer grandes vantagens para aplicações visuais em diversos campos. Em conclusão, o presente trabalho mostra a viabilidade da síntese hidrotermal de pontos quânticos de carbono a partir da orceína, com ênfase na importância da escolha do solvente e na presença de luminescência na região do vermelho.

Palavras-chave: Nanopartículas, síntese hidrotermal, caracterização

SYSTEMATIC STUDY OF THE PRODUCTION OF CARBON QUANTUM DOTS FROM ARTIFICIAL DYE

Márcia de Souza Tótolli Ignácio

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

ABSTRACT

In the era of nanotechnology, where a functional system can be designed at the molecular level, new advances in nanomaterial synthesis and nanotechnology research have demonstrated profound impacts in all fields of science, engineering, and healthcare. Carbon quantum dots are materials composed of carbon nanoparticles and are considered important due to their unique properties, such as high luminous efficiency and the ability to be processed in various media. The aim of this work was to investigate the hydrothermal synthesis of carbon quantum dots (CQDs) using orcein as a precursor. The characterization of the CQDs was performed using techniques such as UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy, zero charge point, and colorimetric analysis, confirming the viability of CQD synthesis from orcein. The results obtained in this work showed that the objective of synthesizing carbon quantum dots from orcein was successfully achieved. A strong dependence on the solvent used in the synthesis process was observed, and the best performance was obtained with the use of ethanol for both synthesis and purification. Additionally, an important point is that the CQDs synthesized in this work exhibit luminescence in the red region, unlike those found in the literature that exhibit in the blue region. This can bring great advantages for visual applications in various fields. In conclusion, this study demonstrates the feasibility of hydrothermal synthesis of carbon quantum dots from orcein, with emphasis on the importance of solvent choice and the presence of luminescence in the red region.

Keywords: Carbon quantum dots, hydrothermal synthesis, dye

LISTA DE ABREVIATURAS

| | | |
|--------|---|---|
| CDs | - | Pontos de carbono |
| CNDs | - | Nanopontos de carbono |
| CQDs | - | Pontos quânticos de carbono |
| EDTA | - | Ácido etilenodiamino tetra-acético |
| GQDs | - | Pontos quânticos de grafeno |
| IN | - | Instrução normativa |
| MAPA | - | Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento |
| nm | - | Nanômetro |
| NPs | - | Nanopartículas semicondutoras |
| PDs | - | Pontos de polímero |
| QDs | - | Pontos quânticos |
| UV | - | Ultravioleta |
| UV-Vis | - | Ultravioleta visível |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 MATERIAL E MÉTODOS | 14 |
| 2.1 MATERIAIS | 14 |
| 2.2 SÍNTESE DOS CQDs..... | 14 |
| 2.2 PURIFICAÇÃO POR DIÁLISE | 15 |
| 2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CQDs | 16 |
| 2.4 APLICAÇÃO EM PRODUTO LÁCTEO | 17 |
| 2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA | 17 |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 18 |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CQDs | 18 |
| 3.1.1 Propriedades ópticas..... | 18 |
| 3.1.2 Mapeamento morfológico e estrutural | 20 |
| 3.1.3 Distribuição superficial de cargas | 22 |
| 3.1.4 Análise colorimétrica | 23 |
| 3.2 ENSAIO DE DETERIORAÇÃO DO LEITE PASTEURIZADO INTEGRAL | 26 |
| 4 CONCLUSÕES | 28 |
| REFERÊNCIAS | 28 |
| APÊNDICE 1 – CALIBRAÇÃO DA SÍNTESE HIDROTERMAL | 32 |

1 INTRODUÇÃO

Diante da era da nanotecnologia, onde um sistema funcional pode ser projetado em nível molecular, novos avanços na síntese de nanomateriais e pesquisa em nanotecnologia demonstraram profundo impacto em todos os campos da ciência, engenharia e saúde (Singh *et al.*, 2020). Um dos principais grupos de nanopartículas extensivamente explorados para diversas aplicações biomédicas e industriais são os Pontos Quânticos (QDs), definidos como um conjunto de nanopartículas semicondutoras (NPs) de tamanho entre 2 e 10 nm, confinados dentro de dimensões espaciais com estados de energia quantizados (Singh *et al.*, 2020).

Os QDs (Quantum Dots) são compostos por um núcleo de material semicondutor coberto por uma camada protetora e uma tampa que melhora sua solubilidade em meios aquosos (Reshma e Mohanan, 2019). A organização dos átomos nos QDs é semelhante aos materiais convencionais, mas devido a sua estrutura tridimensional confinada, possuem mais átomos na superfície (Reshma e Mohanan, 2019). Eles têm características excepcionais de luminiscência e elétricas, incluindo uma emissão estreita, amplo espectro de absorção contínuo e alta estabilidade à luz (Reshma e Mohanan, 2019).

Os pontos quânticos de carbono (CQDs), em particular, também chamados de pontos de carbono (CDs), são um tipo de nanomaterial de dimensão zero com tamanho menor que 10 nm (Gayen, Palchoudhury e Chowdhury, 2019). Os CQDs apresentam propriedades físico-químicas estáveis e controláveis, têm boa biocompatibilidade e capacidade de dispersão na fase aquosa, e são fáceis de serem preparados e funcionalizados. Também possuem excelentes propriedades ópticas, sendo referidos como carbonos fluorescentes, pois em comparação com os corantes fluorescentes tradicionais, exibem fluorescência superior, incluindo fotoestabilidade, resistência ao fotobranqueamento, não piscam e têm excelente capacidade de absorção UV (Iravani e Varma, 2020; Lin *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2015).

De acordo com os diferentes núcleos de carbono, os CQDs são divididos em pontos quânticos de grafeno (GQDs), nanopontos de carbono (CNDs) e pontos de polímero (PDs) (Song, Zhu e Yang, 2014). Todos eles têm tamanho de partícula muito diminuto e ampla área de superfície específica. Os átomos de superfície têm uma alta atividade e são passíveis de se conectar com outros átomos ou grupos químicos para alcançar diferentes propósitos. Em comparação com os pontos quânticos

semicondutores convencionais (QDs) e corantes fluorescentes orgânicos, os CQDs não apenas têm propriedades ópticas preferíveis, mas também diminuem a participação de elementos metálicos tóxicos no processo de preparação, reduzindo o impacto adverso no meio ambiente e realizando síntese ecológica de baixo custo (Esteves da Silva e Gonçalves, 2011).

Os pontos quânticos de carbono e grafeno exibem atributos surpreendentes para biossensores eletroquímicos, pois apresentam uma solubilidade em vários solventes, baixa toxicidade, extensa área de superfície específica, biocompatibilidade significativa, baixa custo e versatilidade, bem como sua capacidade de ser alterado quimicamente podendo ser incorporado a outros nanomateriais (Reshma e Mohanan, 2019). Esses pontos quânticos podem ser aplicados como *tags* de sinal ou modificadores de superfície de eletrodo para produzir biossensores eletroquímicos (Campuzano, Yáñez-Sedeño e Pingarrón, 2019).

Na análise de alimentos, os CQDs atuam como uma sonda de detecção para identificar e analisar componentes funcionais como proteínas, vitaminas e compostos fenólicos, que possuem excelentes propriedades ópticas, além de vantagens ao meio ambiente, preço baixo, comodidade e rapidez (Pan *et al.*, 2020). Também têm ampla perspectiva de aplicação na análise e detecção de vestígios de substâncias nocivas nos alimentos (Pan *et al.*, 2020). Sua relevância se dá pelo fato de que embora as estratégias de detecção instrumentais baseadas nos princípios de cromatografia e espectrometria de massas sejam altamente eficientes e precisas, normalmente requerem instrumentos analíticos de grande escala e processos complicados de preparação de amostras, com lacunas na velocidade de detecção, tempo real e análise, além de custos elevados (Płonka, Walorczyk e Miszczyk, 2016).

Vários precursores químicos foram detectados para produção de CQDs, incluindo citrato de amônio, etileno glicol, ácido cítrico, ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA), ácido fítico, fenilenodiamina, tioureia, nanotubo de carbono e grafite (Iravani e Varma, 2020). Além disso, diversos precursores de carbono “verde” foram aplicados para a produção de pontos de carbono, incluindo sucos e cascas de frutas, materiais derivados de animais, como ovo de galinha e bicho-da-seda, legumes e especiarias, resíduos de materiais de cozinha como óleo de fritura ou resíduos de papel, folhas de plantas e derivados, entre outros (Huang *et al.*, 2019; Iravani e Varma, 2020). Além disso, grafite, nanodiamante, nanotubo de carbono e carbono ativo

podem ser aplicados como precursores para a fabricação de CQDs (Iravani e Varma, 2020).

Os CQDs são sintetizados por diferentes métodos, de acordo com a distribuição de tamanho, propriedades ópticas e funcionais necessárias para possíveis aplicações, sendo eles: abordagens de cima para baixo (*top-down*) ou de baixo para cima (*bottom-up*) (Huang *et al.*, 2019). O método *top-down* é usado principalmente no estágio inicial e produz CQDs por meio de procedimentos de corte químico ou físico de estruturas de carbono relativamente microscópicas (Huang *et al.*, 2019). Suas desvantagens são os requisitos de materiais e configurações caras, condições de reação adversas e tempos de reação mais longos (Huang *et al.*, 2019). Já no método *bottom-up*, os CQDs são transformados por meio de reações químicas a partir de precursores moleculares adequados que exibem requisitos mais baixos de fontes de carbono (Huang *et al.*, 2019; Iravani e Varma, 2020).

Nos últimos anos, vários métodos foram elaborados para a síntese de CQDs, incluindo descarga de arco, ablação a laser, oxidação eletroquímica e irradiação de micro-ondas (NGAFWAN *et al.*, 2022). No entanto, a maioria deles produz CQDs com baixo desempenho quântico. Com o desenvolvimento da carbonização hidrotérmica, ocorreu um avanço significativo em relação aos métodos físicos existentes devido à sua simplicidade e produção de CQDs com bom rendimento quântico (NGAFWAN *et al.*, 2022). Mais recentemente, a carbonização hidrotérmica de quitosana, cascas de laranja, borra de café e grama foi aplicada com sucesso para sintetizar CQDs fluorescentes (NGAFWAN *et al.*, 2022).

Contudo, do ponto de preparação do material, ainda há uma necessidade de se localizar fontes alternativas de carbono, para uma síntese simples, econômica e ecológica de CQDs (NGAFWAN *et al.*, 2022). Nesse contexto, devido às suas vantagens como boa estabilidade, excelente solubilidade em água, forte poder de coloração e baixo custo, os corantes artificiais podem caracterizar importantes fontes de síntese de CQDs (Xu *et al.*, 2015).

Dentre os vários elementos disponíveis, escolhemos a orceína como precursor e fonte de carbono nesse estudo. Embora a orceína não seja utilizada como um corante alimentício, ela possui um excelente potencial como precursor na síntese de pontos quânticos de carbono (QDs). Devido à sua solubilidade em soluções aquosas, a orceína pode ser facilmente processada em meios líquidos, o que a torna uma opção atraente como precursor na síntese hidrotérmica de QDs e também a sua

síntese pode ser realizada a baixas temperaturas e pressões, o que é uma vantagem em relação a outros precursores.

Por apresentar uma alta solubilidade, ela apresenta uma vantagem na síntese em meios aquosos, o que a torna uma opção atraente para aplicações biomedicas, pois permite a obtenção de QDs com melhor biocompatibilidade. Além disso, a orceína é biodegradável, o que torna a síntese de QDs com esse precursor mais sustentável do ponto de vista ambiental.

Portanto, este trabalho teve como objetivo principal investigar a viabilidade de utilizar o corante orceína como fonte de carbono na preparação de pontos quânticos de carbono (CQDs) através da técnica de síntese hidrotermal

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Orceína ou C.I. Natural Red 28 ($C_{28}H_{24}N_2O_7$) (99.9%, m/m) foi obtida da marca Biotec®, etanol (Neon, 99,5%, v/v) e água destilada foram utilizados durante a preparação desse estudo.

Para a síntese três tamanhos de reatores de síntese hidrotermal com revestimento de teflon, 25mL (Sem marca), 70mL e 200mL (Marca Fornos INTI).

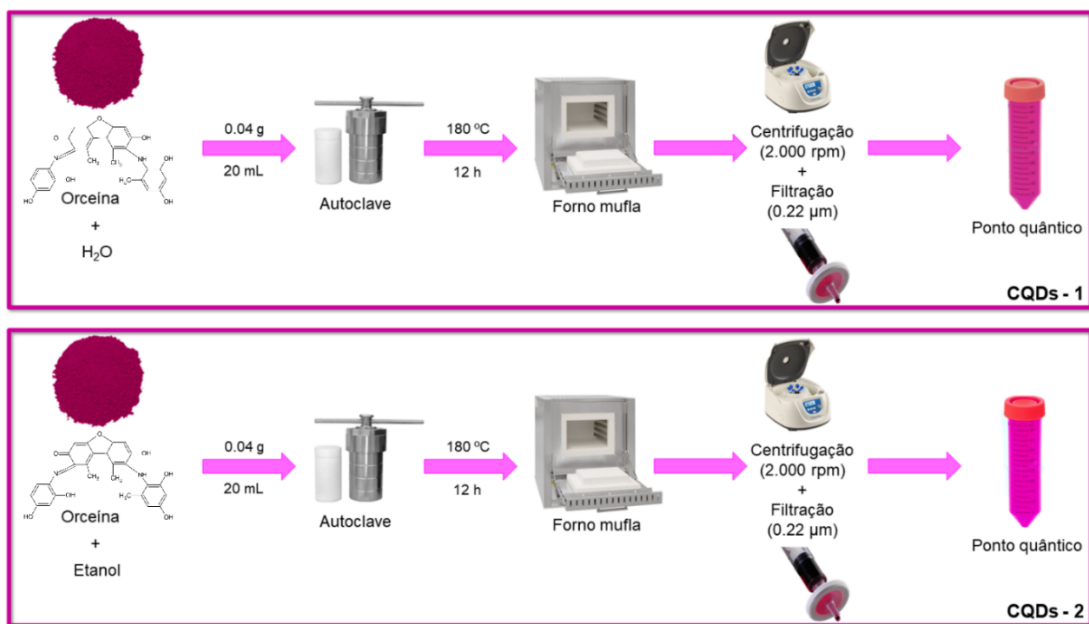
2.2 SÍNTESE DOS CQDs

Os CQDs foram preparados a partir do tratamento hidrotérmico de uma mistura de orceína e água destilada (CQDs – 1) e orceína e etanol (99,5%, v/v) (CQDs – 2). A síntese CQDs -1 e CQDs -2, seguiram o procedimento adaptado a partir de John et al. (2023). Para a síntese utilizando água destilada, aproximadamente 0,04g/20mL de água destilada, o mesmo procedimento ocorreu para a síntese utilizando etanol, porém o corante foi solubilizado em 20 mL de etanol. Em seguida, a mistura foi transferida para uma autoclave de 25 mL forrada com Teflon e levadas a mufla (modelo LUCA-2000G/DI, Lucadema®, São José do Rio Preto, Brasil) para aquecimento a 180 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min por 12 h¹. Após o

¹ A determinação do tempo de síntese e temperatura de reação, foram determinadas através de um processo sistemático de calibração, e são apresentadas no apêndice A deste trabalho.

aquecimento, a autoclave foi resfriada naturalmente em uma capela até atingir equilíbrio com o ambiente. A solução de coloração rosa “choque” resultante foi centrifugada (modelo 8011154, BioPet®, São Paulo, Brasil) a 2.000 rpm durante 20 min, seguido por filtração em membrana de éster de celulose de 0.22 µm. As soluções foram identificadas como CQDs - 1 (orceína+água destilada) e CQDs - 2 (orceína+etanol), armazenadas em frasco âmbar a 4 °C para caracterização e uso posterior. A FIGURA 1 ilustra o processo de obtenção dos CQDs de forma resumida.

FIGURA 1 – ESQUEMA DA PREPARAÇÃO DOS PONTOS QUÂNTICOS



FONTE: elaborado pela autora (2023).

2.2 PURIFICAÇÃO POR DIÁLISE

A fim de se purificar as amostras em suspensão obtidas na síntese, um processo de diálise foi realizado para estratificar as amostras em relação aos tamanhos de partícula e sua solubilidade em diferentes solventes. Para isso foi utilizado o kit de diálise, Pur-A-Lyzer™ Mega Dialysis Kit (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA). Para a diálise dos CQDs foram utilizados dois solventes distintos, água destilada e etanol (99,5% v/v).

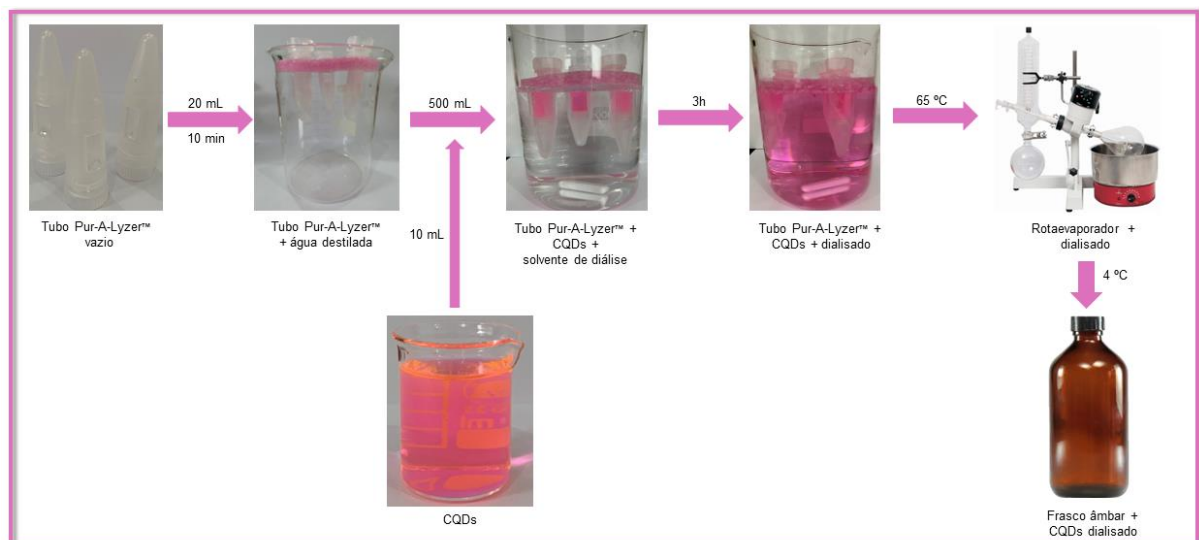
Para realizar a diálise, o tubo do Pur-A-Lyzer foi preenchido com 20 mL de água destilada e mantido em repouso por 10 min e em seguida foi drenado. Na sequência, os tubos foram preenchidos com 10 mL dos pontos quânticos, CQDs – 1 e CQDs – 2. Os tubos foram colocados na plataforma flutuante fornecida pelo kit e em seguida

colocado nos béqueres contendo 500 mL de água ou etanol e agitados durante 3h com auxílio de um agitador magnético (modelo SL-95, Solab®, Piracicaba, São Paulo), a velocidade 2. As diálises ocorrem como descrito a seguir:

- Diálise I: CQDs – 1 dialisado em água destilada (CQDs – 1A);
- Diálise II: CQDs – 1 dialisado em etanol (CQDs – 1E);
- Diálise III: CQDs – 2 dialisado em água destilada (CQDs – 2A);
- Diálise IV: CQDs – 2 dialisado em etanol (CQDs – 2E);

Após a diálise, os dialisados obtidos no béquer foram concentrados em evaporador rotativo (modelo 802, Fisatom®, São Paulo, Brasil), até 10% do seu volume original, a temperatura de 65 °C, sob vácuo. Finalmente, as amostras codificadas foram armazenadas em frasco âmbar a 4 °C para caracterização e uso posterior.

FIGURA 2 – ESQUEMA DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO



FONTE: elaborado pela autora (2023).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CQDs

Os espectros de absorção foram registrados na faixa de 250-850 nm usando um espectrofotômetro UV-Vis (modelo WUV-M51, WebLaborSP, São Paulo, Brasil), para a leitura as amostras foram diluídas em etanol e água em 1:100. As informações morfológicas e estruturais dos estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

foram executados em um microscópio eletrônico de varredura (modelo TM4000Plus, Hitachi®, Tokio, Japan). A distribuição de carga de superfície foi determinada pelo ponto de carga zero (PZC) usando o “experimento dos 11 pontos”, adaptado de Castro et al. (2023). A análise de cor foi realizada com auxílio de um colorímetro (modelo CM-600d, Konica Minolta®, Osaka, Japan), onde se obteve os parâmetros de cor CIELab, L* (claridade/brilho), a* (vermelho/verde) e b*(amarelo/azul), já o chroma (C*) e ângulo de matiz (H°) foram calculados através das equações (1) e (2).

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$H^\circ = \text{tg}^{-1} \frac{b^*}{a^*} \quad (2)$$

2.4 APLICAÇÃO EM PRODUTO LÁCTEO

A fim de avaliar a aplicabilidade dos CQDs em amostras reais, um ensaio de deterioração de leite pasteurizado integral foi realizado, com a intenção de avaliar o poder de conservação dos CQDs sintetizados. O leite pasteurizado integral foi adquirido em mercado local na cidade de Jandaia do Sul, Brasil, foi adicionados em bequers previamente codificados 20 mL da amostra de leite e adicionado 1 mL das respectivas amostras de pontos quânticos (CQDs), e uma amostra controle, logo após foi aferido o pH de todas as amostras a qual foi identificado como tempo zero, esse procedimento se repetiu de 6 e 6 horas, foi feito a acidez por titulação da amostra controle no tempo zero e por fim repetiu a titulação as 36 horas .A deterioração do leite foi acompanhada através de medidas de pH. O pH foi medido em pHmetro (modelo Luca 210, Lucadema®, São José do Rio Preto, Brasil) calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7. Os ensaios foram realizados em estufa simples (modelo SSPI 85L, Solidsteel®, Piracicaba, Brasil) a 37 °C e a acidez titulável foi medida por titulometria e expressa em g de ácido láctico 100 mL, adaptado da metodologia de Castro e Colpini (2021).

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os dados obtidos no experimento foram analisados por análise de variância unidirecional (ANOVA), e a diferença entre as médias foi verificada pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), utilizando o software Statistica® (StatSoft Inc., versão 10.0, Tulsa, OK, EUA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

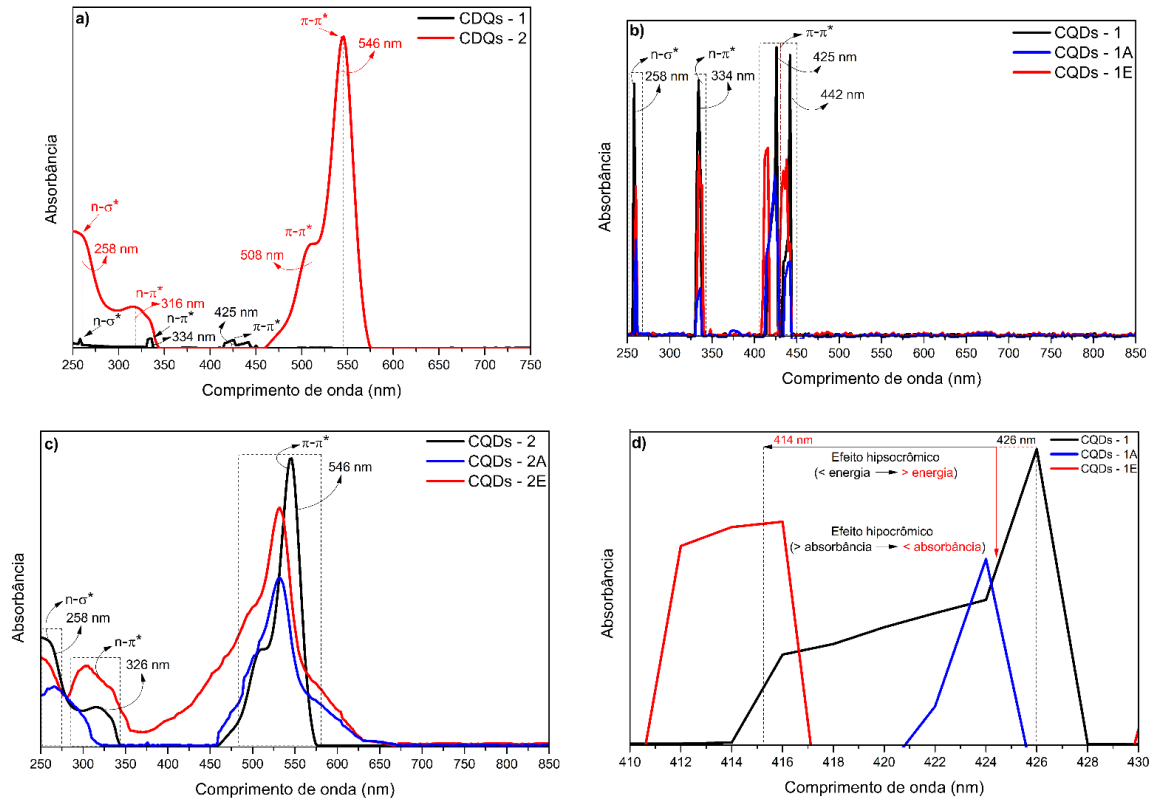
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CQDs

3.1.1 Propriedades ópticas

As características ópticas dos CQDs sintetizados foram examinadas através análise de espectro de absorção por espectrofotometria UV-visível e os resultados são mostrados na FIGURA 3.

Ao observar a FIGURA 3 a), foi possível observar que a amostra CQDs – 1 apresentou três bandas de absorção, em 258 nm que representa a transição eletrônica do tipo, $n-\sigma^*$ dos grupamentos hidroxilas e -NH presentes na estrutura do material, em 334 nm que representa a transição do tipo, $n-\pi^*$ dos grupamentos -N, e carbonilas presentes no material e em 425 nm que representa a transição do tipo, $\pi - \pi^*$ dos carbonos de hibridização sp^2 dos grupamentos aromáticos presentes no material, sendo esse seu comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$). Para a amostra CQDs – 2, as mesmas transições eletrônicas foram observadas para as bandas de absorção em 258 nm, 316 nm, 508 nm e 546 nm, sendo o último seu $\lambda_{\text{máx}}$ (John *et al.*, 2023; Mehta *et al.*, 2015; Sabouri *et al.*, 2019).

FIGURA 3 – ESPECTROS UV-VIS DOS CQDs: a) CQDs - 1 SINTETIZADO EM ÁGUA CQDs – 2 SINTETIZADO EM ETANOL; b) CQDs – 1A DIALISADO EM ÁGUA CQDs – 1E DIALIZADO EM ETANOL; c) CQDs - 2 SINTETIZADO EM ETANOL CQDs – 2A DIALIZADO EM ÁGUA CQDs – 2E DIALIZADO EM ETANOL; d) EFEITOS DE VARIAÇÃO NO $\lambda_{\text{máx}}$



FONTE: elaborado pela autora (2023).

Nas FIGURAS 1 (b) e (c), o mesmo comportamento se repete para as amostras dialisadas, com transições eletrônicas semelhantes acontecendo em comprimento de onda próximos aos das amostras CQDs – 1 e CQDs – 2 que deram origem a esses materiais.

No entanto, ao observar a FIGURA 1 (b) e (c) efeitos de deslocamento das bandas de comprimento de onda máxima das amostras CDQs – 1 e CDQs – 2 em relação aos seus dialisados ocorreu. Na FIGURA 1 d), a região de $\lambda_{\text{máx}}$ da amostra CQDs – 1 e seus dialisados foi ampliado a fim de se melhor entender os efeitos que ocorreram e a causa deles, porém a mesma interpretação pode ser aplicada ao CQDs – 2, visto que os fenômenos ocorridos foram os mesmos. O primeiro efeito observado foi o do deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ das amostras dialisadas (CQDs – 1A e 1E) para um valor inferior ao da amostra pré-diálise (CQDs – 1), esse deslocamento é chamado de efeito hipsocrômico e ocorre quando o comprimento de onda máximo de uma amostra

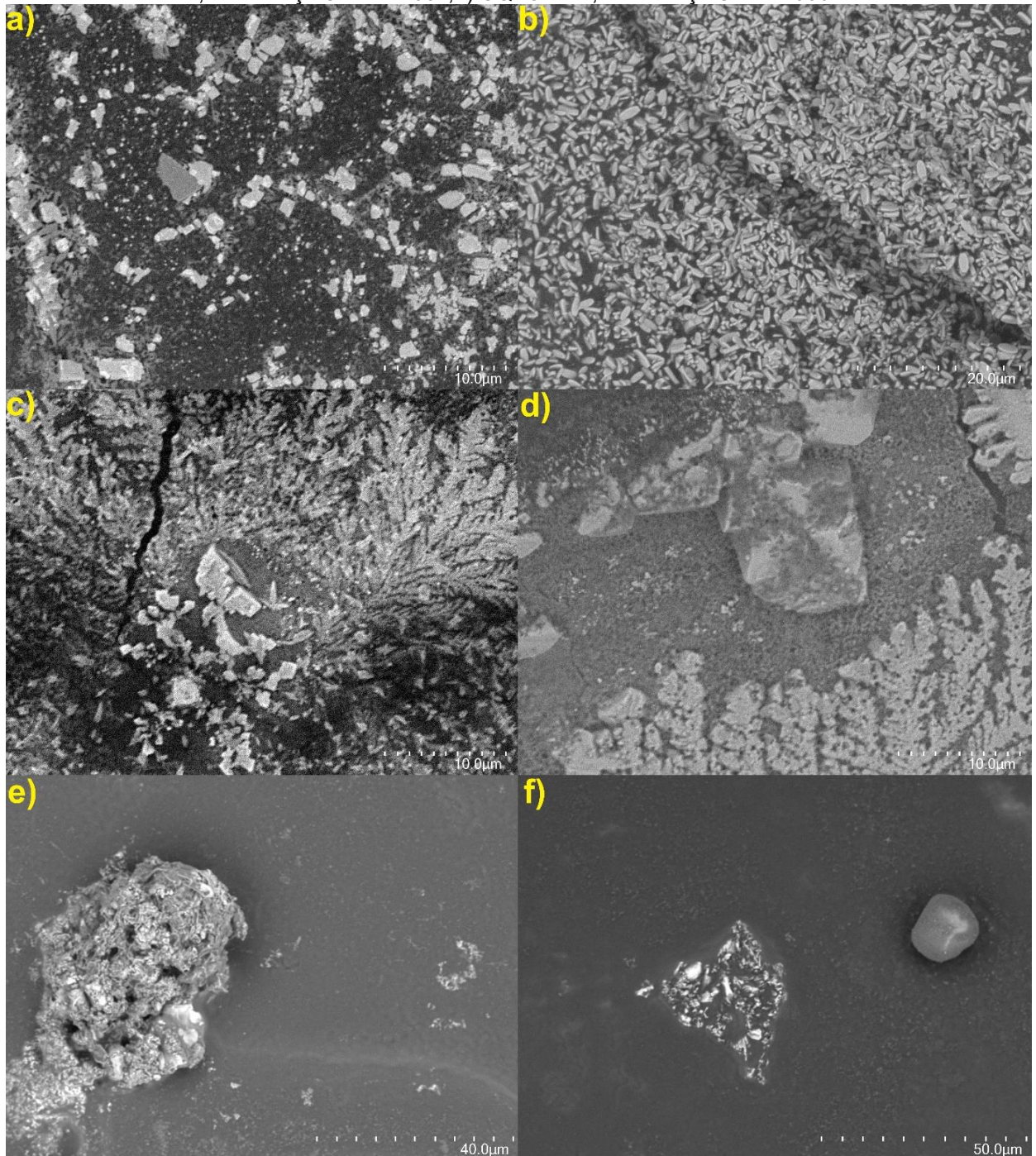
migra de um λ menos energético para um λ mais energético, ou seja, o valor do comprimento de onda máximo diminui, esse fato pode ter ocorrido devido a presença dos solventes de diálise e a possível interação dos mesmos com a estrutura da amostra, fazendo com que mais grupamento com hetero-átomos (O) se liguem ao material fazendo com que as transições precisem ocorrer em uma camada energética mais alta, um outro fator plausível para esse deslocamento, pode ser a própria purificação por diálise que pode ter retido uma alta quantidade de moléculas na membrana de diálise, fazendo que no dialisado esse $\lambda_{\text{máx}}$ tenha sofrido algum tipo de alteração (Khan *et al.*, 2022; Pişkin, 2023; Yoshida, Tachikawa e Ito, 2022).

Além disso, foi ainda possível observar na FIGURA 1 (d) uma diminuição no qualitativa do eixo de absorbância das amostras dialisadas (CQDs – 1A e 1E) para com o da amostra pré-diálise (CQDs – 1), esse efeito é chamado hipocrômico e ocorre quando o valor da absorbância do comprimento de onda máximo de uma amostra diminui, como foi o caso da absorbância dos dialisados que foram menores que dos materiais predecessores, isso ocorre justamente pelo dialisado conter uma concentração menor das moléculas responsáveis por absorver nesse $\lambda_{\text{máx}}$ uma vez que a diálise se trata de um método de separação por exclusão de tamanho de partícula, ou seja, no dialisado se encontram moléculas menores em tamanho e também em menor concentração do que o original, o que pode ter afetado na intensidade da absorbância do $\lambda_{\text{máx}}$ para as amostras (Padhi *et al.*, 2022; Tümer, Çavuşoğlu e Yalçın, 2022; Wang, Hao e Xing, 2022).

3.1.2 Mapeamento morfológico e estrutural

O estudo de mapeamento morfológico e estrutural (MEV) foi realizado para determinar as características morfológicas e estruturais dos CQDs e os resultados são mostrados na FIGURA 4.

FIGURA 4 – MEV DOS CQDs: a) CQDs – 1, AMPLIAÇÃO DE 3.000x; b) CQDs – 2, AMPLIAÇÃO DE 2.000x; c) CQDs – 1A, AMPLIAÇÃO DE 3.000x; d) CQDs – 2A, AMPLIAÇÃO DE 3.000x; e) CQDs – 1E, AMPLIAÇÃO DE 1.200x; f) CQDs – 2E, AMPLIAÇÃO DE 1.000x



FONTE: elaborado pela autora (2023).

Ao observar as micrografias obtidas na FIGURA 4 foi possível notar a presença de partículas dispersas na superfície para todas as amostras, em especial nas FIGURAS 4 a) e b), em que há uma maior concentração de partículas, isso se deve ao fato de que essas amostras se trata da CQDs – 1 e CQDs – 2, ambas as amostras pré dialise, uma maior uniformidade de estrutura é observada para a CQDs

– 2 em que as mesmas se assemelham a “nanorods” de carbono, isso ocorreu muito provavelmente graças ao solvente de síntese utilizado, no caso o etanol, que possui particularidades quanto a sua solubilidade, polaridade e outras características que se diferem da água, que foi usado como solvente de síntese para a amostra CQDs – 1 (Wang *et al.*, 2019; Zou *et al.*, 2019). No entanto, ambas as sínteses produziram partículas possivelmente carbonáceas (John *et al.*, 2023).

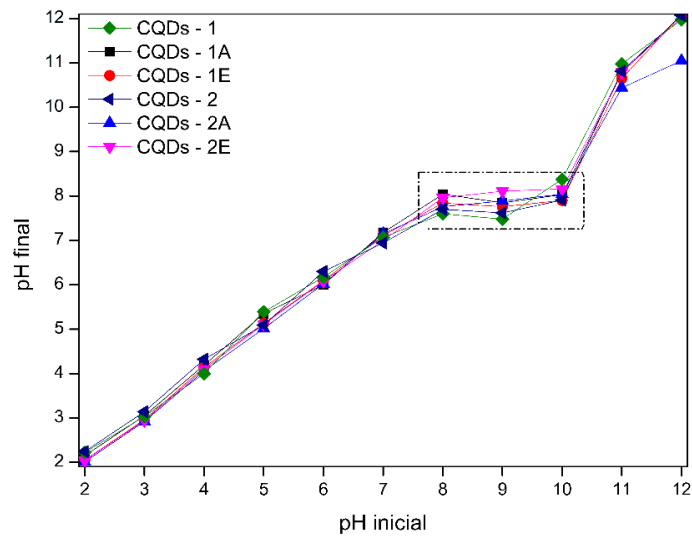
Nas FIGURAS 4 c) e d) foi possível observar um crescimento cristalino nas amostras, isso ocorre quando o processo se inicia de um cristal de face regular e irradia na superfície do material, isso ocorre a partir da superfície cristalina de menor energia modelando a estrutura do cristal (Huang e Ruoff, 2020; Zhang *et al.*, 2020).

E por fim as micrografias obtidas nas FIGURAS 4 e) e f) ilustram que de fato o processo de purificação por diálise ocorreu nas amostras, uma vez que uma menor concentração de partículas foi observada pós diálise e conseqüentemente nas micrografias.

3.1.3 Distribuição superficial de cargas

A FIGURA 5 apresenta o resultado da distribuição de cargas superficiais das amostras obtidas pelo método de ponto de carga zero. O PCZ avalia o comportamento das cargas superficiais dos materiais em meio aquoso e pode inferir a tendência dessa superfície quanto a sua acidez ou basicidade, indicando se o material está carregado negativamente ou positivamente, quando o pH do meio é maior ou menor que o seu pH no ponto de carga zero, respectivamente (Castro *et al.*, 2023). Para os solventes usados tanto na síntese quanto na diálise tiveram obtido-se, pH de 6,02 para a água e 5,82 para o etanol, ambos a 25 graus.

Ao observar a FIGURA 5, foi possível evidenciar que a faixa de tamponamento (pH_{PCZ}) para todas as amostras foram semelhantes e em torno de 8, isso quer dizer que para os solventes em que essas amostras foram sintetizadas e/ou dialisadas o pH_{PCZ} das amostras foi maior que o pH dos solventes ($\text{pH}_{\text{solvente}} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), logo a superfície dessas amostras está carregada positivamente, favorecendo interações aniônicas com outros solventes ou amostras para aplicações diversas (Castro *et al.*, 2019, 2022, 2023).

FIGURA 5 – PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ}) DAS AMOSTRAS

| Amostra | pH_{PCZ} |
|-----------|--------------------------|
| CQDs - 1 | 7.82 |
| CQDs - 1A | 7.97 |
| CQDs - 1E | 7.83 |
| CQDs - 2 | 7.74 |
| CQDs - 2A | 7.90 |
| CQDs - 2E | 8.08 |

FONTE: elaborado pelo autor (2023).

3.1.4 Análise colorimétrica

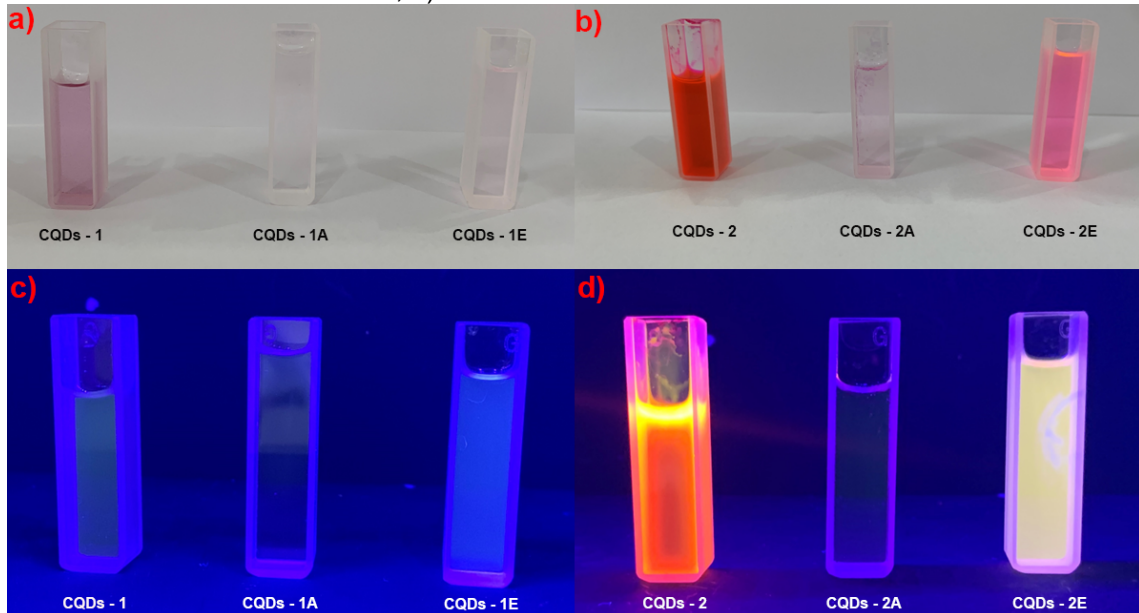
A determinação dos parâmetros visuais e colorimétricos das amostras foram obtidos através dos parâmetros de cor CIELab e os resultados estão mostrados na TABELA 1 e FIGURA 6.

TABELA 1 – RESULTADOS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE COR

| Amostras | Parâmetros ⁺ | | | | |
|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | L* | a* | b* | C* | h° (graus) |
| CQDs - 1 | 48.233 ± 3.002 ^a | 25.893 ± 0.629 ^d | -2.023 ± 0.051 ^{ab} | 25.972 ± 0.631 ^c | 12.775 ± 0.219 ^e |
| CQDs - 1 ^a | 59.267 ± 2.489 ^{ab} | 0.400 ± 0.007 ^a | -0.750 ± 0.093 ^{ab} | 0.530 ± 0.081 ^a | 0.132 ± 0.012 ^a |
| CQDs - 1E | 53.933 ± 0.718 ^b | 0.797 ± 0.038 ^a | -1.703 ± 0.024 ^b | 1.928 ± 0.029 ^a | 5.298 ± 0.099 ^d |
| CQDs - 2 | 30.070 ± 1.013 ^c | 50.860 ± 0.707 ^e | -8.640 ± 1.547 ^c | 72.484 ± 1.599 ^d | 31.218 ± 0.041 ^c |
| CQDs - 2 ^a | 53.600 ± 3.133 ^{ab} | 2.850 ± 0.020 ^b | -1.960 ± 0.033 ^{ab} | 3.459 ± 0.004 ^a | 0.621 ± 0.024 ^b |
| CQDs - 2E | 50.243 ± 2.291 ^a | 18.273 ± 0.249 ^c | -3.410 ± 0.073 ^a | 18.589 ± 0.251 ^b | 10.184 ± 0.011 ^a |

*Resultados expressos em média \pm desvio padrão de três repetições. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna diferem entre as amostras para cada parâmetro ($p \leq 0,05$) [ANOVA e teste de Tukey].
 FONTE: elaborado pelo autor (2023).

FIGURA 6 – ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS: a) CQDs SINTETIZADOS EM ÁGUA SOB LUZ NATURAL; b) CQDs SINTETIZADOS EM ETANOL SOB LUZ NATURAL; c) CQDs SINTETIZADOS EM ÁGUA SOB LUZ UV; d) CQDs SINTETIZADOS EM ETANOL SOB LUZ UV



FONTE: elaborado pelo autor (2023).

O parâmetro L^* (luminosidade) faz referência ao nível que amostra se encontra entre o claro e o escuro, indo do preto ($L^* = 0$) ao branco ($L^* = 100$) (Durmus, 2020). Ao observar a TABELA 1, a amostra de CQDs – 1 apresentou o menor valor de luminosidade ao comparar com a amostras dialisadas, isso indica que ela se encontra mais perto do preto, ou seja, tem menor luminosidade, isso pode ser observado na FIGURA 6 a), em que a cor mais “escura” realmente é da amostra CQDs – 1 e a mais clara da CQDs – 1A, corroborando com os valores obtidos na tabela. O mesmo comportamento se repete para a amostra de CQDs – 2 e seus dialisados.

O parâmetro a^* ou coordenada a^* , varia entre -90 a +70 e se refere a escala de verde a vermelho, sendo os valores negativos mais próximos aos tons esverdeados e os positivos aos tons avermelhados (Lin *et al.*, 2019). Observando a TABELA 1, novamente as amostras CQDs – 1 e CQDs – 2 apresentaram os maiores valores de a^* , indicando que estão mais próximos aos tons avermelhados, o que foi comprovado através das FIGURAS 6 a) e b), em que as primeiras cubetas que se encontram essas amostras são as que tem cor rosa mais intensa.

O parâmetro b^* ou coordenada b^* , varia entre -80 e +100 e se refere a escala de azul e amarelo, com valores negativos próximos de tons azulados e positivos próximos de tons amarelados (Hernández Salueña *et al.*, 2019). Ao observar a TABELA 1, mais uma vez as amostras CQDs – 1 e CQDs – 2 apresentaram os menores valores de b^* , indicando que estão mais próximos aos tons azulados, o que foi comprovado através das FIGURAS 6 a) e b), em que as primeiras cubetas que se encontram essas amostras são as que tem cor rosa mais intensa.

Ao analisar esses três parâmetros de forma conjunta a construção da cor rosa das amostras é plausível, uma vez que no espaço de cor CIELab, valores baixos de L^* , positivos de a^* e negativos b^* , se encontram no espectro de tons rosa, corroborando com os resultados observados nas FIGURAS 6 a) e b) (Almeida, de *et al.*, 2021).

Já o parâmetro C^* , expressa a saturação ou intensidade da cor e o mesmo comportamento dos demais parâmetros se repete, sendo as amostras CQDs -1 e CQDs - 2 as que tem maior saturação, uma vez que também são as amostras mais concentradas com as moléculas do corante, pois as mesmas foram somente sintetizadas, já que as amostras dialisadas, sendo as mesmas filtradas, tem uma menor concentração de moléculas (Azetsu e Suetake, 2021).

E por fim, o parâmetro h° expressa o ângulo de matiz da amostra que faz referência a cor observável, entre os valores de 0° e 30° se encontram os tons rosado, o que pode ser observado na TABELA 1 e FIGURA 6 para as amostras de CQDs que apresentam coloração rosada (Kong *et al.*, 2020).

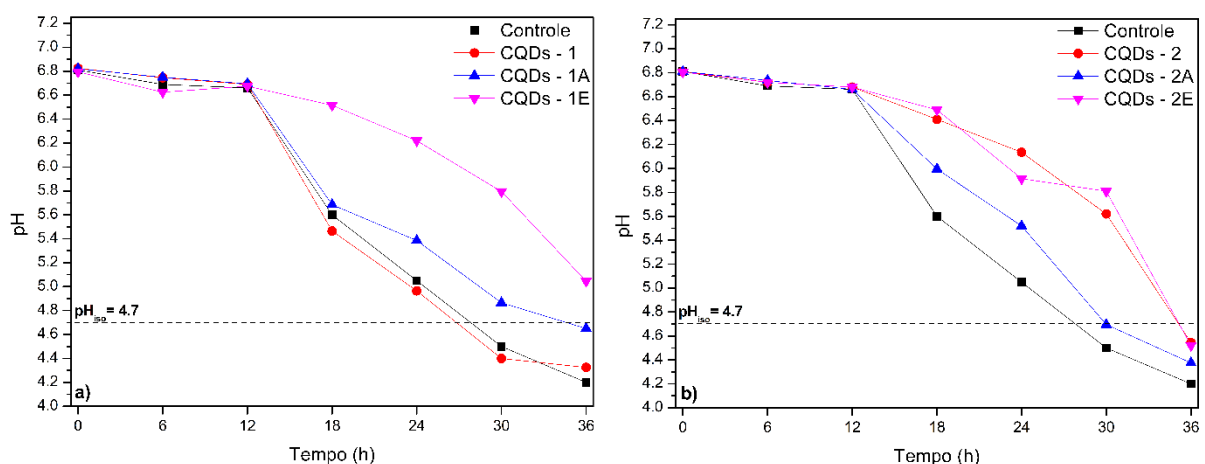
Uma das características marcantes de um ponto quântico de carbono é sua capacidade de fluorescência (Deng *et al.*, 2019), esse efeito pode ser observado nas FIGURAS 6 c) e d), quando as amostras foram submetidas a luz UV, a intensidade de fluorescência superior das amostras CQDs – 2 em relação as CQDs – 1, mostra que o etanol como solvente de síntese promove uma produção superior de pontos quânticos, corroborando com o que foi observado na FIGURA 4. Além disso, o processo de diálise das amostras em etanol, conseguiu as purificar de forma satisfatória, separando moléculas de tamanho de partícula maiores, uma vez que ao observar as amostras CQDs – 1E e CQDs – 2E na FIGURA 6, ambas apresentam uma aparência mais uniforme, com coloração translúcida e fluorescência contínua em toda a amostra (John *et al.*, 2023; Pan *et al.*, 2020).

3.2 ENSAIO DE DETERIORAÇÃO DO LEITE PASTEURIZADO INTEGRAL

A FIGURA 7 apresenta a cinética de deterioração das amostras de leite pasteurizado integral utilizando os CQDs como possível conservante. Durante a análise foi utilizado como parâmetro de “leite deteriorado” as amostras que atingiram o valor de $\text{pH} = 4.7$, ponto isoelétrico do leite, onde ocorre a coagulação das proteínas do leite e o mesmo se torna impróprio para consumo, uma vez que a fração líquida é separada da sólida alterando toda a estrutura do leite (Maqsood *et al.*, 2019; Phue *et al.*, 2021). Um outro parâmetro utilizado para determinar se o leite de fato estava deteriorado, foi a acidez das amostras, pela legislação brasileira vigente (IN nº 76 de 26 de novembro de 2018 do MAPA), a acidez do leite pasteurizado deve estar entre 0,14 e 0,18 g de ácido láctico/100 mL de leite, a partir disso valores superiores foram considerados como leite deteriorado e impróprio para o consumo (Brasil, 2018) e são apresentados na TABELA 2.

Por fim, a FIGURA 7 ilustra visualmente a diferença entre as 36 horas da cinética de deterioração.

FIGURA 7 – CINÉTICA DE DETERIORAÇÃO DO LEITE: a) CQDs SINTETIZADOS EM ÁGUA; b) CQDs SINTETIZADOS EM ETANOL



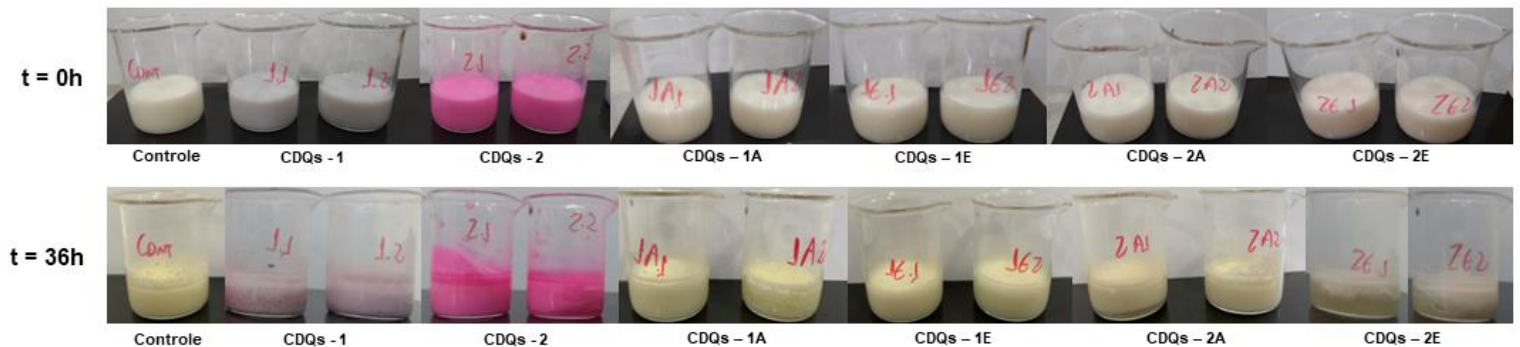
FONTE: elaborado pela autora (2023).

Na FIGURA 7, foi possível observar que a amostra controle (leite pasteurizado sem CQDs) alcançou o ponto isoelétrico em aproximadamente 26 horas, com exceção da amostra CQDs – 1, as demais amostras no mesmo tempo ainda estavam com pH superior a 4,7, assim a cinética de deterioração foi mantida até as 36 horas. Ao final

das 36 horas, somente a amostra CQDs – 1E, manteve pH superior ao ponto isoelétrico, assim foi possível afirmar que os pontos quânticos de fato podem ser aplicados como conservante, uma vez que aumentaram o tempo necessário para que o leite deteriorasse em até 10 horas.

Na FIGURA 8, foi possível observar que de fato após as 36 horas a amostra CQDs – 1E, era visualmente a que manteve a integridade do leite. Enquanto as demais apresentaram clara separação de fases e sinais de deterioração.

FIGURA 8 – ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS DE LEITE PASTEURIZADO



FONTE: elaborado pela autora (2023).

E por fim na TABELA 2, foi possível observar que de fato após as 36 horas todas as amostras estavam com valor de acidez superior a 0.18 g ácido láctico/100 mL teor máximo considerado pela legislação, sendo assim todas as amostras de leite após esse tempo, pela instrução normativa são impróprias para o consumo, independente de seu valor de pH ou aparência visual. No entanto, corroborando com os resultados da FIGURA 7 e 8, a amostra CQDs – 1E foi a que apresentou o menor valor de acidez (0.224 g ácido láctico/100 mL), validando que de fato os pontos quânticos podem ser usados como conservantes para leite pasteurizado, porém pesquisas futuras podem ser realizadas para investigar possíveis alterações sensoriais do leite, segurança em relação ao consumo, entre outros.

TABELA 2 – TEOR DE ACIDEZ DOS ENSAIOS DE DETERIORAÇÃO

| Amostra | Acidez (g ácido láctico/100 mL) | |
|-----------|---------------------------------|-----------------------------|
| | 0 h | 36 h |
| Controle | | 0,449 ± 0,045 ^b |
| CQDs – 1 | | 0,359 ± 0,044 ^{ab} |
| CQDs – 1A | | 0,269 ± 0,025 ^{ab} |
| CQDs – 1E | 0,170 ± 0,001 | 0,224 ± 0,037 ^a |
| CQDs – 2 | | 0,269 ± 0,039 ^{ab} |
| CQDs – 2A | | 0,404 ± 0,040 ^b |
| CQDs – 2E | | 0,314 ± 0,041 ^{ab} |

*Resultados expressos em média \pm desvio padrão de três repetições. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna diferem entre as amostras para cada parâmetro ($p \leq 0.05$) [ANOVA e teste de Tukey].

FONTE: elaborado pelo autor (2023).

4 CONCLUSÕES

Com base no exposto, foi possível concluir que o objetivo de se sintetizar e pontos quânticos de carbono a partir do coranteorceína foi alcançado com sucesso.

Observa existir uma forte dependência no solvente utilizado no processo de síntese, bem como no processo de purificação através da técnica de diálise, onde em nosso caso, observa que os CDs sintetizados em etanol e dialisados em etanol apresentam a melhores propriedades de luminescência.

Uma característica distinta dos sistemas de pontos quânticos de carbono (CQDs) sintetizados neste trabalho é a sua luminescência na região do vermelho. Isso os diferencia dos outros CDs encontrados na literatura, que apresentam uma luminescência na região do azul. A possibilidade de se obter CQDs com luminescência na região do vermelho pode trazer vantagens para sua aplicação em diversos campos, pois pode ser mais atrativa visualmente.

Além disso, sua aplicação em alimentos, como o leite pasteurizado, se mostrou promissor e investigações futuras podem esclarecer e enriquecer a literatura sobre o assunto e conseqüentemente levar a produção de novos produtos utilizando os CQDs em sua formulação.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. H. DE; ALMEIDA, D. H. DE; GONÇALVES, D.; LAHR, F. A. R. Color variations in CIELAB coordinates for softwoods and hardwoods under the influence of artificial and natural weathering. **Journal of Building Engineering**, v. 35, p. 101965, mar. 2021.

AZETSU, T.; SUETAKE, N. Chroma Enhancement in CIELAB Color Space Using a Lookup Table. **Designs**, v. 5, n. 2, p. 32, 14 maio 2021.

BRASIL. Instrução Normativa nº 76, de 26 de novembro de 2018. **Regulamentos Técnicos que fixam a identidade e as características de qualidade que devem apresentar o leite cru refrigerado, o leite pasteurizado e o leite pasteurizado tipo A**. Brasília, 30 nov. de 2018.

- CAMPUZANO, S.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. Carbon Dots and Graphene Quantum Dots in Electrochemical Biosensing. **Nanomaterials**, v. 9, n. 4, p. 634, 19 abr. 2019.
- CASTRO, L. E. N.; COLPINI, L. M. S. All-around characterization of brewers' spent grain. **European Food Research and Technology**, 2021.
- CASTRO, L. E. N. DE; BATTOCCHIO, D. A. J.; RIBEIRO, L. F.; COLPINI, L. M. S. Development of Adsorbent Materials Using Residue from Coffee Industry and Application in Food dye Adsorption Processes. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 66, 2023.
- CASTRO, L. E. N.; MEIRA, A. H.; ALMEIDA, L. N. B.; GONÇALVES LENZI, G.; COLPINI, L. M. S. Experimental design and optimization of textile dye photodiscoloration using Zn/TiO₂ catalysts. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 266, p. 173–185, 2022.
- CASTRO, L. E. N.; SANTOS, J. V. F.; FAGNANI, K. C.; ALVES, H. J.; COLPINI, L. M. S. Evaluation of the effect of different treatment methods on sugarcane vinasse remediation. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 54, n. 9, 2019.
- DENG, J.; WANG, M.; FANG, J.; SONG, X.; YANG, Z.; YUAN, Z. Synthesis of Zn-doped TiO₂ nano-particles using metal Ti and Zn as raw materials and application in quantum dot sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 791, p. 371–379, 2019.
- DURMUS, D. <sc>CIELAB</sc> color space boundaries under theoretical spectra and 99 test color samples. **Color Research & Application**, v. 45, n. 5, p. 796–802, 26 out. 2020.
- ESTEVE DA SILVA, J. C. G.; GONÇALVES, H. M. R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1327–1336, set. 2011.
- GAYEN, B.; PALCHOUDHURY, S.; CHOWDHURY, J. Carbon Dots: A Mystic Star in the World of Nanoscience. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, p. 1–19, 11 dez. 2019.
- HERNÁNDEZ SALUEÑA, B.; SÁENZ GAMASA, C.; DIÑEIRO RUBIAL, J. M.; ALBERDI ODRIÓZOLA, C. CIELAB color paths during meat shelf life. **Meat Science**, v. 157, p. 107889, nov. 2019.
- HUANG, C.-C.; HUNG, Y.-S.; WENG, Y.-M.; CHEN, W.; LAI, Y.-S. Sustainable development of carbon nanodots technology: Natural products as a carbon source and applications to food safety. **Trends in Food Science & Technology**, v. 86, p. 144–152, abr. 2019.
- HUANG, M.; RUOFF, R. S. Growth of Single-Layer and Multilayer Graphene on Cu/Ni Alloy Substrates. **Accounts of Chemical Research**, v. 53, n. 4, p. 800–811, 21 abr. 2020.
- IRAVANI, S.; VARMA, R. S. Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 3, p. 703–727, 10 maio 2020.

- JOHN, B. K.; MATHEW, S.; JOHN, N.; MATHEW, J.; MATHEW, B. Hydrothermal synthesis of N,S-doped carbon quantum dots as a dual mode sensor for azo dye tartrazine and fluorescent ink applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 436, p. 114386, mar. 2023.
- KHAN, F.; EKBOTE, A.; SINGH, G.; MISRA, R. Mechanochromic luminogens with hypsochromically shifted emission switching property: recent advances and perspectives. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 13, p. 5024–5064, 2022.
- KONG, X.; WEI, M.; MURDOCH, M. J.; VOGELS, I.; HEYNDERICKX, I. Assessing the temporal uniformity of CIELAB hue angle. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 37, n. 4, p. 521, 1 abr. 2020.
- LIN, C. J.; PRASETYO, Y. T.; SISWANTO, N. D.; JIANG, B. C. Optimization of color design for military camouflage in CIELAB color space. **Color Research & Application**, v. 44, n. 3, p. 367–380, 22 jun. 2019.
- LIN, L.; LUO, Y.; TSAI, P.; WANG, J.; CHEN, X. Metal ions doped carbon quantum dots: Synthesis, physicochemical properties, and their applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 103, p. 87–101, jun. 2018.
- MAQSOOD, S.; AL-DOWAILA, A.; MUDGIL, P.; KAMAL, H.; JOBE, B.; HASSAN, H. M. Comparative characterization of protein and lipid fractions from camel and cow milk, their functionality, antioxidant and antihypertensive properties upon simulated gastro-intestinal digestion. **Food Chemistry**, v. 279, p. 328–338, maio 2019.
- MEHTA, V. N.; JHA, S.; BASU, H.; SINGHAL, R. K.; KAILASA, S. K. One-step hydrothermal approach to fabricate carbon dots from apple juice for imaging of mycobacterium and fungal cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 213, p. 434–443, jul. 2015.
- NGAFWAN, N.; RASYID, H.; ABOOD, E. S.; ABDELBASSET, W. K.; AL-SHAWI, S. G.; BOKOV, D.; JALIL, A. T. Study on novel fluorescent carbon nanomaterials in food analysis. **Food Science and Technology**, v. 42, 2022.
- PADHI, D.; BALACHANDRA, C.; RAMESH, M.; GOVINDARAJU, T. Multifunctional molecules with a bipyridyl core ameliorate multifaceted amyloid toxicity. **Chemical Communications**, v. 58, n. 43, p. 6288–6291, 2022.
- PAN, M.; XIE, X.; LIU, K.; YANG, J.; HONG, L.; WANG, S. Fluorescent Carbon Quantum Dots—Synthesis, Functionalization and Sensing Application in Food Analysis. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, p. 930, 11 maio 2020.
- PHUE, W. H.; BAHADI, M.; DYNES, J. J.; WANG, J.; KUPPILI, V. S. C.; ISMAIL, A.; HAMEED, A.; GEORGE, S. Protein–biomolecule interactions play a major role in shaping corona proteome: studies on milk interacted dietary particles. **Nanoscale**, v. 13, n. 31, p. 13353–13367, 2021.
- PIŞKIN, M. Phthalocyanine photosensitizers with bathochromic shift, of suitable brightness, capable of producing singlet oxygen with effective efficiency. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 435, p. 114325, fev. 2023.
- PŁONKA, M.; WALORCZYK, S.; MISZCZYK, M. Chromatographic methods for the determination of active substances and characterization of their impurities in

pesticide formulations. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 67–80, dez. 2016.

RESHMA, V. G.; MOHANAN, P. V. Quantum dots: Applications and safety consequences. **Journal of Luminescence**, v. 205, p. 287–298, jan. 2019.

SABOURI, Z.; AKBARI, A.; HOSSEINI, H. A.; HASHEMZADEH, A.; DARROUDI, M. Bio-based synthesized NiO nanoparticles and evaluation of their cellular toxicity and wastewater treatment effects. **Journal of Molecular Structure**, v. 1191, p. 101–109, set. 2019.

SINGH, P.; SHANDILYA, P.; RAIZADA, P.; SUDHAİK, A.; RAHMANI-SANI, A.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3498–3520, jan. 2020.

SONG, Y.; ZHU, S.; YANG, B. Bioimaging based on fluorescent carbon dots. **RSC Advances**, v. 4, n. 52, p. 27184, 2014.

SU, X.; XU, Y.; CHE, Y.; LIAO, X.; JIANG, Y. A type of novel fluorescent magnetic carbon quantum dots for cells imaging and detection. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 103, n. 12, p. 3956–3964, dez. 2015.

TÜMER, C.; ÇAVUŞOĞLU, K.; YALÇIN, E. Screening the toxicity profile and genotoxicity mechanism of excess manganese confirmed by spectral shift. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 20986, 5 dez. 2022.

WANG, L.; HAO, A.; XING, P. Steroid-Aromatics Clathrates as Chiroptical Materials with Circularly Polarized Luminescence and Phosphorescence. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 39, p. 44902–44908, 5 out. 2022.

WANG, L.; WEN, B.; BAI, X.; LIU, C.; YANG, H. NiCo Alloy/Carbon Nanorods Decorated with Carbon Nanotubes for Microwave Absorption. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 12, p. 7827–7838, 27 dez. 2019.

XU, H.; YANG, X.; LI, G.; ZHAO, C.; LIAO, X. Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots for Selective Detection of Tartrazine in Food Samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, n. 30, p. 6707–6714, 5 ago. 2015.

YOSHIDA, R.; TACHIKAWA, T.; ITO, S. Extension of the mechanoresponsive luminescence shift *via* formation of a doped organic crystal. **Chemical Communications**, v. 58, n. 48, p. 6781–6784, 2022.

ZHANG, J.; LIN, L.; JIA, K.; SUN, L.; PENG, H.; LIU, Z. Controlled Growth of Single-Crystal Graphene Films. **Advanced Materials**, v. 32, n. 1, p. 1903266, 3 jan. 2020.

ZOU, L.; KITTA, M.; HONG, J.; SUENAGA, K.; TSUMORI, N.; LIU, Z.; XU, Q. Fabrication of a Spherical Superstructure of Carbon Nanorods. **Advanced Materials**, p. 1900440, 29 abr. 2019.

APÊNDICE 1 – CALIBRAÇÃO DA SÍNTESE HIDROTERMAL

A calibração correta da temperatura e do tempo de reação é fundamental para a eficiência da síntese hidrotérmica de pontos quânticos de carbono (CQDs). A temperatura da reação desempenha um papel importante no controle do tamanho, forma e pureza dos CQDs. Uma temperatura muito baixa pode resultar em tamanhos de partícula grandes e impurezas, enquanto uma temperatura muito alta pode danificar o material. Além disso, o tempo de reação é crucial para controlar a eficiência da reação e a qualidade dos CQDs produzidos. Uma reação muito curta pode resultar em partículas de baixa pureza, enquanto uma reação muito longa pode levar a um processo de síntese ineficiente. Portanto, é importante calibrar cuidadosamente a temperatura e o tempo de reação para obter os melhores resultados na síntese hidrotérmica de CQDs.

Para isso, fizemos um estudo sistemático da síntese de pontos quânticos de carbono, utilizando um dos precursores mais estudados na literatura que é o ácido ascórbico. Ele apresenta uma boa luminescência na região do azul, sendo fácil a sua identificação visual.

O procedimento experimental de síntese é o mesmo apresentado para o corante de orceína, onde 1 grama de ácido ascórbico são adicionados a 50 mL de água destilada, agitados durante 15 minutos em um agitador magnético e finalmente colocados no reator hidrotérmico e levados à mufla. Após fez-se a filtragem da mesma.

Para a calibração do tempo e temperatura de reação, utilizados as configurações apresentadas na tabela abaixo:

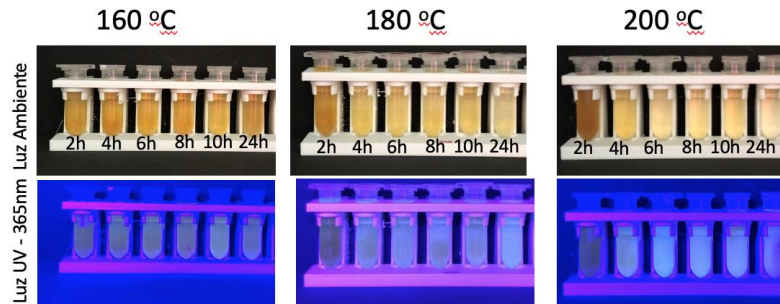
TABELA A1 – CALIBRAÇÃO DA SÍNTESE HIDROTERMICA

| Temperatura (°C) | | | Tempo (h) |
|------------------|-----|-----|-----------|
| 160 | 180 | 200 | 2 |
| | | | 4 |
| | | | 6 |
| | | | 8 |
| | | | 10 |
| | | | 24 |

FONTE: elaborado pelo autor (2023).

Após o processo de filtragem, realizamos uma análise simples, que foi a visual, onde observamos a eficiência da luminescência dos pontos quânticos na presença de uma luz ultravioleta. Os resultados são apresentados a seguir:

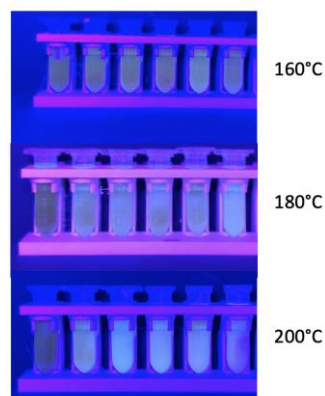
FIGURA A1 – ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS PARA CINÉTICA



FONTE: elaborado pelo autor (2023).

Se compararmos somente os sistemas sob iluminação UV, mostrados na figura abaixo, podemos observar que a síntese a uma temperatura mais baixa de 160°C produz pontos quânticos, entretanto, a eficiência máxima é obtida com 10 horas de síntese e depois começa uma degradação do processo. Para 180°C em quase todos os intervalos de tempo observamos uma eficiência ótima, com uma eficiência máxima em tempos acima de 10 horas. No caso de 200°C, observamos uma eficiência máxima entre 6 e 8 horas. Entretanto, a temperatura de 200°C está no limite de segurança da autoclave hidrotermal, e sua utilização nessa temperatura pode gerar riscos de explosões e ferimentos graves. Assim, determinamos através desta análise um tempo ideal de síntese de 12 horas e uma temperatura de 180°C, que será utilizada em todo o restante desse trabalho.

FIGURA A2 – ASPECTO VISUAL DAS AMOSTRAS A 180 °C



FONTE: elaborado pelo autor (2023).