



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS BLUMENAU  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, NANOTECNOLOGIA  
MATERIAIS E PROCESSOS AVANÇADOS

Josiane da Silva Pinto

**Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono derivados de óleos  
essenciais**

Blumenau

2024

Josiane da Silva Pinto

**Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono derivados de óleos essenciais**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientadora: Profa. Dra. Lara Fernandes dos Santos Lavelli

Coorientador: Prof. Dr. Aldo Sena de Oliveira

Blumenau-SC

2024

Pinto, Josiane da Silva

Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono derivados de óleos essenciais / Josiane da Silva Pinto ; orientadora, Lara Fernandes dos Santos Lavelli, coorientador, Aldo Sena de Oliveira, 2024.

85 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2024.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Óleo Essencial; C-dots; Fotoluminescência. I. Lavelli, Lara Fernandes dos Santos. II. Oliveira, Aldo Sena de . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. IV. Título.

Josiane da Silva Pinto

**Título:** Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono derivados de óleos essenciais

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 10 de maio de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Nara Rubiano da Silva Dr.(a)  
UFSC-Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Elie Albert Moujaes, Dr.  
UNIR-Universidade Federal de Rondônia

Prof.(a) Lidiane Meier, Dr.(a)  
UFSC-Universidade Federal de Santa Catarina

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



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof.(a) Lara Fernandes dos Santos Lavelli Dr.(a)  
Orientador(a)

Blumenau, 2024

Dedico este trabalho aos meus pais,  
José Ailton e Maria das Graças.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Pai celestial que me capacitou a chegar até aqui, aos meus pais, Maria e José que sempre lutaram para que suas filhas estudassem apesar de todas as dificuldades.

À minha tia Gildete e vó Belmira que sempre representam a mim grandes exemplos de força e determinação.

À minha orientadora Profa. Dra. Lara Fernandes Lavelli por todo apoio e determinação, pelo grande tempo dedicado a mim, sempre colaborando para o meu crescimento e amadurecimento como estudante e pesquisadora e ao meu coorientador Prof. Dr. Aldo Sena de Oliveira, pelas contribuições e orientação.

À Profa. Dra. Nara e Profa. Dra. Lidiane, pelas contribuições durante a pesquisa.

À banca de qualificação, Prof. Dr. Lucas Chaveiro, Prof. Dr. José Wilmo e Profa. Dra. Patrícia Brondani que contribuíram de forma significativa para este trabalho.

Aos membros desta banca, Profa. Nara Rubiano da Silva, Prof. Dr. Elie Albert Moujaes, Profa. Dra. Lidiane Meier, por aceitarem colaborar na construção e melhoria deste trabalho.

Aos demais professores do programa de Pós-graduação em Nanociência, Materiais e Processos Avançados que sempre exerceram seu papel de mestres e doutores de maneira exemplar, não medindo esforços para a construção do conhecimento.

Aos colegas do LabNanO, onde foi minha casa por quase dois anos, aos técnicos dos laboratórios de Química e Engenharia Têxtil. À UFSC Campus Blumenau, que abriu as portas para mim através deste programa de pós-graduação para que eu pudesse avançar em minha carreira pessoal, científica e profissional.

*“Sobretudo, tenho certeza de que Deus está nos detalhes e as coisas mais simples são as melhores. Tá aí uma dessas velhas e surradas sabedorias que a gente teima em esquecer”.*

*Humberto Gessinger*

## RESUMO

Os pontos quânticos de carbono (C-dots) têm atraído interesse crescente na comunidade científica devido às suas notáveis propriedades físico-químicas, métodos de síntese relativamente simples, baixo custo de produção e versatilidade funcional. Esses nanomateriais exibem características ópticas superiores a demais nanopartículas, como elevada fotoestabilidade e emissões que variam conforme o tamanho das partículas e o comprimento de onda de excitação. Dadas estas características, os C-dots são investigados em uma diversidade de campos, incluindo terapia tumoral, bioimagem, atividade antibacteriana, fotocatalise e desenvolvimento de materiais com capacidades autorregenerativas. Entre os diversos precursores utilizáveis para a síntese de C-dots, os óleos essenciais (OEs), que são extraídos de partes de plantas como folhas, raízes, caules, frutas, flores e resinas, são destacados por suas propriedades antioxidantes, antimicrobianas e antibacterianas excepcionais. Neste estudo, detalha-se a síntese de C-dots fotoluminescentes a partir de óleo de cravo (*Syzygium aromaticum*), canela (*Cinnamomum zeylanicum*) e alecrim (*Salvia rosmarinus*) empregando métodos hidrotérmicos e assistidos por micro-ondas, sem o uso de reagentes adicionais. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão revelaram a formação de C-dots com dimensões na faixa de 2 a 20 nm, variando conforme a metodologia de síntese empregada e o tipo de OE utilizado como precursor. Análises realizadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier indicaram que os C-dots sintetizados mantiveram os grupos funcionais originais presentes nos óleos essenciais, sugerindo a preservação das propriedades antioxidantes e antibacterianas, o que requer validação futura. As propriedades ópticas dos C-dots e dos OEs precursores foram investigadas por meio de espectroscopias de absorvância na região do ultravioleta visível (UV-vis) e de fotoluminescência, incluindo matrizes de excitação-emissão. Estes estudos mostraram que os C-dots exibem características ópticas aprimoradas em comparação com os óleos essenciais de origem, destacando-se por emissões mais intensas e por um espectro mais amplo de excitação. Portanto, este trabalho demonstra a viabilidade da síntese de C-dots a partir de OEs de cravo-da-índia, canela e alecrim, utilizando duas diferentes abordagens, e resulta na obtenção de nanopartículas com excelente capacidade de emissão fotoluminescente e grupos funcionais que são promissores para aplicações biomédicas.

**Palavras-chave:** Óleo Essencial; C-dots; Fotoluminescência.



## ABSTRACT

Carbon quantum dots (C-dots) have garnered increasing interest within the scientific community due to their remarkable physicochemical properties, relatively simple synthesis methods, cost-effectiveness, and functional versatility. These nanomaterials exhibit superior optical characteristics such as high photostability and emissions that vary with particle size and excitation wavelength. Given these features, C-dots are explored across a range of fields, including tumor therapy, bioimaging, antibacterial activity, photocatalysis, and the development of self-healing materials. Among the various precursors available for the synthesis of C-dots, essential oils (EOs), which are extracted from parts of plants such as leaves, roots, stems, fruits, flowers, and resins, are noted for their exceptional antioxidant, antimicrobial, and antibacterial properties. This study details the synthesis of photoluminescent C-dots from clove (*Syzygium aromaticum*), cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*), and rosemary (*Salvia rosmarinus*) oils using hydrothermal and microwave-assisted methods, without the need for additional reagents. Transmission Electron Microscopy images revealed the formation of C-dots ranging from 2 to 20 nm in size, varying according to the synthesis method employed and the type of EO used as a precursor. Analyses conducted via Fourier Transform Infrared Spectroscopy indicated that the synthesized C-dots retained the original functional groups present in the essential oils, suggesting the preservation of antioxidant and antibacterial properties that require further validation. The optical properties of the C-dots and the precursor EOs were investigated through UV-Vis absorbance and photoluminescence spectroscopies, including excitation-emission matrices. These studies demonstrated that the C-dots exhibit enhanced optical characteristics compared to their essential oil origins, highlighted by more intense emissions and a broader excitation spectrum. Therefore, this work demonstrates the feasibility of synthesizing C-dots from clove, cinnamon, and rosemary EOs using two different approaches, resulting in nanoparticles with excellent photoluminescent emission capabilities and functional groups that hold promise for biomedical applications.

**Keywords:** Essential Oil; C-dots; Photoluminescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmulas estruturais dos compostos eugenol e cineol.....	18
Figura 2. Representação estrutural dos compostos ácido mevalônico, <i>trans</i> -cinamaldeído, carvona, cinamaldeído e citral.....	23
Figura 3. Representação estrutural dos compostos timol e carvacrol .....	24
Figura 4. Representação estrutural do eugenol, componente majoritário do OE de cravo-da-índia. ....	25
Figura 5. Representação estrutural do componente majoritário do OE de Canela ...	27
Figura 6. Representação estrutural do cineol, cânfora e $\alpha$ -pineno, principais componentes do OE de Alecrim .....	29
Figura 7. Espectro visível com a indicação de máximos de emissão de fluorescência com os principais compostos vegetais que contribuem para a fluorescência destacados em seus respectivos comprimentos de onda de emissão ( $\lambda_{exc} = 355$ nm).....	30
Figura 8. Diagrama de Jablonski.....	32
Figura 9. Progresso dos nanomateriais de carbono .....	33
Figura 10. Estrutura de um <i>C-dot</i> .....	34
Figura 11. Ilustração esquemática da relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica dos <i>C-dots</i> .....	36
Figura 12. Ilustração da emissão de fluorescência sintonizável a partir de <i>C-dots</i> contendo diferentes grupos de superfície relacionados ao oxigênio. ....	38
Figura 13. Possíveis mecanismos de absorção e emissão para os N- <i>C-dots</i> .....	39
Figura 14. Ilustração da síntese hidrotérmica dos <i>C-dots</i> .....	45
Figura 15. Aspecto visual dos OEs de canela, cravo-da-índia e alecrim respectivamente, antes e após a síntese. ....	45
Figura 16. Ilustração da síntese dos <i>C-dots</i> por Micro-ondas. ....	47
Figura 17. Aspecto visual dos OEs de canela, cravo-da-índia e alecrim respectivamente, antes e após a síntese. ....	48
Figura 18. Sistema para medida de espectroscopia de PL. ....	49
Figura 19. Amostra em Processador Ultrassônico de Ponteira .....	51
Figura 20. Imagens TEM dos <i>C-dots</i> sintetizados. <i>C-dots</i> Cravo SH(a) e SAMW(b), .....	53

Figura 21. Espectro FTIR dos C-dots obtidos via SH e SAMW e seus respectivos precursores. Espectro OE de Cravo e C-dots obtidos (a). Espectro OE canela e C-dots obtidos (b). Espectro OE de Alecrim e seus respectivos C-dots (c). .....	55
Figura 22. Representação da banda de absorção por UV-vis(a) e PL (b) para o OE de cravo-da-índia e seu componente majoritário, eugenol, diluído em diclorometano. ....	59
Figura 23. Representação das bandas de absorção por UV-vis (a) e PL (b) para o OE de canela e seu componente majoritário cinamaldeído, diluído em diclorometano .....	61
Figura 24. Representação da banda de absorção por UV-vis (a) e PL (b) para o OE de alecrim.....	62
Figura 25. Espectros de absorbância no UV-Vis para o OE de de cravo e os C-dots dele derivados à partir da SH e SAMW.....	64
Figura 26. Matrizes de excitação e emissão do OE de cravo e dos C-dots, via SH e SAMW.....	65
Figura 27. Espectros de PL dos C-dots sob vários comprimentos de onda de excitação. ....	66
Figura 28. P1 é resultado das transições entre os múltiplos estados dentro do <i>gap</i> HOMO-LUMO, resultando na seletividade da PL com a excitação. O pico P2 é resultado de decaimento não-radioativo de portadores para um estado mais profundo no <i>gap</i> e subsequente transição radiativa para estados de menor energia, resultando em um pico de menor energia e independente do comprimento de onda de excitação. ....	67
Figura 29. Espectros de absorbância no UV-Vis do OE de canela e os C-dots dele derivado (a). Espectro de PL do OE de canela e os C-dots derivado (b).....	68
Figura 30. Matrizes de excitação e emissão do OE de canela e seus C-dots derivados.....	69
Figura 31. Espectros de PL obtidos sob $\lambda_{exc}$ selecionados no intervalo de 385 e 580 nm do OE de canela e os C-dots derivados.....	70
Figura 32. Espectro obtidos para OE de alecrim e C-dots derivados.....	71
Figura 33. Matrizes de excitação e emissão obtidas para o OE de alecrim e C-dots derivados.....	72
Figura 34. Espectros de PL para alguns valores de comprimento de onda de excitação para o OE de alecrim e C-dots obtidos. ....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais componentes do OE de Cravo e seus respectivos teores. ....	26
Tabela 2. Componentes do OE de Canela, identificados por CG-EM (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria) e seus respectivos teores. ....	27
Tabela 3. Componentes do OE de Alecrim, identificados por CG-EM (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria) e seus respectivos teores. ....	29
Tabela 4. Intervalos de $\lambda_{exc}$ e $\lambda_{emi}$ dos principais terpenos presentes nos OEs de cravo, canela e alecrim. ....	31
Tabela 5. Informações gerais sobre as sínteses dos C-dots.....	46
Tabela 6. Compilado dos principais grupos funcionais presentes nos constituintes dos OEs e C-dots derivados.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C-dots	Pontos Quânticos de Carbono
CLAE	Cromatografia Líquida de alta eficiência
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de maior energia
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de menor energia
OE	Óleo Essencial
PL	Fotoluminescência
SAMW	Síntese via Micro-ondas
SH	Síntese Hidrotérmica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV-VIS	Ultravioleta Visível
$\lambda$	Comprimento de Onda

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3.</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
3.1	ÓLEOS ESSENCIAIS (OES).....	21
3.1.1	Óleo Essencial de Cravo-da-índia ( <i>Syzygium aromaticum</i> ) .....	25
3.1.2	Óleo Essencial de Canela ( <i>Cinnamomum zeylanicum</i> ).....	26
3.1.3	Óleo Essencial de Alecrim ( <i>Rosmarinus officinalis L.</i> ).....	28
3.2	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (C-DOTS).....	33
3.2.1	Propriedades Óticas.....	35
3.2.2	Absorbância.....	35
3.2.3	Mecanismos de PL .....	37
3.3.1	Método Hidrotérmico (SH) .....	40
3.3.2	Método de síntese assistida por micro-ondas (SAMW) .....	42
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>43</b>
4.1	REAGENTES E AMOSTRAS .....	43
4.1.1	Óleos Essenciais (OEs) .....	43
4.1.2	Componentes Isolados dos OEs.....	43
4.2	SÍNTESES DOS C-DOTS .....	44
4.2.1	Síntese Hidrotérmica.....	44
4.2.2	Síntese em Micro-ondas .....	46
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS OES E DOS C-DOTS OBTIDOS .....	48
4.3.1	Espectroscopia de Absorbância UV- Vis .....	48
4.3.2	Espectroscopia de PL .....	49
4.3.3	Espectroscopia FTIR.....	50
4.3.4	TEM.....	51
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>52</b>
5.1	ANÁLISES MORFOLÓGICAS.....	52
5.1.1	Análises TEM .....	52

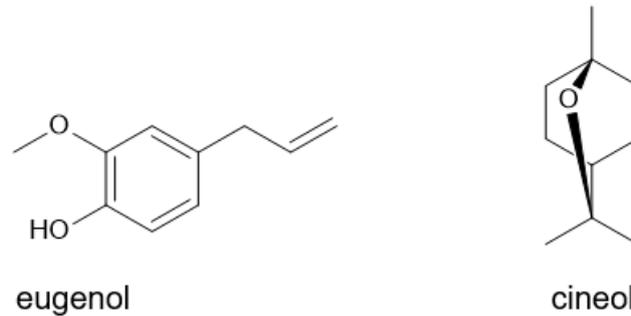
5.2	ESPECTROSCOPIA DE FTIR .....	54
5.3	ESPECTROSCOPIAS DE ABSORBÂNCIA NO UV-VIS E PL .....	58
5.3.1	<b>OEs e Componentes Majoritários</b> .....	<b>58</b>
5.3.2	<b>C-dots (Pontos Quânticos de Carbono)</b> .....	<b>63</b>
6.	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>76</b>

## 1.INTRODUÇÃO

A utilização de óleos essenciais (OEs) relembra séculos atrás, períodos nos quais as civilizações antigas empregavam esses extratos para uma variedade de finalidades, incluindo aplicações medicinais, culinárias e cosméticas. O uso dos OEs visava não apenas promover o bem-estar geral, mas capitalizar seus reconhecidos efeitos terapêuticos. Na literatura científica contemporânea, os óleos essenciais, obtidos a partir de folhas, raízes, caules, frutos, flores ou resinas, são amplamente documentados como agentes dotados de substanciais propriedades antioxidantes, antimicrobianas e antibacterianas (APARECIDA *et al.*, 2012).

O mecanismo de ação dos OEs na sua atividade antimicrobiana é complexo e envolve múltiplos alvos biológicos, contudo, a hidrofobicidade destes compostos é um fator crucial para a sua eficácia. Devido à sua natureza hidrofóbica, os óleos essenciais conseguem atravessar a parede celular das bactérias, interferindo em suas funções vitais. Além disso, os OEs desempenham um papel essencial na manutenção do equilíbrio dos radicais livres dentro das células, contribuindo significativamente para a atividade antioxidante. O potencial antioxidante de um óleo essencial é largamente determinado pelos seus componentes principais, incluindo compostos fenólicos, que são conhecidos por suas propriedades redutoras de radicais livres. Como exemplo, o eugenol e cineol (Figura 1), metabólitos secundários do tipo monoterpenos fenólicos presentes em uma grande diversidade de espécies vegetais, possuem elevada propriedade antioxidante (SANA *et al.*, 2021).

Figura 1. Fórmulas estruturais dos compostos eugenol e cineol



Fonte: A autora.

A investigação das interações entre óleos essenciais e nanopartículas revela potenciais sinergias que podem amplificar os efeitos biológicos desses compostos, potencializando suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas. Nanopartículas exibem propriedades distintas quando comparadas aos seus equivalentes em escala macro, devido a dois fatores principais: i) a vasta área superficial das nanopartículas, decorrente da presença de um maior número de átomos em sua superfície, conferindo maior instabilidade e reatividade; ii) em escala nanométrica, manifestam-se efeitos quânticos que podem não apenas intensificar, mas também modificar as propriedades do material precursor. Essas características únicas oferecem um campo promissor para o desenvolvimento de aplicações biomédicas avançadas, combinando as propriedades naturais dos óleos essenciais com a tecnologia de ponta das nanopartículas (RODMER, 2006).

Dentre as diversas nanopartículas, os pontos quânticos de carbono (C-dots) se destacam como potenciais candidatos a aplicações biológicas, devido ao seu custo baixo, rendimento quântico elevado, citotoxicidade baixa, estrutura modulada e propriedades funcionais (RIMAL *et al.*, 2020; TAO, T. *et al.*, 2019).

Os C-dots têm atraído cada vez mais a atenção do campo óptico (When *et al.*, 2019; PANACEK, A *et al.*, 2018), e em algumas pesquisas são destacadas sua atividade antibacteriana. Em virtude das suas características os C-dots demonstraram a capacidade de gerar fortes interações com células bacterianas, um efeito facilitado pelo *design* de suas estruturas ou moléculas de superfície, o que também é um fator crucial (Dong X *et al.*, 2020; TAO, T. *et al.*, 2019). C-dots com superfície positiva, obtidos a partir da modificação de um grupo ou macromolécula

específica, são os nanomateriais antibacterianos capazes de gerar uma forte ação antibacteriana, proporcionando maior potencial terapêutico, uma vez que diminuem as concentrações necessárias para o efeito biológico desejado, o que pode contribuir para redução de citotoxicidade além de otimizar os parâmetros farmacocinéticos (XIAOLI *et al.*, 2021).

Embora os C-dots apresentem um significativo potencial no campo científico, o desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos de síntese para a obtenção destas nanopartículas continuam a representar um desafio. Este desafio é acentuado pelo objetivo de realizar sínteses ambientalmente sustentáveis, que evitem o uso de reagentes químicos nocivos. A síntese de C-dots a partir de fontes vegetais, tem ganhado destaque na comunidade científica devido ao seu menor impacto ambiental (LEE *et al.*, 2016; NAZRAD *et al.*, 2018). A síntese de C-dots derivada de origem vegetal, geralmente emprega partes de plantas como caules, raízes, folhas, frutos ou sementes, utilizando métodos como hidrotérmica, pirólise, oxidação química e técnicas solvotérmicas ou assistidas por micro-ondas (ZULFAGRI *et al.*, 2020). Além de sua alta solubilidade, os C-dots derivados de plantas são multifuncionalizados e exibem propriedades óticas comparáveis às dos pontos quânticos inorgânicos, com emissão fotoluminescente e absorção na região do espectro visível (LI *et al.*, 2012; MENG *et al.*, 2019). Esses C-dots de origem vegetal têm sido amplamente utilizados em aplicações que incluem a detecção de enzimas, vitaminas, proteínas, bactérias, íons metálicos, corantes no interior de células (ZULFAGRI *et al.*, 2020).

Neste sentido, estudos recentes revelam o interesse na investigação das potencialidades dos C-dots obtidos a partir dos OEs, que podem ser precursoras na biomedicina (RIMAL *et al.*, 2020; ELHAM *et al.*, 2018). A título de exemplo, a aplicação dos C-dots obtidos por síntese hidrotérmica a partir de óleo de nozes com alto rendimento quântico, revelou elevado potencial citotóxico e apoptótico em células do câncer de próstata e mama, podendo assim, ser considerados uma fonte econômica e de fácil acesso como potenciais agentes eficazes utilizados na quimioterapia (ELHAM *et al.*, 2018). C-dots derivados de óleos essenciais de cravinho (*Eugenia caryophyllata*), manjeriço (*Ocimum basilicum*), cúrcuma (*Curcuma longa*) e cardamomo (*Elettaria cardamomum*) que foram sintetizados e caracterizados usando o método de pirólise, exibiram atividade fúngica e excelente crescimento potencial retardador, além de seu efeito antiproliferativo (RIMAL *et al.*,

2021). O baixo custo, facilidade de síntese e propriedades potenciais dos C-dots a partir de óleos essenciais podem representar uma solução viável e promissora comparado aos seus equivalentes.

Neste estudo, procedeu-se à síntese de C-dots derivados de óleos essenciais de plantas como cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*), canela (*Cinnamomum zeylanicum*) e alecrim (*Salvia rosmarinus*). Foi investigada a presença de grupos funcionais nas estruturas dos C-dots, assim como a morfologia e a distribuição do tamanho das nanopartículas, além de suas propriedades óticas. Os C-dots foram sintetizados utilizando os métodos hidrotérmico (SH) e por micro-ondas (SAMW), abordagens consideradas verdes devido à ausência de aditivos químicos externos. Espera-se que os resultados contribuam significativamente para o desenvolvimento de terapias baseadas em antioxidantes e agentes antimicrobianos utilizando C-dots derivados de fontes naturais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a síntese e caracterização de C-dots derivados de OEs de cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*), canela (*Cinnamomum zeylanicum*) e alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar C-dots a partir de óleos essenciais via SH e SAMW;
- Investigar a presença de grupos funcionais a partir de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Conhecer a morfologia e distribuição dos tamanhos dos C-dots obtidos via Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM);
- Analisar as propriedades óticas dos C-dots obtidos via espectroscopias de absorvância no UV-Vis e fotoluminescência (PL).

### 3. REFERENCIAL TÉCNICO

Neste tópico estão descritos os conceitos teóricos relacionados com a proposta de pesquisa, iniciando pelos OEs e suas características óticas (Seção 3.1), C-dots (Seção 3.2) e ao final da revisão serão descritas as sínteses via SH e SAMW, na Seção 3.3.

#### 3.1 ÓLEOS ESSENCIAIS (OES)

Nas últimas décadas, os OEs têm sido intensamente investigados, primordialmente devido à presença de compostos com elevado valor terapêutico, que oferecem efeitos curativos e possibilidades de formulação para inalação ou aplicação tópica (SANA *et al.*, 2021; Burt, 2004). Caracterizados como líquidos de composição complexa, os OEs consistem em uma mistura de mais de 50 componentes distintos, predominantemente compostos aromáticos e voláteis. Estes compostos são encontrados em todas as partes aéreas das plantas, incluindo caules, flores, sementes e folhas (BURT, 2004).

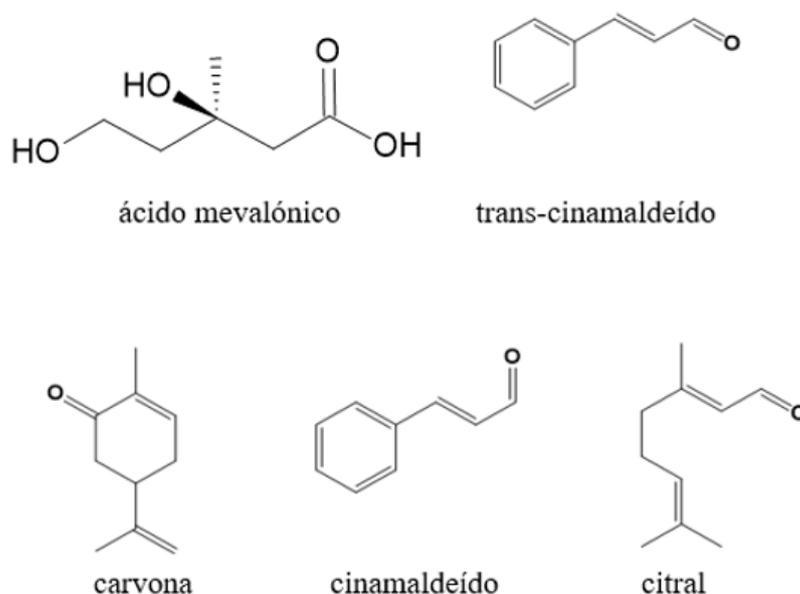
Os OEs são misturas complexas de compostos orgânicos e seus constituintes podem pertencer as mais diversas classes de compostos, porém os terpenos e os fenilpropanóides são as classes de compostos mais comumente encontradas (CASTRO *et al.*, 2004; CASTRO *et al.*, 2007). Os terpenos correspondem a uma classe de substâncias químicas derivadas do metabolismo secundário dos vegetais, cuja origem biossintética deriva de unidades de isopreno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), existindo, em sua maior parte, na forma de estrutura cíclica, sendo formado a partir do ácido mevalônico (Figura 2) (SIMÕES *et al.*, 2017).

Estudos indicam que os OEs são amplamente utilizados ao redor do mundo em diversas aplicações, como conservantes em alimentos, em produtos cosméticos e em formulações farmacêuticas (SANA *et al.*, 2021). Os OEs são classificados como metabólitos secundários das plantas e desempenham um papel crucial nos mecanismos de defesa vegetal, possuindo uma variedade de propriedades medicinais, como atividades antimicrobianas e antioxidantes (TAJKARIMI, 2010). Um estudo pioneiro relatou que os vapores dos OEs, particularmente, exibiam efeitos antimicrobianos significativos (BOYLE, 1995). Pesquisas subsequentes

confirmaram que os OEs e seus fitoconstituintes manifestam um amplo espectro de atividades biológicas, incluindo propriedades antibacterianas (OUSSALAH *et al.*, 2007), inseticidas, antivirais (Schnitzler *et al.*, 2011), antifúngicas e antioxidantes (FITZGERALD, 2003). Os principais grupos de compostos presentes nos OEs são os terpenos e compostos voláteis aromáticos, que têm importância significativa em várias áreas, incluindo na indústria alimentícia e em tratamentos medicinais.

Os OEs e seus componentes desempenham um papel crucial na execução de ações antimicrobianas. A característica hidrofóbica dos OEs facilita sua mobilidade através dos lipídios das membranas celulares bacterianas, resultando no rompimento dessas estruturas e aumentando a permeabilidade celular (DORMAN, 2000). Um exemplo notável dessa atividade é o trans-cinamaldeído (Figura 2), um dos principais compostos presentes nos OEs, que controla o crescimento de *E. coli* e *S. typhimurium* através da redução dos níveis de ATP (adenosina trifosfato) dentro das células. Outro constituinte importante é a carvona (Figura 2), que rompe as membranas externas das células bacterianas (Pauli, 2001). As atividades antibacterianas dos OEs estão fortemente associadas à presença de compostos majoritários como o citral (Figura 2), destacando a importância destes compostos no mecanismo de ação dos OEs contra agentes patogênicos (MANN, 2000).

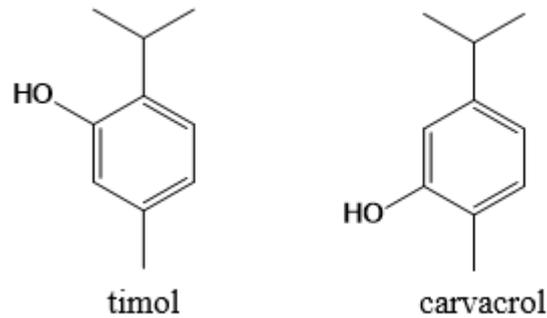
Figura 2. Representação estrutural dos compostos ácido mevalônico, *trans*-cinamaldeído, carvona, cinamaldeído e citral.



Fonte: A autora

A composição química dos OEs também pode ser considerada um fator de grande importância da capacidade antioxidante dos mesmos. Compostos fenólicos e outros metabólitos secundários ligam-se por estabilização de radicais livres, tornando-se responsáveis pela atividade antioxidante dos OEs (KOH *et al.*, 2002). Suas atividades estão relacionadas à presença de compostos que possuem propriedades redox significativas e desempenham papéis importantes na neutralização de radicais livres e na decomposição de peróxidos (PEREIRA *et al.*, 2014). Alguns OEs são fontes ricos de monoterpenos oxigenados, como aldeídos, cetonas e ésteres. Além disso, monoterpenos e terpenoides fenólicos, como timol e carvacrol (Figura 3), constituem os principais compostos químicos responsáveis pelas mais potentes atividades antioxidantes observadas em estudos relacionados. Estes compostos atuam eficazmente na neutralização de radicais livres, contribuindo significativamente para o potencial antioxidante dos óleos essenciais.

Figura 3. Representação estrutural dos compostos timol e carvacrol



Fonte: A autora.

Diante das evidências apresentadas, a utilização dos OEs se consolidou como uma prática fundamental na aromaterapia, devido às suas marcantes propriedades terapêuticas, que incluem efeitos anestésicos, ansiolíticos e antidepressivos, entre outros. Os métodos de administração dos OEs em pequenas quantidades, como por inalação ou massagem, são empregados em uma ampla gama de aplicações terapêuticas que visam o equilíbrio mental e físico, princípios fundamentais da aromaterapia (PERRY *et al.*, 2006). Pesquisas indicam que os OEs atuam principalmente através do nervo olfativo, estendendo seus efeitos do nariz ao cérebro, e apresentam atividades em contextos como infecções microbianas, Alzheimer, doenças cardiovasculares, e potencialmente no tratamento do câncer (PERRY *et al.*, 2006; JIMBO *et al.*, 2009). Observa-se uma tendência crescente na utilização da aromaterapia para tratamentos de câncer e distúrbios do sono. Adicionalmente, os compostos orgânicos presentes nos OEs podem desempenhar um papel coadjuvante na promoção da sensação de bem-estar (BOWLES, 2003).

Na indústria farmacêutica, os componentes dos óleos essenciais podem ser extremamente úteis para a prevenção e tratamento de doenças humanas (Hamdeni *et al.*, 2021). No entanto, é crucial destacar que a administração oral de doses elevadas desses óleos pode resultar em efeitos adversos, como retardamento do crescimento, além de impactos negativos nos pulmões e rins. Conseqüentemente, estão sendo exploradas alternativas para a utilização dos óleos essenciais que possam mitigar esses efeitos adversos. Uma dessas estratégias é o encapsulamento, que tem sido estudado como uma forma eficaz de administrar esses compostos, reduzindo os riscos associados (REHMAN *et al.*, 2016).

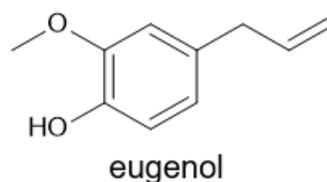
### 3.1.1 Óleo Essencial de Cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*)

O cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*) pertencente à família das mirtáceas (Myrtaceae), é uma especiaria muito apreciada desde a antiguidade, não só por seu sabor e qualidades culinárias, mas também por suas utilizações terapêuticas (AFFONSO *et al.*, 2012). Considerada uma árvore perene de médio porte, possui folhas em formato oval, flores e frutos também conhecido como botões de cravo com coloração avermelhada de onde pode ser extraído seu OE. Além de sua utilidade na culinária, o OE de cravo tem fortes propriedades antibacterianas e pode servir para inibir o crescimento de bactérias, podendo também apresentar características antifúngicas, inseticida e antioxidante.

O OE do cravo é constituído, basicamente, por eugenol (70 a 80%) (Figura 4), que possui características antimicrobianas, acetato de eugenol (15%) e beta-cariofileno (5 a 12%) (VANIN, 2014). Os componentes presentes no OE estão dispostos na Tabela 1.

Componente principal do OE de cravo, o eugenol é um líquido amarelado, que pode mudar a coloração em contato com o oxigênio do ar, com aroma de cravo, e com sabor ardente e picante, possui forte atividade antimicrobiana contra uma ampla gama de micro-organismos patogênicos (COELHO *et al.*, 2017).

Figura 4. Representação estrutural do eugenol, componente majoritário do OE de cravo-da-índia.



Fonte: A autora

Tabela 1. Principais componentes do OE de Cravo e seus respectivos teores.

Componente	Teor (%)
Eugenol	82,47
$\beta$ -cariofileno	10,78
$\alpha$ -humuleno	1,44
Acetato de eugenol	15
Óxido de cariofileno	0,47

Fonte: VANIN, 2014

### 3.1.2 Óleo Essencial de Canela (*Cinnamomum zeylanicum*)

Originária do sul e sudeste da Ásia, a canela (*Cinnamomum zeylanicum*) é pertence à família Lauraceae (CASTRO, 2010) sendo, no Brasil, conhecida como canela-da-índia ou canela-do-ceilão (LORENZI, MATOS, 2000). Devido às suas características antibacterianas (LISHA *et al.*, 2024) e alto valor econômico, é muito utilizada na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia. O OE de canela pode ser extraído de várias partes da planta, das cascas, folhas e flores. O método de extração se dá através da destilação por arraste a vapor ou hidrodestilação (BECKER, 1997).

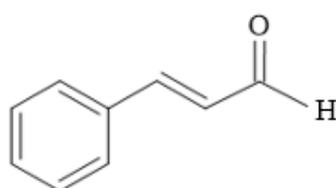
Diversos estudos já comprovaram que o OE de canela possui fortes propriedades antimicrobianas, antioxidantes, atividade inseticida entre outras (CHAO, GARY-YOUNG, & OBERG, 2000; LOPEZ, SANCHEZ, BATLLE, & NERIN, 2005). Além disso, o OE possui alto valor medicinal devido às suas propriedades antidiabéticas, antitumorais e anti-inflamatórias (ANDRADE *et al.*, 2012; JOSHI, 2019; DA SILVA *et al.*, 2020).

O OE de canela possui uma composição química complexa constituída principalmente por terpenóides, compostos aromáticos, pequenos compostos alifáticos, e outros bioativos hidrofóbicos. O estudo fitoquímico do OE de canela revelou como principal componente o cinamaldeído (Figura 5), seguido de ácido cinâmico, eugenol e linalol, além de taninos e diterpenos (LORENZI, MATOS, 2000).

O cinamaldeído, também conhecido como aldeído cinâmico ou 3-fenil-2-propenal, é um terpeno cíclico e o principal componente ativo do óleo essencial de canela, representando entre 60 a 75% de sua composição. Este composto é

responsável pelo característico aroma amadeirado da canela (Ponciano *et al.*, 2020) e tem sido amplamente utilizado devido às suas atividades biológicas e farmacológicas, especialmente por seu potente efeito antimicrobiano e antioxidante. O cinamaldeído é conhecido por sua rápida ação e degradação, apresentando baixa a moderada toxicidade para mamíferos, maior seletividade biológica e baixa fitotoxicidade, características que contribuem para o seu baixo impacto ambiental (Gomes *et al.*, 2016). Os componentes presentes no OE de canela estão dispostos na Tabela 2.

Figura 5. Representação estrutural do componente majoritário do OE de Canela



Cinamaldeído

Fonte: A autora

Tabela 2. Componentes do OE de Canela, identificados por CG-EM (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria) e seus respectivos teores.

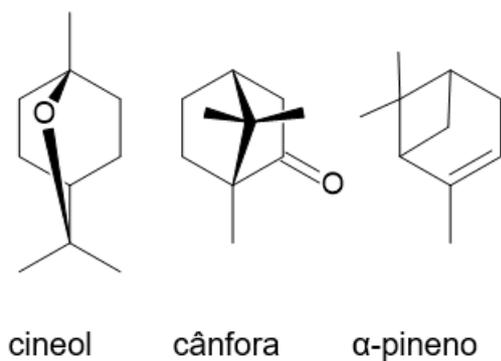
Componentes	Teor (%)
$\alpha$ -pineno	2,03
Canfeno	1,13
Benzaldeído	0,51
$\beta$ -pineno	0,91
Limoneno	0,77
Linalol	0,99
Bomeol	0,70
1,8 cineol	4,66
Terpinen-4-Ol	1,18
$\alpha$ -terpineol	1,73
(Z)-Cinamaldeído	0,57
(E)-Cinamaldeído	77,72
Acetato de bornila	1,11
Acetato de (E)-cinamila	5,99

Fonte: ANDRADE, A. M. *et al.*, 2012

### 3.1.3 Óleo Essencial de Alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*)

O alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*) é uma planta de pequeno porte e perene, pertencente à família Lamiaceae (XU *et al.*, 2022). A espécie é nativa da região Mediterrânea e amplamente cultivada no sul da Europa e em muitos países. Sendo uma planta versátil, seus caules e folhas verdes alongadas são as partes mais utilizadas. A extração do OE de alecrim pode ser feita a partir destas partes, porém sua composição irá depender dos fatores climáticos e geográficos do local de proveniência da planta (Y. WANG *et al.*, 2022.). Devido às suas propriedades medicinais e culinárias, o alecrim é amplamente utilizado nas indústrias alimentícia e cosmética (POMI *et al.*, 2023). Em alguns estudos, descobriu-se que seus extratos e seu OE possuem propriedades antioxidantes (POMI *et al.*, 2023, SHEN X. *et al.*, 2023), com demonstrada eficácia no combate a infecções bacterianas (SHEHABELDINE *et al.*, 2023), inflamação, distúrbios neurológicos, tumores e doenças cardiovasculares SHEN X. *et al.*, 2023). Essas funções são atribuídas à presença de diversos componentes ativos, como terpenóides, polifenóis, flavonóides e ácidos orgânicos. O OE de alecrim, obtido por destilação a vapor ou hidrodestilação, contém vários componentes (Tabela 3) como 1,8-cineol (Figura 6),  $\alpha$ -pineno, cânfora, canfeno e b-pineno, sendo o 1,8-cineol seu componente majoritário e responsável por conferir ao OE de alecrim a característica antioxidante. Esses componentes exibem efeitos antioxidantes notáveis (POMI *et al.*, 2023), fazendo com que o OE de alecrim seja um potencial candidato no desenvolvimento de novos antimicrobianos e no controle de doenças (VANIN 2014, Venturoso *et al.*, 2010).

Figura 6. Representação estrutural do cineol, cânfora e  $\alpha$ -pineno, principais componentes do OE de Alecrim



Fonte: A autora.

Tabela 3. Componentes do OE de Alecrim, identificados por CG-EM (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria) e seus respectivos teores.

Componentes	Teor (%)
$\alpha$ -pineno	12
Canfeno	4,08
$\beta$ -pineno	3,03
1-octan-3-ol	0,13
$\beta$ -mirceno	1,24
A-Terpineno	0,44
1,8 cineol	44,39
$\gamma$ -terpineno	0,47
Terpinoleno	0,24
Linalol	0,93
Cânfora	19,75
Borneol	3,22
Terpineno-4-ol	0,56
$\alpha$ -terpineol	2,33
Verbenona	0,07
Acetato de bornila	0,37
$\beta$ -cariofileno	4,53
$\alpha$ -humeleno	0,38

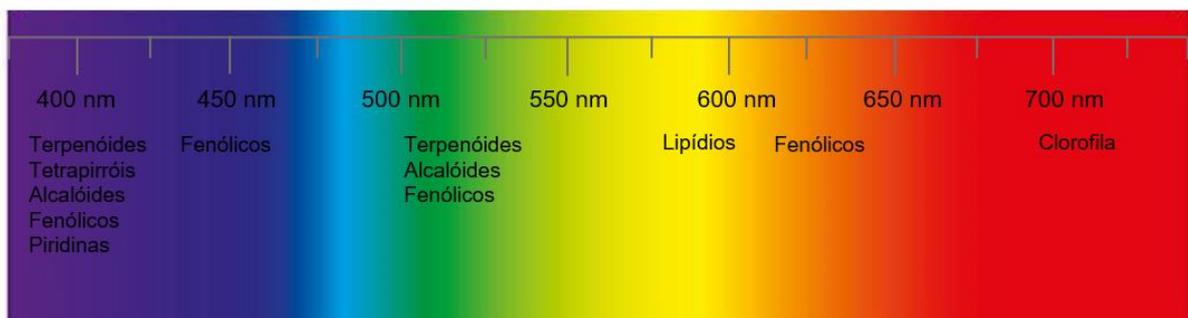
Fonte: Adaptado de MAIA *et al.*, 2014

### 3.1.4 Propriedades Óticas dos OEs

Os OEs possuem absorção ótica na região do ultravioleta e podem apresentar emissão fotoluminescente em uma ampla faixa do espectro visível. A origem da fotoluminescência (PL) nos OEs está associada à presença dos diversos fluoróforos presentes em suas composições, como os terpenóides - componentes majoritários- e, em menor extensão, fenols e flavonóides. Moléculas que possuem fluoróforos são tipicamente aromáticas, sendo a PL decorrente de transições eletrônicas do tipo  $\pi^* \rightarrow \pi$  e, em menor escala,  $\pi^* \rightarrow n$ . Ressalta-se ainda que substituintes, como grupos hidroxí, metoxi, amino, cianeto e sulfônico têm tendência de amplificar a fluorescência de uma molécula. Já os grupos cetônicos, carboxílicos e halogênios tendem a diminuir a fluorescência e favorecer a fosforescência (SKOOG, 2007).

A fluorescência dos OEs tem origem análoga às das plantas. Os botânicos costumam associar as propriedades fluorescentes das plantas à presença da clorofila. No entanto, a clorofila é apenas um exemplo entre os muitos compostos fluorescentes que ocorrem nas plantas. Alguns fluoróforos vegetais emitem luz visível, que pode ser facilmente observada a olho nu sob certas condições. Este é o caso de compostos fenólicos (por exemplo, antocianinas, flavonóides, taninos, ácidos cinâmicos), alcalóides, terpenóides e porfirinas (por exemplo, clorofila, catabólitos de clorofila). A Figura 7 apresenta o espectro visível com a indicação de máximos de emissão de fluorescência dos principais compostos presentes nas plantas (VILLASANTE, C.O *et al.*, 2018; PLAZAOLA, J. I. G. *et al.*, 2015)

Figura 7. Espectro visível com a indicação de máximos de emissão de fluorescência com os principais compostos vegetais que contribuem para a fluorescência destacados em seus respectivos comprimentos de onda de emissão ( $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ ).



Fonte: Adaptado de VILLASANTE, C.O *et al.*, 2018

A tabela 4 apresenta os possíveis intervalos de  $\lambda_{exc}$  e  $\lambda_{emi}$  dos principais constituintes - terpenos - dos OEs estudados neste trabalho.

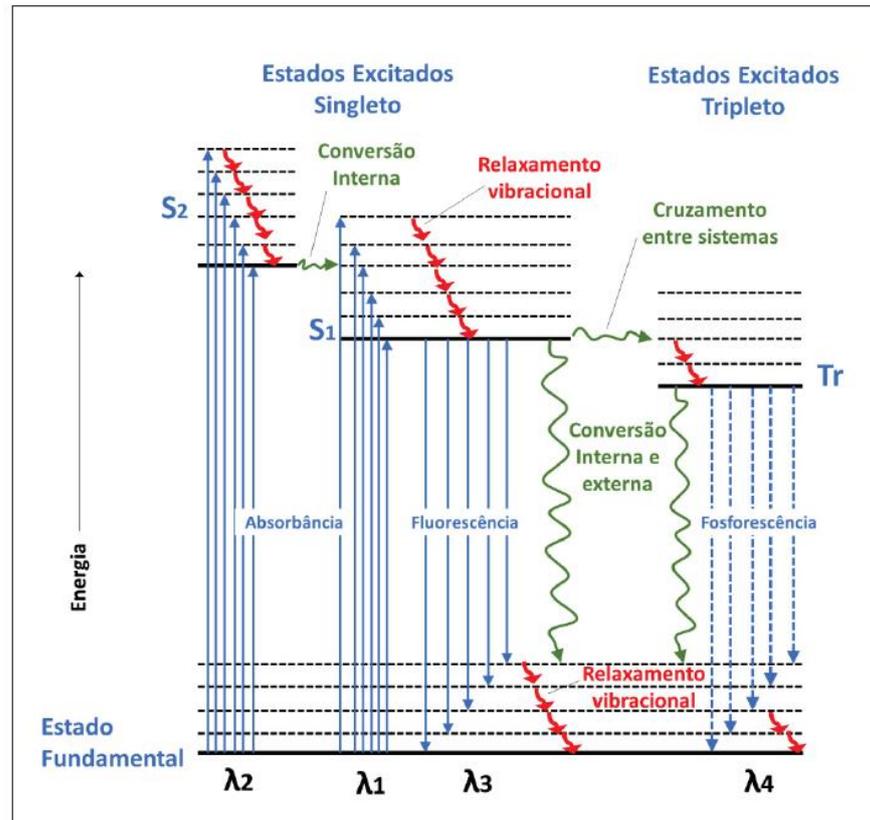
Tabela 4. Intervalos de  $\lambda_{exc}$  e  $\lambda_{emi}$  dos principais terpenos presentes nos OEs de cravo, canela e alecrim.

<b>OE</b>	<b>Terpenos</b>	<b>Intervalo de <math>\lambda_{exc}</math> (nm)</b>	<b>Intervalo de <math>\lambda_{emi}</math> (nm)</b>
Cravo	Eugenol	280-290 nm	300-400 nm
Canela	Cinamaldeído	270-290 nm	300-400 nm
	Cineol	200-280 nm	300-400 nm
	Acetato de (E)-cinamila	220-280 nm	300-400 nm
Alecrim	Cineol,	200-250 nm	300-400 nm
	Cânfora	200-280 nm	300-400 nm

Fonte: (VILLASANTE, C.O *et al.*, 2018; PLAZAOLA, J. I. G. *et al.*, 2015)

O mecanismo da PL molecular pode ser explicado pelo Diagrama de Jablonski apresentado na Figura 8. Geralmente, a energia térmica não é suficiente para que os elétrons de uma molécula luminescente alcancem um estado excitado vibracional. A elevação dos elétrons a um nível de estado excitado somente é possível através da absorção de um fóton com energia suficiente para causar tal excitação para níveis eletrônicos superiores do tipo singleto ( $S_2$  e  $S_1$ ).

Figura 8. Diagrama de Jablonski.



Fonte: Rodomisk (2020) adaptado de Lakowicz (2006).

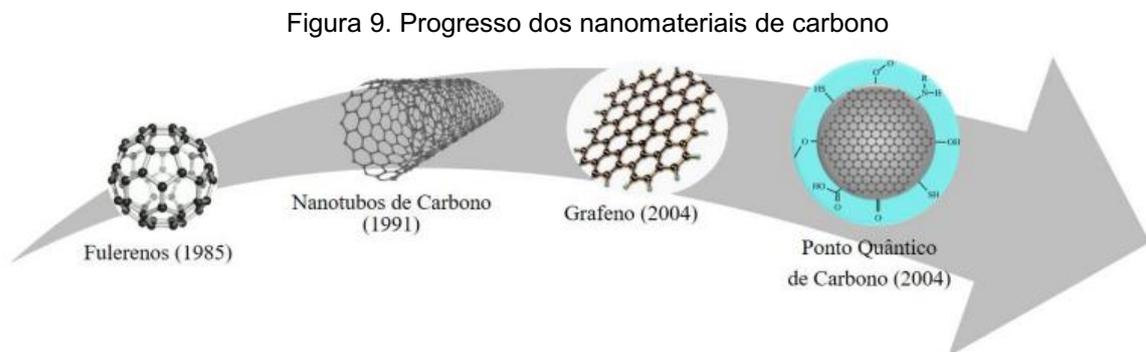
Após a absorção, com os elétrons em um estado excitado singlete  $S_2$  (estado de maior energia), pode ocorrer o processo intramolecular conhecido como “conversão interna”, onde o excesso de energia destes níveis eletrônicos e vibracionais elevados é rapidamente dissipado por vibrações moleculares, deixando o fluoróforo no menor estado vibracional  $S_1$ . Este relaxamento ocorre em cerca de  $10^{-12}$  s, e é provavelmente resultado de uma superposição entre diversos estados de energia semelhantes. Devido a este fato, o relaxamento rápido, o espectro de emissão é normalmente independente do espectro de excitação. Em alguns casos raros, existem fluoróforos que emitem em dois estados de excitação ou moléculas que emitem a partir do nível  $S_2$  (LAKOWICZ, 2006).

Além da conversão interna, há também o processo de relaxação vibracional, quando ocorre uma perda de energia por parte dos elétrons excitados devido a dissipações pelas vibrações moleculares, colisões com solventes, entre outros mecanismos. Isto faz com que a energia do fóton emitido possua menor valor do que aquela do fóton absorvido, ou seja, o comprimento de onda de emissão será maior

que o de excitação ( $\lambda_{emi.} > \lambda_{exc.}$ ). Deste modo diz-se que a fluorescência ocorre em energias menores ou comprimentos de onda maiores. A este aumento dos valores dos  $\lambda$  de emissão dá-se o nome de *red-shift* e o fenômeno é chamado de Deslocamento de Stokes. A diferença entre energia de excitação e emissão é observada de forma geral em todas as moléculas fluorescentes em solução.

### 3.2 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (C-DOTS)

Nanomateriais constituídos por carbono são considerados um grupo de grande interesse dentro da ciência dos materiais, com destaque para os fulerenos (KROTO *et al.*, 1985), os nanotubos de carbono (IJIMA, 1991), o grafeno (NOVOSELOV *et al.*, 2004) e os pontos quânticos de carbono (C-dots), descobertos mais recentemente. O progresso dos nanomateriais de carbono está ilustrado na Figura 9.

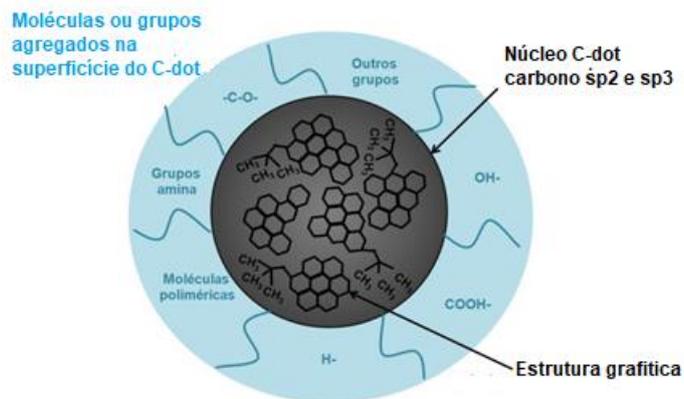


Fonte: Afonso, 2018.

Os C-dots constituem uma classe de nanopartículas de carbono que compreendem partículas discretas e quasi-esféricas com tamanhos inferiores a 10 nm (PAUL *et al.*, 2022). Apresentando, predominantemente, estruturas de carbono  $sp^2$ - $sp^3$ , os C-dots podem conter grupos com oxigênio e nitrogênio, além de agregações poliméricas (QI *et al.*, 2019), possuindo em sua estrutura grupos funcionais como o ácido carboxílico. Os pontos quânticos baseados em carbono têm alta hidrofiliabilidade devido à abundância de alguns grupos funcionais contendo

oxigênio (como o -OH, e -COOH) em sua superfície (YANG *et al.*, 2023). Esta característica possibilita funcionalizações com espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas e também biológicas, como demonstrado na Figura 10. Sua composição química irá depender do precursor do carbono utilizado para a obtenção dos C-dots, como também das condições de preparo (YANG *et al.*, 2016). Além disso, os C-dots podem ser facilmente modificados por grupos à base de oxigênio, nitrogênio (QI *et al.*, 2019) e enxofre (YANG *et al.*, 2016).

Figura 10. Estrutura de um C-dot



Fonte: Adaptado de Machado, 2019.

Os C-dots foram descobertos acidentalmente por Xu *et al.*, em 2004 durante um experimento de purificação de nanotubos de carbono de parede única (Xu *et al.*, 2004), e nomeados como “carbon dots” (SUN *et al.*, 2006). Assim como os pontos quânticos inorgânicos, os C-dots apresentam excelentes propriedades óticas, como: fotoestabilidade, energia de emissão dependente do tamanho e do comprimento de onda de excitação. Os C-dots são uma alternativa mais viável e menos nociva em relação aos pontos quânticos inorgânicos, pois sua síntese pode ocorrer de forma mais fácil e barata, com baixa toxicidade e menos riscos ambientais. Além disto, os C-dots possuem maior biocompatibilidade, favorecendo sua aplicação em técnicas de bioimagem, no desenvolvimento de biosensores, entre outros (ARKAN *et al.*, 2018).

### 3.2.1 Propriedades Óticas

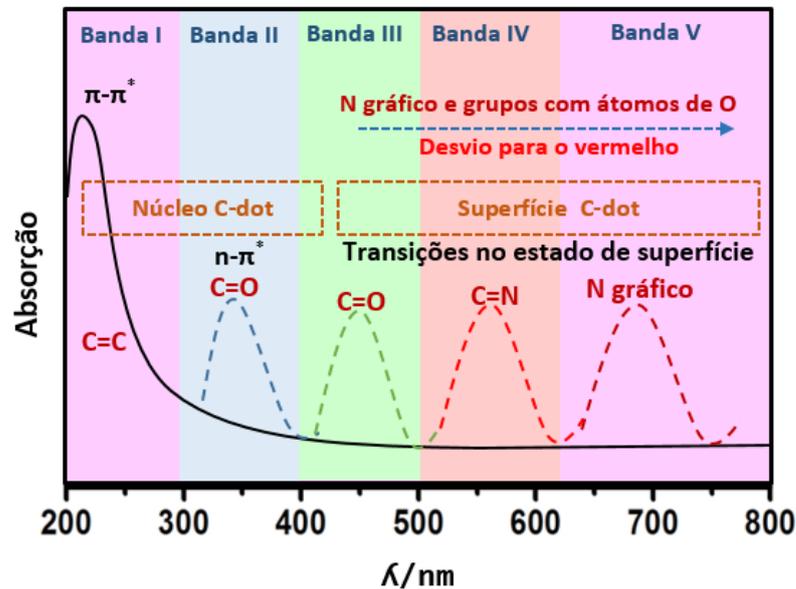
As propriedades óticas intrínsecas dos C-dots, como suas características fotoestáveis, têm despertado o interesse de diversas áreas do conhecimento. Esta característica permite que sejam realizadas aplicações com longos prazos de observação comparado ao uso de corantes orgânicos, por exemplo (FANG *et al.*, 2012). Tendo em vista suas potencialidades óticas, abordaremos suas principais características a seguir.

### 3.2.2 Absorbância

Os C-dots apresentam uma forte absorção ótica na região do ultravioleta (UV), que se estende até a região do espectro visível, conforme ilustra a Figura 10. Devido à presença de ligações C=C e C=O, podem ocorrer bandas de absorção atribuídas às transições  $\pi$ - $\pi^*$  e  $n$ - $\pi^*$ , que estão associadas a estas ligações (LI *et al.*, 2012). Geralmente os C-dots apresentam uma banda de absorção entre 260 nm a 320 nm. Porém, a funcionalização da superfície dos C-dots pode contribuir para o deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, como aconteceu na funcionalização da superfície com 4,7,10 trioxa-1,13-tridecanodiamina, apresentando bandas de absorção 350-550 nm (Pen & Travas-Seidic) ou organosilano (340-410 nm)(LI *et al.*, 2012).

A Figura 11 mostra a relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica do núcleo e da casca/superfície dos C-dots, sendo que a casca se refere aos grupos funcionais circundantes. A banda de absorção com comprimento de onda abaixo de 300 nm (Figura 11, Banda I) correspondem a uma transição de  $\pi$ - $\pi^*$  envolvendo carbonos aromáticos  $sp^2$  (ligações C=C), e a cauda começando de 300 nm a 400 nm (Figura 11, Banda II) pode ser atribuída à absorção intrínseca da  $n$ - $\pi^*$ , transição da ligação C=O (ZHU *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2019). As bandas de absorção acima de 400 nm (Figura 11, Bandas III-V) são originadas a partir da transição do estado superficial com pares isolados de elétrons (ZHU *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2014). É importante notar que a transição de  $n$ - $\pi^*$  e a ampla faixa de absorção do estado superficial são geralmente sobrepostas, em vez de isoladas ou separadas.

Figura 11. Ilustração esquemática da relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica dos C-dots



Fonte: Adaptado de Liu M., 2020

Portanto, não há grande interrupção no ajuste de emissão, produzindo um gradiente de cor suave, resultado da variação do comprimento de onda de excitação (WANG *et al.*, 2014).

O espectro de absorção deslocado para o vermelho entre 420 nm (Banda III na Figura 10) e o infravermelho próximo (NIR) (Banda V na Figura 10) é diretamente atribuído à adição de nitrogênio na cadeia carbônica  $sp^2$ , porque os centros de nitrogênio podem injetar o excesso de elétrons nos orbitais  $\pi^*$  desocupados e reduzir acentuadamente o gap HOMO-LUMO e as energias das transições ópticas correspondentes (Sarkar *et al.*, 2016). Enquanto isso, grupos funcionais contendo átomos de oxigênio (O) (hidroxila, carboxila e epóxi) na superfície dos C-dots podem estreitar os níveis de energia, resultando em absorção desviada para o azul (BAO L *et al.*, 2015).

### 3.2.3 Mecanismos de PL

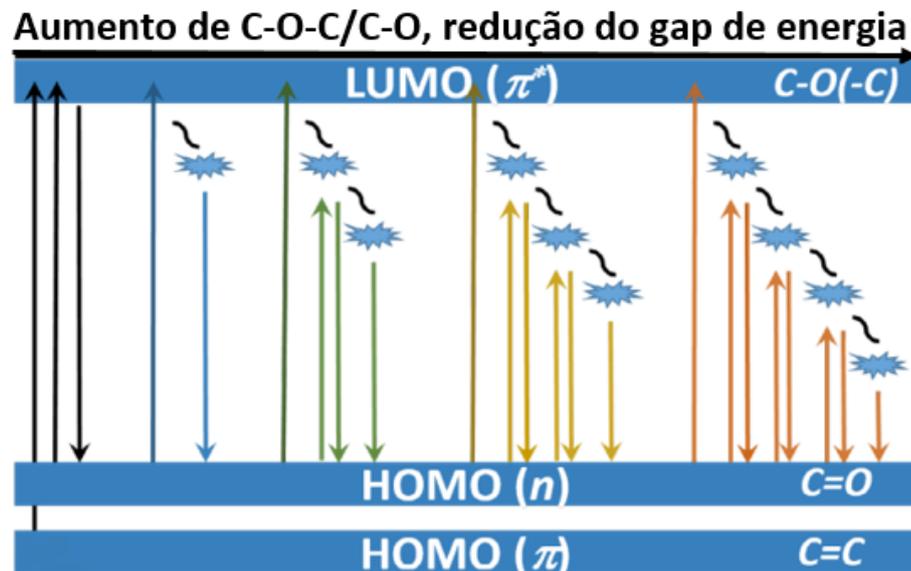
Embora os C-dots possuam notável emissão fotoluminescente, a origem física deste fenômeno já foi objeto de bastante discussão na literatura. Atualmente, considera-se que a PL dos C-dots esteja relacionada aos estados de superfície (LIU M., 2020), aos efeitos de confinamento quântico (BAO L *et al.*, 2015), estruturas conjugadas, aos defeitos de borda, centros multiemissivos, entre outros. Abaixo serão discutidas algumas dessas principais origens da PL em C-dots.

#### 3.2.3.1 Estado de Superfície

O mecanismo do estado de superfícies tem sido alvo de estudos para alguns pesquisadores. Alguns estudos revelam que os estados de superfície, incluindo o grau de oxidação de superfície e também os grupos funcionais presentes na superfície, estão diretamente relacionados à fluorescência dos C-dots (XIA J *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2019)

A oxidação da superfície, causada por grupos relacionados à presença de oxigênio, pode criar diferentes defeitos, gerando vários locais de emissão na superfície dos C-dots, aumentando a intensidade da PL dos mesmos (BAO L *et al.*, 2015; BAO L *et al.*, 2011). Quanto mais defeitos superficiais houver, mais excitações (ou seja, elétrons e buracos) podem ser aprisionados (BAO L *et al.*, 2011). Portanto, a recombinação via excitações aprisionadas nestes estados de defeito leva ao deslocamento da emissão para o infravermelho. Desta forma, as diferentes emissões (fluorescência azul, verde e vermelha) observadas nos C-dots podem ser derivadas de transições variadas. A emissão azul dos C-dots pode ser resultado da recombinação radiativa dos elétrons excitados a partir da transição  $n \rightarrow \pi^*$ , de C=O (Figura 11) (HU *et al.*, 2015). Com o aumento dos grupos contendo O (C-OH e C-O-C) em  $sp^2$  - carbonos hibridizados, numerosos estados eletrônicos localizados relacionados a epóxidos (ou hidróxidos), produzirão vários novos níveis de energia entre  $n \rightarrow \pi^*$  dentro do gap (Figura 12) (HU *et al.*, 2015). Portanto, o gap da banda se reduz conforme aumenta a quantidade de oxigênio na superfície dos C-dots. Neste sentido, pode-se afirmar que o deslocamento da PL para o vermelho pode ser um resultado do aumento do grau de oxidação superficial.

Figura 12. Ilustração da emissão de fluorescência sintonizável a partir de C-dots contendo diferentes grupos de superfície relacionados ao oxigênio.



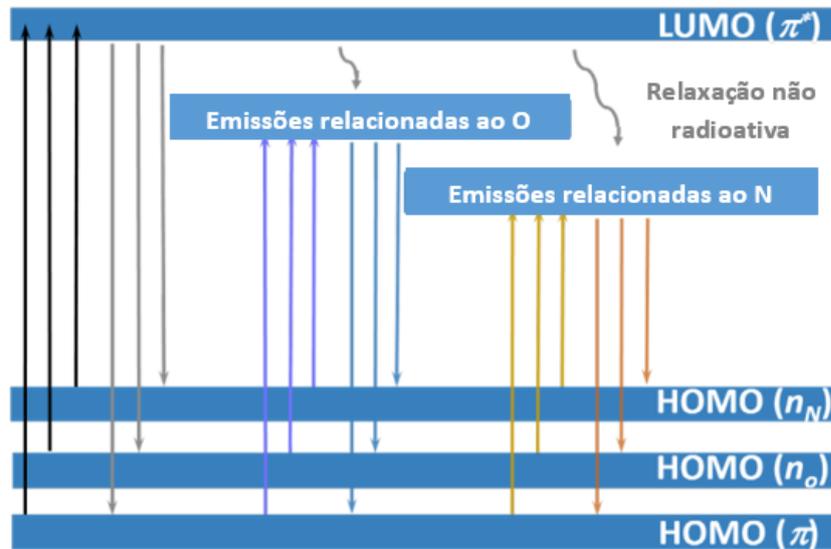
Fonte: Liu M., 2020

Os grupos funcionais de superfície, como os grupos C=O e C=N, podem estreitar a fluorescência dos C-dots. Os grupos relacionados ao O (C=O) e N (C=N) podem introduzir dois novos níveis de energia (HOMO- $n_o$  e HOMO- $n_N$ ) e produzir novas transições eletrônicas (Figura 13) (CHEN *et al.*, 2016). Conseqüentemente, a emissão na região vermelha do espectro ocorrerá quando os elétrons nos estados de defeito relacionados aos grupos C=O ou C=N retornarem para o HOMO. Desta forma, pode-se também observar uma PL branca, como o resultado da sobreposição de diversas emissões de luz induzidas por transições de elétrons entre os níveis de energia (Zang *et al.*, 2017).

Os níveis gerados dentro do gap podem atuar como armadilhas de portadores, dando origem a novos canais de recombinação ótica (Figura 13). Desta maneira, pode-se afirmar que a PL emitida pelos C-dots tem duas origens distintas: através da recombinação de elétrons e buracos fotogerados nos níveis das bandas de valência e condução, também conhecida como PL intrínseca, ou através da recombinação de elétrons e buracos fotogerados com um dos tipo de portador aprisionado nas armadilhas dentro do *gap* (BAKER; BAKER, 2010). Como solução para melhorar as propriedades óticas do C-dots, o processo de passivação é

adotado após a síntese. Este processo tem por objetivo eliminar os defeitos de superfície, ou seja, as ligações não terminadas de carbono da superfície, diminuindo os estados relacionados aos defeitos dentro do *gap*.

Figura 13. Possíveis mecanismos de absorção e emissão para os C-dots



Fonte: Liu M., 2020

### 3.2.3.2 Efeito de confinamento quântico

O efeito de confinamento quântico pode ser entendido como um dos fatores da PL dos C-dots, que é atribuída à recombinação de pares de buracos fotogerados pelos elétrons em confinamento quântico (PAN *et al.*, 2010). Entende-se aqui que o tamanho dos C-dots determina o seu *gap* energético, e o *gap* diminui gradualmente à medida que o tamanho dos C-dots aumenta (SHEN *et al.*, 2011). Por este motivo, os C-dots de diferentes tamanhos têm diferentes espectros de excitação e emissão. Desta forma, a emissão da PL advinda da recombinação entre os estados HOMO-LUMO é fortemente dependente do tamanho das partículas, apresentando características (como a intensidade, largura de linha e pico de emissão) que dependem do comprimento de onda de excitação (BAKER; BAKER, 2010). A emissão dependente da excitação é uma das características mais notáveis da PL emitida pelos C-dots, possibilitando que o comprimento de onda do pico de emissão possa ser ajustado em todo o espectro visível, de 400 a 750 nm, com o aumento progressivo do comprimento de onda de excitação ou com a separação

das nanopartículas de acordo com seus tamanhos (BAKER; BAKER, 2010).

### 3.3 SÍNTESE DE C-DOTS

Existem diversos tipos de síntese que podem ser viáveis para a obtenção de C-dots. O objetivo de muitos estudos é identificar a abordagem mais eficaz, ecológica e de alto rendimento para cada síntese. Os métodos, dividem-se, basicamente em duas categorias — a técnica (*top-down*) de cima para baixo e a abordagem (*bottom-up*) de baixo para cima. Técnicas *top-down* incluem oxidação química, descarga, oxidação eletroquímica e procedimentos ultrassônicos, substâncias e estruturas carbonáceas maiores podem ser quebradas ou clivadas. No entanto, esse método apresenta limitações, como a necessidade de componentes caros, condições de reação difíceis e tempos de reação prolongados. A estratégia *bottom-up*, por outro lado, envolve a transformação de estruturas de carbono menores em C-dots do tamanho necessário. Os métodos típicos de baixo para cima são hidrotérmicos, assistidos por micro-ondas, ultrasonicação, precursores derivados de biomassa, métodos mediados por microrganismos que sintetizam C-dots. Sendo assim, para este trabalho foram escolhidas a síntese hidrotérmica e micro-ondas devido a sua abordagem ambientalmente consciente, pois cria-se materiais à base de carbono em escala nanométrica sem a necessidade de utilizar reagentes. Classifica-se como uma estratégia eficaz e segura para o meio ambiente, incluem a proteção do meio ambiente e a prevenção da poluição ambiental (KAN *et al.*, 2023).

#### 3.3.1 Método Hidrotérmico (SH)

Neste método, o objetivo principal é aproveitar as propriedades únicas da água sob temperatura elevada para converter precursores ricos em carbono em C-dots, diferenciando-o das técnicas sintéticas mais convencionais e ambientalmente desfavoráveis (LI *et al.*, 2021). Normalmente, os precursores empregados neste processo são provenientes de materiais naturais não tóxicos, como cascas de frutas ou folhas. Esses precursores, contendo átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio,

são misturados com água destilada ou outro solvente adequado e colocados em um recipiente projetado para suportar as condições rigorosas do processo hidrotérmico. O recipiente de reação é então aquecido a temperaturas tipicamente abaixo de 200°C, resultando em aumento de pressão devido ao ambiente vedado. A síntese ocorre durante um período definido, geralmente em algumas horas (RAMEZANI, 2018). Assim que a reação hidrotérmica é concluída, o recipiente é cuidadosamente resfriado até a temperatura ambiente. A solução resultante, agora contendo os C-dots obtidos, é submetida a filtragem e centrifugação para remover quaisquer precursores ou impurezas.

Após a síntese, os C-dots obtidos podem então passar por uma caracterização completa para analisar seu tamanho, morfologia e propriedades ópticas. O método hidrotérmico oferece várias vantagens significativas, sendo a principal a sua compatibilidade ecológica. Usar água como solvente e operar em temperaturas relativamente baixas minimiza o impacto ambiental associado às rotas sintéticas de alta temperatura. Além disso, o método hidrotérmico proporciona a capacidade de ajustar as propriedades do C-dots, incluindo o tamanho e a funcionalização da superfície, ajustando vários parâmetros de reação. Além disso, muitas sínteses hidrotérmicas dependem de precursores derivados de fontes naturais, reduzindo ainda mais a problemas ambiental e a geração de resíduos. O método também é facilmente escalável, permitindo a produção de maiores quantidades de C-dots quando necessário. Ao todo, o método hidrotérmico se destaca como uma abordagem versátil, sustentável e verde para a síntese de C-dots, tornando-o altamente promissor para aplicações em campos como nanotecnologia, sensoriamento e biomedicina (SINGH *et al.*, 2020).

Liu *et al.*, 2015 sintetizaram C-dots via SH de glucosamina, com excesso de pirofosfato sódio, e como resultado, obtiveram a formação de C-dots com grupos amino na superfície e forte emissão de fluorescência no verde. Posteriormente, os C-dots obtidos pelos autores foram modificados com nanopartículas de ouro com ácido hialurônico (HA-AU). Os grupos funcionais presentes nestas nanopartículas apresentaram cargas negativas que foram conjugadas por meio de interações eletrostáticas com os grupos aminos na superfície dos C-dots. O estudo desenvolvido pelos autores teve como objetivo a criação de um biossensor fluorescente baseado em C-dots conjugados com nanopartículas de ouro, para a detecção sensível e seletiva de hialuronidase (Hase). Como a Hase é uma

hialuronidase que pode degradar moléculas de ácido hialurônico e a presença dessa hialuronidase está envolvida em uma variedade de processos fisiológicos, como, o crescimento de tumores (a alteração do nível de Hase no sangue ou na urina humana pode estar relacionada a diversos tumores como por exemplo, câncer de bexiga e de próstata) (LIU *et al.*, 2015)

### **3.3.2 Método de síntese assistida por micro-ondas (SAMW)**

Nesta abordagem, os C-dots são sintetizados a partir de precursores orgânicos, como carboidratos, ácido cítrico ou materiais derivados de biomassa (Nermeen *et al.*, 2023). Estes precursores são escolhidos pela sua natureza renovável e ecológica. A irradiação de micro-ondas fornece a energia necessária para a síntese, resultando em uma reação altamente controlada e rápida. O aquecimento por micro-ondas permite o ajuste preciso dos parâmetros de reação, como temperatura e tempo, o que é crucial na adaptação das propriedades dos C-dots, como tamanho, morfologia e características ópticas (ALVAND *et al.*, 2019).

Uma das principais vantagens deste método de síntese verde é a sua eficiência energética. A síntese assistida por micro-ondas reduz significativamente o consumo de energia em comparação com os métodos tradicionais, que normalmente envolvem tempo de reação longo e temperaturas mais elevadas. Além disso, minimiza a geração de subprodutos e resíduos perigosos, alinhando-se aos princípios da química verde (PREKODRAVAC *et al.*, 2019). Adicionalmente, a síntese controlada e a transferência eficiente de energia dentro da cavidade de micro-ondas podem levar à produção de C-dots com excelente uniformidade e pureza. Os C-dots resultantes deste método exibem propriedades ópticas excepcionais, incluindo forte fluorescência e comprimentos de onda de emissão ajustáveis, tornando-os altamente atraentes para aplicações em sensores, boimagens e sistemas de distribuição de medicamentos (MIR *et al.*, 2023). No geral, o método assistido por micro-ondas para a síntese de C-dots é um caminho promissor para pesquisadores que buscam aproveitar o potencial desses nanomateriais e, ao mesmo tempo, evidenciar o favorecimento dos benefícios ao meio ambiente (XAIIO *et al.*, 2013).

## 4. METODOLOGIA

Nesta seção serão descritos os materiais e métodos necessários sobre a forma que a pesquisa foi conduzida, descrevendo as técnicas de sínteses e caracterização para cada amostra a fim de alcançar os objetivos propostos neste projeto. Os C-dots foram sintetizados através da SH e. A caracterização dos OEs e C-dots se deram através das espectroscopias de FTIR, absorvância na região do UV-Vis e PL. A morfologia dos C-dots foi investigada por TEM.

### 4.1 REAGENTES E AMOSTRAS

#### 4.1.1 Óleos Essenciais (OEs)

As amostras de OEs (precursores), utilizadas para a realização das caracterizações e das sínteses dos C-dots foram compradas da empresa Via Aroma que atesta 100% de pureza dos OEs e certifica-se que são testados por *High-performance liquid chromatography* (HPLC) ou Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Óleo essencial alecrim (*Rosmarinus officinalis L., Lamiaceae.*) 100% puro, Origem: Índia. Óleo essencial de canela (*Cinnamomum cassia L.*) 100% puro, Origem: China. Óleo essencial de cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*) 100% puro, Origem: Singapura.

#### 4.1.2 Componentes Isolados dos OEs

Os diferentes compostos isolados, componentes majoritários, que são comumente encontrados nos OEs investigados, componentes majoritários, estudados neste projeto foram obtidos através de uma doação feita por uma professora do programa PPGNPMat da UFSC *Campus* Blumenau. Todos os componentes doados possuem grau de pureza analítico (P.A.), que significa 99% de pureza ou superior. Antes da utilização destes componentes foi realizada a técnica de Cromatografia em Camada Delgada (CCD) para certificar o grau de pureza dos mesmos.

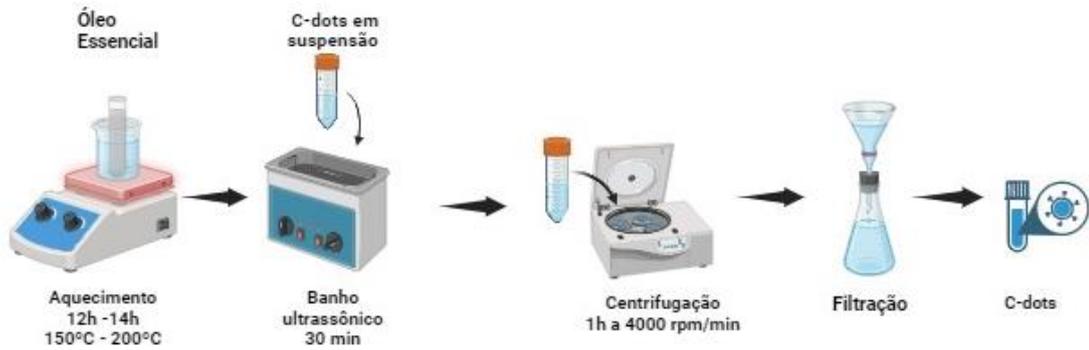
Para realizar as medidas de absorvância dos OEs e dos C-dots e realizar as diluições para realização do TEM foi necessário utilizar um solvente orgânico, o diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), reagente de grau analítico com massa molar 84,93 g/mol e pureza 99,50%, Êxodo Científica. O  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  foi escolhido por ser um solvente que não apresenta insaturações em sua estrutura e por não interferir nos espectros analisados, além de ser um reagente mais disponível na instituição quando a pesquisa se iniciou.

## 4.2 SÍNTESES DOS C-DOTS

### 4.2.1 Síntese Hidrotérmica

A obtenção de C-dots derivados de OEs baseia-se na síntese hidrotérmica, descrita por Arkan e seus colaboradores (ARKAN *et al.*, 2018) e está esquematizada na Figura 14. Inicialmente os OEs foram aquecidos às temperaturas que variaram de 150 °C a 200 °C, de acordo com a temperatura e tempo indicados na Tabela 5, para cada OE. Após a síntese, as amostras de C-dots obtidas foram deixadas em repouso até alcançar a temperatura ambiente e então levadas ao banho ultrassônico por 30 min e centrifugadas por 1 h a 4000 rpm/min para separar partículas grandes ou aglomerados. Em seguida, as amostras foram filtradas usando um filtro de membrana 0,22  $\mu\text{m}$  para remover partículas maiores.

Figura 14. Ilustração da síntese hidrotérmica dos C-dots

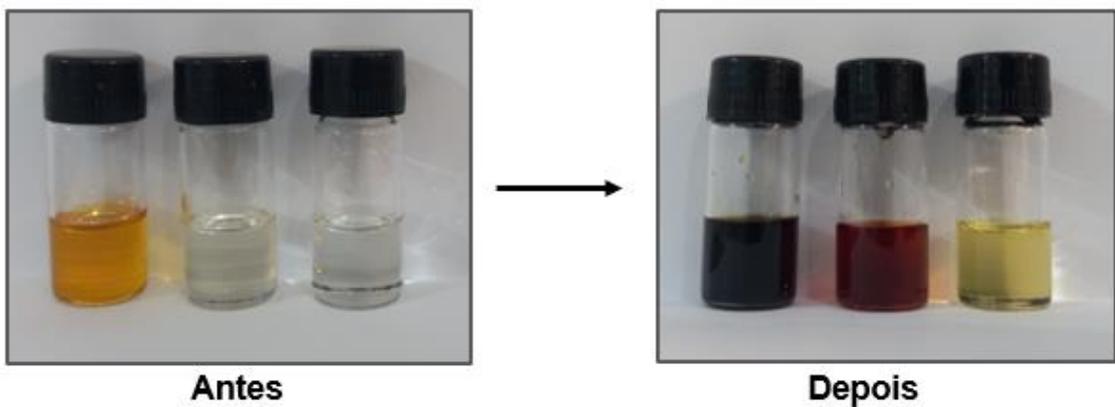


Fonte: A autora, biorender.com

A partir da Figura 15, é possível observar a imagem do aspecto dos OEs antes e depois da síntese hidrotérmica.

Figura 15. Aspecto visual dos OEs de canela, cravo-da-índia e alecrim respectivamente, antes e após a síntese.

### Síntese Hidrotérmica (SH)



Fonte: A autora.

É possível observar nas imagens uma diferença visual significativa, em ambas sínteses e em todos os OEs utilizados.

Tabela 5. Informações gerais sobre as sínteses dos C-dots

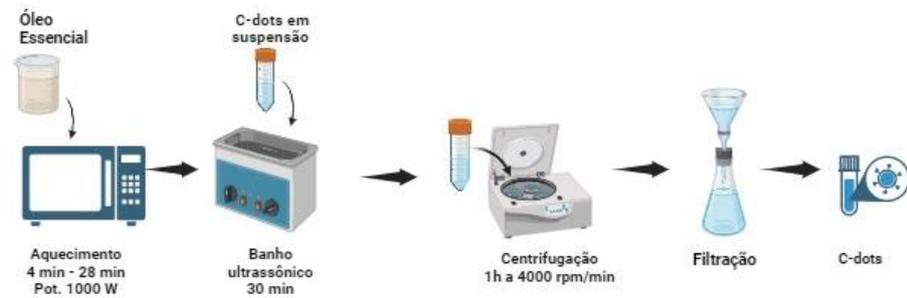
<b>Amostra</b>	<b>Precursor</b>	<b>Tipo de Síntese</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Tempo</b>
C-dots OE Cravo	OE de Cravo	Hidrotérmica	150 °C	-	12 h
C-dots OE Canela	OE de Canela	Hidrotérmica	150 °C	-	12 h
C-dots OE Alecrim	OE de Alecrim	Hidrotérmica	200 °C	-	10 h
C-dots OE Cravo	OE de Cravo	Micro-ondas	-	1000	18 min
C-dots OE Canela	OE de Canela	Micro-ondas	-	1000	4 min
C-dots OE Alecrim	OE de Alecrim	Micro-ondas	-	1000	28 min

Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.2.2 Síntese em Micro-ondas

A obtenção de C-dots derivados de OEs via SAMW (Figura 16) deu-se da seguinte maneira: o OE em béquer tampado com uma placa de Petri foi posto em micro-ondas com potência de 1000 w em tempo que variou de 4 a 28 min dependendo do OE em questão, conforme mostra a Tabela 4. Após a síntese, as amostras de *C-dots* obtidas foram deixadas em repouso até alcançar a temperatura ambiente de 25 °C e então levadas ao banho ultrassônico por 30 min e centrifugadas a 4000 rpm/min, para remover partículas maiores ou aglomerados. Em seguida, as amostras foram filtradas usando um filtro de membrana 0,22 µm.

Figura 16. Ilustração da síntese dos C-dots por Micro-ondas.



Fonte: A autora, biorender.com

A Figura, revela o aspecto dos OEs de canela, cravo e alecrim após serem submetidos a síntese por micro-ondas. É importante ressaltar que a síntese utilizando o OE de alecrim não apresentou rendimento significativo e, portanto, não foi possível continuar com as investigações utilizando este OE.



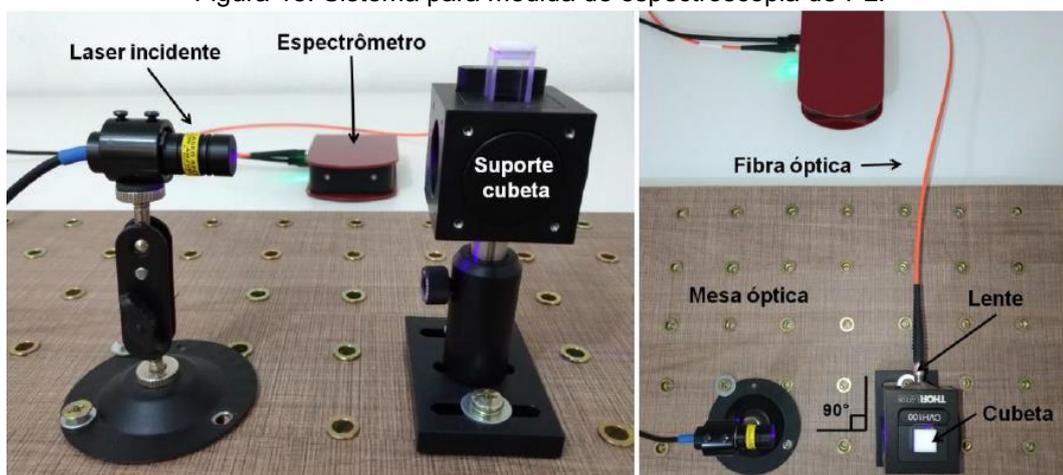
### 4.3.2 Espectroscopia de PL

As medidas de PL foram realizadas no Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas – LabNanO da Universidade Federal de Santa Catarina -*Campus* Blumenau. Para realizar esta caracterização, foi utilizada uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 10 mm, a cubeta de quartzo de quatro faces polidas marca KASVI, modelo K24 – 135-Q, foi adquirida comercialmente. A cubeta possui as seguintes especificações: material: quartzo do tipo espectroscópico 190~2500 nm, caminho ótico: 1cm.

Para a realização das análises, colocou-se aproximadamente 2,5 mL da amostra na cubeta, a fim de preenchê-la e garantir uma maior reprodutibilidade das medidas.

A excitação ótica ocorreu pela incidência de um laser de diodo de 405 nm. Uma lente colimadora em 90 graus do feixe de incidência foi responsável por coletar a luz emitida pela amostra e convergir até a fibra ótica, que conduziu a onda eletromagnética até o espectrômetro. O sinal de emissão da amostra foi então captado pelo espectrômetro compacto da marca Thorlabs com uma resolução de 2 nm e que capta sinais de emissão entre 200-1000 nm, gerando gráficos de intensidade de PL em unidades arbitrárias por comprimento de onda em nanômetros (nm). O sistema descrito está ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Sistema para medida de espectroscopia de PL.



Fonte: Machado, 2019

### 4.3.3 Medidas no Espectrofluorofotômetro

A investigação da PL dos OE e dos C-dots derivados também foi avaliada através do Espectrofluorofotômetro (RF-6000 SHIMADZU) onde realizou-se medidas de excitação-emissão da PL, obtendo um espectro de PL para cada comprimento de onda de excitação. Os intervalos de excitação variaram para cada amostra, sendo escolhidos aqueles que as excitações resultaram na emissão da PL. O equipamento utiliza como fontes de radiação uma lâmpada de xenônio 150 W. Possui faixa de comprimento de varredura de 200 a 900 nm e ordem 0. Com resolução de 1,0 nm ou menos (emissão). O equipamento está alocado no Laboratório de Química Analítica (LABQA) da UFSC *Campus* Blumenau. Para estas análises foi utilizada uma cubeta de quartzo com quatro faces polidas, que permite medidas em comprimentos de onda abaixo de 300 nm, além da região visível.

Os dados foram processados no *Origin*, onde foi construída uma matriz constituída por cada espectro de PL. Desta matriz foi gerado um gráfico tridimensional de cores, sendo os comprimentos de onda de excitação dados no eixo-Y, os comprimentos de onda de emissão no eixo X e a intensidade da PL na escala de cores.

### 4.3.4 Espectroscopia FTIR

A investigação da presença de grupos funcionais na estrutura dos C-dots e OEs foi realizada através da técnica de FTIR, que permitiu verificar a identificação da presença de grupos funcionais presentes na estrutura dos C-dots e dos OEs utilizados e, com base nestas informações, foi possível verificar se houve alterações na estrutura dos grupos funcionais dos C-dots quando comparados com seus respectivos OEs precursores.

Os espectros foram obtidos com o Espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Frontier pertencente ao Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia da UFSC – *Campus* Blumenau. Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

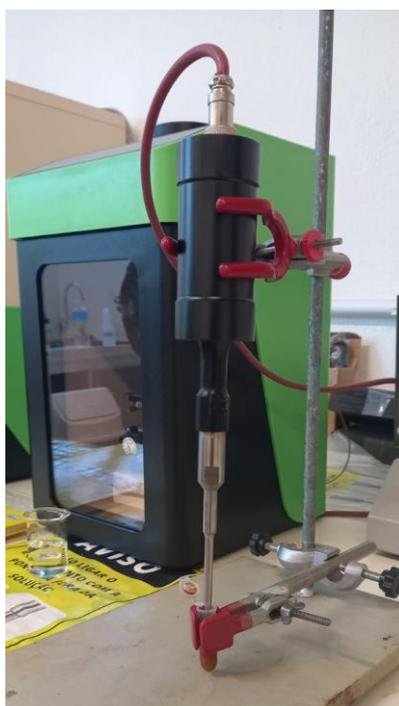
### 4.3.5 TEM

A morfologia e tamanho dos C-dots foi avaliada através da técnica de TEM. A partir das imagens, foi possível observar a distribuição dos C-dots com tamanhos médios bastante uniformes.

Para preparar as amostras, elas foram submetidas ao processador ultrassônico de ponteira por 5 minutos e potência de 40 W, Figura 19, a fim de desagregar possíveis aglomerados de C-dots nas amostras. Foram realizadas diluições de 1:60 v/v em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para as amostras de C-dots obtidas nas duas sínteses, SH e SAMW. Para a análise, os C-dots foram depositados em grades de cobre revestidas com carbono apropriadas para análises TEM e logo após, secas em dessecador até a completa volatilização de todo o solvente.

As imagens da TEM foram obtidas com um microscópio JEM-1011 (TEM 100 kV) com voltagem de aceleração máxima de 100 kV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC – *Campus* Florianópolis. O equipamento possui resolução para imagem de ponto de até 0,45 nm e para imagem de linha de até 0,20 nm.

Figura 19. Amostra em Processador Ultrassônico de Ponteira



Fonte: A autora

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

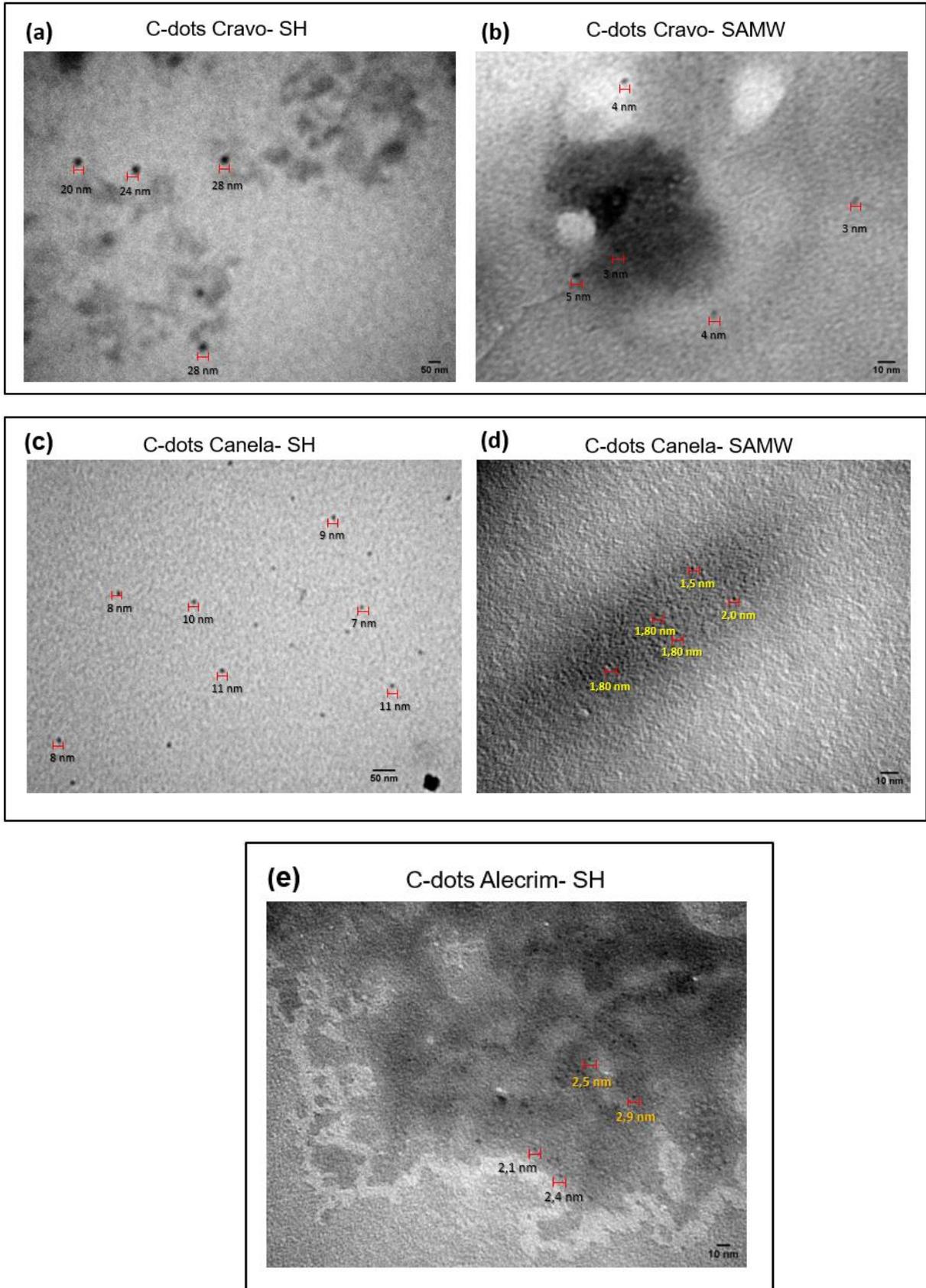
#### 5.1.1 Análises TEM

Nesta subseção, são discutidos os resultados das análises obtidas através da TEM dos C-dots derivados dos OEs. Esta análise mostrou que de forma geral, os C-dots obtidos são aproximadamente esféricos e com boa uniformidade.

A Figura 20 mostra as imagens de TEM dos C-dots derivados do OE de cravo pelas SH (a) e SAMW (b), dos C-dots derivados do OE de canela pelas SH (c) e SAMW (d) e do C-dot proveniente do OE de alecrim pela SH (e). Observa-se que, ao utilizar os OEs de cravo e de canela como precursores, as SAMWs resultaram em C-dots de diâmetros médios significativamente menores (4 e 2 nm, respectivamente) que os obtidos pelas SHs (25 e 10 nm, respectivamente), contudo, não foi possível obter C-dots via SAMW a partir do OE de alecrim como precursor, porém a SH resultou em C-dots de diâmetro médio de aproximadamente 2 nm, ou seja, comparável aos obtidos pela SAMW dos OEs de cravo-da-índia e de canela.

Ressalta-se que o tamanho e a estrutura dos C-dots podem influenciar significativamente a sua atividade antibacteriana, pois os C-dots menores podem ter área de superfície maior e ser mais eficazes na penetração de células bacterianas ou na ruptura de suas membranas. O tamanho e a forma dos C-dots também podem afetar a sua capacidade de geração de espécies oxidativas, que é um mecanismo chave de ação antibacteriana (EZATI *et al.*, 2022). Os resultados experimentais mostram que os C-dots sintetizados possuem tamanhos pequenos e relativamente uniformes, indicando assim possibilidades de boa aplicabilidade na biomedicina.

Figura 20. Imagens de TEM dos C-dots sintetizados a partir de OE Cravo SH(a) e SAMW(b), Canela SH(c) e SAMW(d) e Alecrim SH(e).

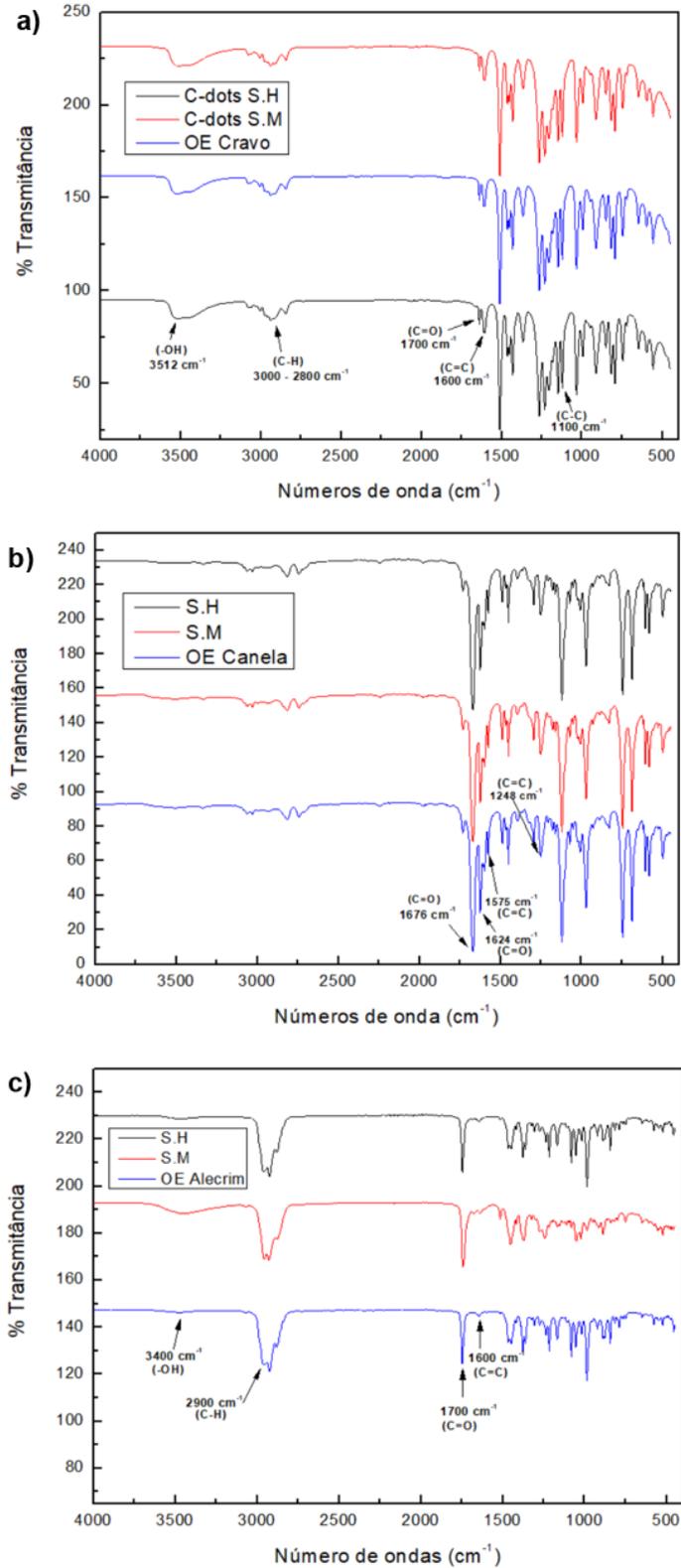


Fonte: A autora.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA DE FTIR

A presença de grupos funcionais foi avaliada por meio de espectroscopia de FTIR. O objetivo desta análise foi verificar a composição dos OEs e dos C-dots, a fim de comparar os espectros dos C-dots com seus precursores e verificar a possível presença de grupos funcionais entre eles. Contudo, é importante mencionar que não foi realizado nenhum processo de separação dos C-dots após a síntese. Sendo assim, as amostras utilizadas podem ainda conter os OEs precursores, que contribuem com o espectro de FTIR. A Figura 21, revela os espectros obtidos para o C-dots e seus precursores.

Figura 21. Espectro FTIR dos C-dots obtidos via SH e SAMW e seus respectivos precursores. Espectro OE de Cravo e C-dots obtidos (a). Espectro OE canela e C-dots obtidos (b). Espectro OE de Alecrim e seus respectivos C-dots (c).



Fonte: A autora

A partir do espectro de FTIR obtido para o OE de cravo-da-índia e dos C-dots derivados pelas SH e SAMW (Figura 21a), foi possível observar que não houve mudança significativa nos espectros, todos se revelaram parecidos. As bandas de absorção apresentadas em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a ligações C=C no anel aromático e em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$  para ligações C-O revela bandas características do eugenol, componente majoritário do OE de cravo-da-índia, observações semelhantes foram realizadas por Didehdar e colaboradores (Didehdar *et al.*, 2022). Outro componente comum, que pode mostrar bandas em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  para a ligação C=O do grupo éster é o acetato de eugenila. O espectro apresenta bandas de absorção do estiramento -OH em  $3512$  a  $3520\text{ cm}^{-1}$ , a banda expressa entre  $3000$ - $2800\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento C-H de grupamento  $\text{CH}_3$ . Todas as bandas citadas como suas características, revelam fortes indícios da presença do eugenol no OE de cravo-da-índia (MENDES, 2021; RODRÍGUEZ; *et al.*, 2018).

O resultado obtido da análise de FTIR para o OE de canela e dos C-dots obtidos permitiu identificar bandas características dos componentes presentes no OE, principalmente seu componente majoritário, cinamaldeído, conforme pode ser observado na Figura 21 b). As bandas características de FTIR para a amostra do OE de canela estão principalmente na faixa de  $1700$ - $600\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se bandas de absorção em  $1676\text{ cm}^{-1}$  e  $1624\text{ cm}^{-1}$ , indicando vibração de estiramento de carbonila do aldeído (C=O), o que pode ser atribuído a altas proporções de cinamaldeído e aldeídos no OE e C-dots. A banda em  $1575\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração do anel aromático (C=C) referente ao cinamaldeído e outros componentes aromáticos presentes no OE. A banda em  $1248\text{ cm}^{-1}$  corresponde à expansão simétrica de éster de ácido aromático (C-O-C) e à vibração de alongamento dos grupos fenólicos (C-OH), que exibem características de ésteres, característico de componentes presente neste OE, a saber acetato de bornila e acetato de (E)-cinamila.

Em  $746\text{ cm}^{-1}$ , a banda de absorção é atribuída à vibração (C-H) de anéis de benzeno. Os resultados discutidos nesta pesquisa, condizem com os resultados analisados por Wen *et al.*, (2016) e Wen e colaboradores (2018) para o OE de Canela.

É importante ressaltar que não foram percebidas mudanças entre o espectro do OE e dos C-dots derivados, indicando que os grupos funcionais presentes no OE

foram conservados durante a síntese dos C-dots. Este resultado nos permite supor que as propriedades antimicrobianas do OE de canela podem também estar presentes em seu C-dots derivados.

Os espectros obtidos para o OE de alecrim estão dispostos na Figura 21 c), pode-se observar os espectros de FTIR referentes ao OE de alecrim e de seus C-dots derivados, via SH. As bandas observadas em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de estiramento de hidroxila (OH) de álcoois, presente em componentes como o linalol, borneol e  $\alpha$ -terpineol.

As bandas em  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de estiramento de ligações C-H de grupos metileno ( $-\text{CH}_2$ ) e metil ( $-\text{CH}_3$ ), grupos presentes na estrutura do 1,8 cineol, componente majoritário do OE de alecrim. Em  $1700\text{ cm}^{-1}$  observa-se bandas de absorção, que podem ser associadas a vibrações de estiramento do grupo carbonila de aldeídos e cetonas, e a banda vista em  $1600\text{ cm}^{-1}$  associa-se a presença de ligações duplas conjugadas, que podem ser relacionados à presença de terpenóides como o  $\alpha$ -pineno, cineol e o Limoneno, além da cânfora que se apresenta como um dos compostos majoritários do OE de alecrim (ANGIONI *et al.*, 2004).

Observa-se a presença dos grupos funcionais dos C-dots corresponde aos mesmos grupos do OE de alecrim, como nos espectros anteriores, a identificação dos grupos funcionais nos C-dots é equivalente aos grupos presentes nos seus respectivos precursores.

A química de superfície dos C-dots desempenha um papel crucial em suas interações com bactérias. Grupos funcionais como por exemplo o grupo amino na superfície do C-dots podem aumentar ou diminuir a sua atividade antibacteriana. Alguns grupos funcionais podem facilitar a ligação às células bacterianas, enquanto outros podem afetar a geração de espécies reativas de oxigênio e outros mecanismos (ZHOU *et al.*, 2022).

Na Tabela 6 estão compilados os principais grupos funcionais presentes nos constituintes dos OEs.

Tabela 6. Compilado dos principais grupos funcionais presentes nos constituintes dos OEs e C-dots derivados

Amostras	Sínteses	Tamanho Médio	Grupos Funcionais
C-dots Cravo	SH	20 nm	-Hidroxilas (-OH), -Estér (C=O)
	SAMW	4 nm	-Hidrocarbonetos alifáticos saturados (-CH), -Aldeídos (-CHO), -Alifáticos insaturados com dupla ligação (-C=C)
	SAMW	1,8 nm	-Fenol (C-OH) -Hidrocarbonetos alifáticos saturados (-CH), - Aldeídos (-CHO), -Alifáticos insaturados com dupla ligação (C=C)
C-dots Alecrim	SH	2,5 nm	-Hidroxilas (-OH); -Metileno (-CH <sub>2</sub> ), metil (CH <sub>3</sub> ) -Carbonila (C=O); - Aldeídos (-CHO); -Alifáticos insaturados com dupla ligação (C=C)

Fonte: A autora.

Em resumo, a tabela nos revela um compilado das informações sobre as sínteses, como também os constituintes presentes nos OEs e C-dots sintetizados.

### 5.3 ESPECTROSCOPIAS DE ABSORBÂNCIA NO UV-VIS E PL

Uma vez que os OEs utilizados nas sínteses dos C-dots possuem propriedades de absorção ótica no UV-Vis e também emitem PL, optou-se por realizar uma caracterização ótica prévia desses OEs e de seus componentes majoritários, e posteriormente comparar os resultados com as características dos C-dots sintetizados.

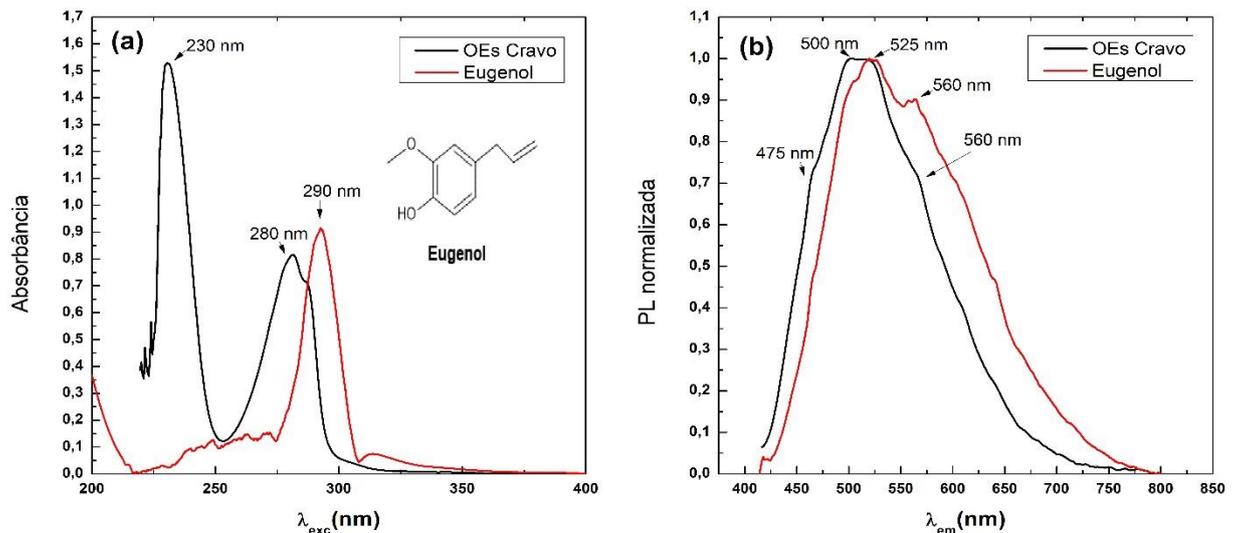
#### 5.3.1 OEs e Componentes Majoritários

##### 5.3.1.1 OE de Cravo-da-índia (*Syzygium aromaticum*)

Esta subseção apresenta os espectros de absorção UV-Vis (a) e PL (b) para o OE de cravo e seu respectivo componente majoritário. O espectro de absorbância, Figura 22(a), revela duas bandas que se destacam em 230 e 280 nm para o OE de

cravo e uma única banda intensa em aproximadamente 290 nm para o eugenol, componente majoritário presente no cravo.

Figura 22. Representação da banda de absorção por UV-Vis(a) e PL (b) para o OE de cravo-da-índia e seu componente majoritário, eugenol, diluído em diclorometano.



Fonte: A autora.

As bandas observadas em 230 e 280 nm do OE, podem estar relacionadas a presença de instaurações (cromóforos) e compostos aromáticos como por exemplo o eugenol, composto majoritário do OE, além de também ser um composto alifático. Sendo assim as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$ , podem ser justificadas por estas características, resultando na observação das bandas com máximo de absorção nos comprimentos de onda observados (SILVERSTEIN et al., 2007; UGAZ, 1994). Pode-se constatar que esse espectro apresenta os mesmos máximos de absorbância que o padrão de eugenol encontrado na literatura. SILVERSTEIN *et al.*, 2007 diz que com absorção em 290 nm apresenta-se o espectro do eugenol, composto majoritário do OE. Ao se comparar o espectro do óleo essencial com o espectro do eugenol, verifica-se que os mesmos praticamente se sobrepõem indicando que o eugenol encontra-se presente no OE como componente majoritário do cravo.

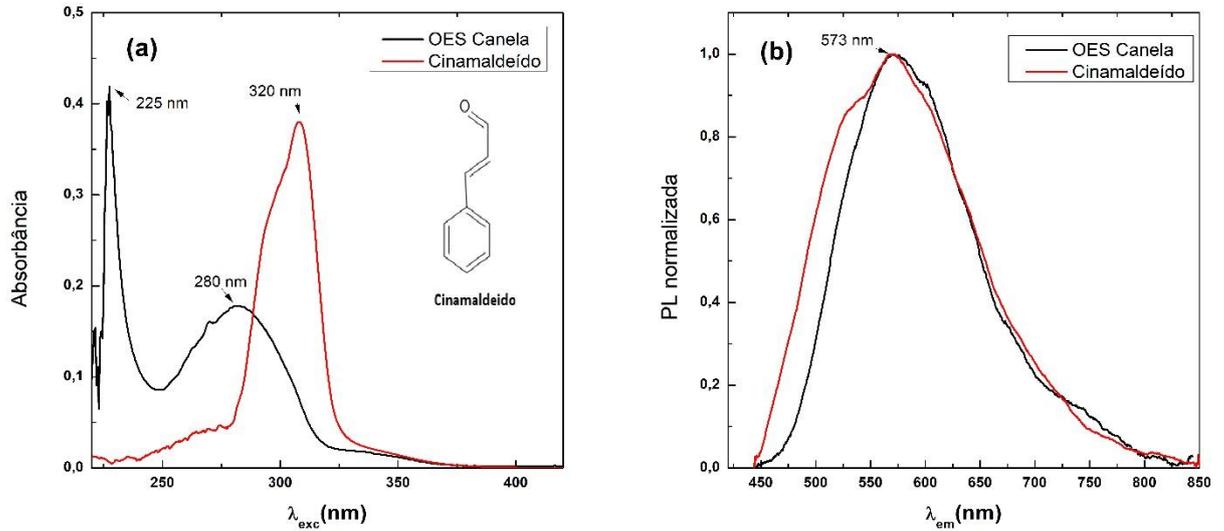
A Figura 22 (b) exhibe os espectros de PL do OE de cravo e do eugenol apresentam uma banda de emissão na região de 400-600 nm. A principal, emissão da amostra de OE é uma banda larga e assimétrica com pico de intensidade em

aproximadamente 500-525 nm, com intensidade máxima em 500 nm para o OE e 525 nm para o eugenol. Sua emissão larga, assimétrica e de alta intensidade, possui máximo de intensidade em 500 nm. Semelhantemente ao que foi descrito por RADOMSKI, 2020, a existência da emissão indefinida em 500 nm indica a possibilidade de formação de excímeros entre as moléculas deste componente. A existência dos “ombrinhos” que aparecem perto de 475 e 560 nm, além das bandas de maior intensidade em 510 nm, em ambos os espectros, são indicativos da contribuição de múltiplos centros emissíveis proveniente dos componentes que constituem o OE de cravo-da-índia e principalmente seu componente majoritário.

#### 5.3.1.2 OE de Canela (*Cinnamomum zeylanicum*.)

Conforme discutido na Seção 3.1.2, o OE de canela possui como componente majoritário o cinamaldeído, constituído por uma cadeia alifática insaturada e um anel aromático. A Figura 23(a) e (b) exibem respectivamente os espectros de absorvância no UV-Vis e PL, obtidos para o OE de canela e para o cinamaldeído. O espectro UV-Vis do OE da canela apresentou duas bandas: uma intensa em aproximadamente 225 nm e uma emissão mais larga, com máximo em aproximadamente 280 nm, podem indicar compostos hidrocarbonetos aromáticos monosubstituídos do benzeno com transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e transições  $n \rightarrow \pi^*$  provenientes da transição dos elétrons livres do átomo de oxigênio (O) presente na estrutura do cinamaldeído (SICHIERI, 2013). Na mesma figura, nota-se o espectro de absorção do cinamaldeído com absorção máxima em aproximadamente 320 nm, observa-se aqui absorções próxima do OE e seu componente majoritário, este distanciamento pode ser explicado pelo efeito de estabilização ou desestabilização do estado fundamental da molécula, causando deslocamento da banda de absorção para um comprimento de onda maior devido efeitos de substituição na molécula na presença do solvente utilizado (MCMURRY, 2014).

Figura 23. Representação das bandas de absorção por UV-vis (a) e PL (b) para o OE de canela e seu componente majoritário cinamaldeído, diluído em diclorometano



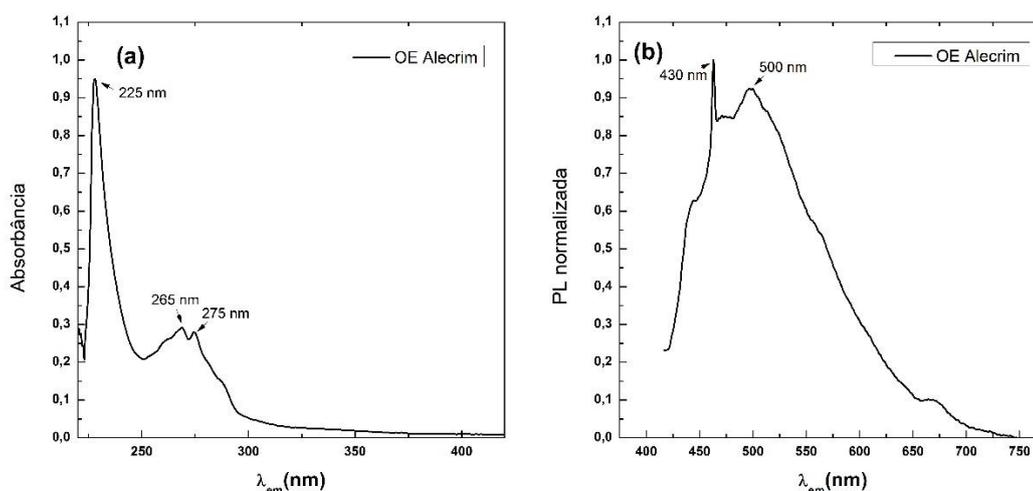
Fonte: A autora.

Os espectros normalizados da PL do OE de canela e de seu respectivo componente majoritário, o cinamaldeído, são apresentados na Figura 23 b). Ambos apresentam uma emissão larga, centrada em aproximadamente 573 nm, sendo que o espectro do apresenta um “ombro” no lado de menores comprimentos de onda. Este comportamento similar, revela a presença do cinamaldeído nas duas amostras.

### 5.3.1.3 OE de Alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.)

Os espectros de absorção no UV-Vis e PL do OE de alecrim são apresentados na Figura 24. Para este OE não foi realizado a comparação com o espectro do componente majoritário, o 1,8 cineol, devido a inviabilidade de aquisição.

Figura 24. Representação da banda de absorção por UV-vis (a) e PL (b) para o OE de alecrim.



Fonte: A autora

O espectro UV-Vis do OE de alecrim apresenta três bandas que se destacam, em: em 225 nm, 265 e 275 nm. Este comportamento pode estar relacionado a presença dos componentes que mais se destacam na composição deste OE, a saber o cineol, canfôra e a-pineno, sendo o cineol o seu componente majoritário. A banda em 225 nm, de maior intensidade, pode estar relacionado a uma transição do tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ , que pode ser associada a presença de um átomo (O) com pares de elétrons isolados em uma molécula saturada, como o caso do cineol. As bandas em 265 e 275 nm podem ser associados a transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , características de compostos que possuem uma carbonila (C=O) deslocada pela conjugação com instauração, como por exemplo a cânfora, que está presente neste OE. (Silva, 2007)

O espectro de PL do OE, Figura 24 (b), apresenta uma banda larga, com picos intensos de emissão, em 430 e 500 nm. Como seus principais componentes

possuam estruturas aromáticas, este OE tende a apresentar alta eficiência quântica devido ao grande número de possibilidades de transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ .

### 5.3.2 C-dots (Pontos Quânticos de Carbono)

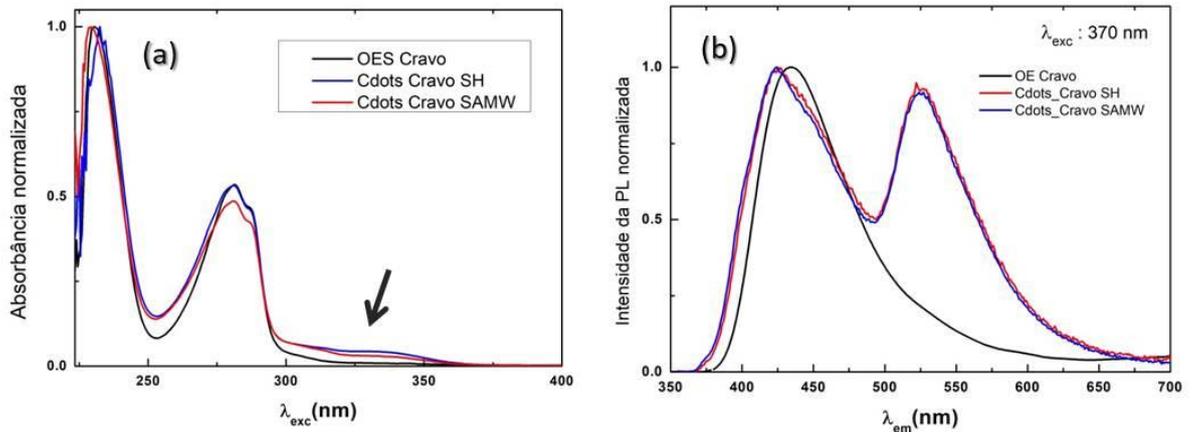
As propriedades de absorção e emissão ótica dos OEs são provenientes dos fluoróforos presentes em suas moléculas, como os terpenóides, presentes como componentes majoritários em suas composições e, em menor extensão, fenols e flavonoides. A presença de diferentes tipos de fluoróforos, faz com que os OEs apresentem seletividade de comprimento de onda de excitação, resultando em emissões que podem variar entre aproximadamente 360 e 500 nm. Já os C-dots, tem suas propriedades óticas determinadas, principalmente, pelas transições que ocorrem entre estados HOMO-LUMO relacionados ao seu núcleo e entre estados gerados pelos grupos funcionais, dentro do gap de energia HOMO-LUMO. A dispersão do tamanho dos C-dots, bem como, presença de diferentes grupos funcionais podem resultar em um espectro largo de emissão e na dependência da emissão com o comprimento de onda de excitação.

Nesta subseção, serão apresentados os resultados do estudo das propriedades óticas dos C-dots e seus OEs precursores, realizado à partir das espectroscopia de absorbância no UV-Vis e de PL. Realizou-se também medidas de excitação e emissão da PL, obtendo um espectro de PL para cada comprimento de onda de excitação. Como será mostrado, o intervalo de comprimento de onda de excitação que variou para cada amostra, escolhendo apenas os intervalos em que a excitação resultou na emissão da PL.

A Figura 25 a) exibe os espectros de absorbância no UV-Vis para o OE de de cravo e os C-dots dele derivados à partir da SH e SAMW, embora parecidos, observa-se que os espectros dos C-dots, provenientes das duas sínteses, exibiram uma banda de absorção a mais entre 300 e 350 nm, aproximadamente. Como os C-dots estão imersos em óleo, pode-se supor que os OEs precursores possam ainda estar contribuindo para a absorção, enquanto que esta nova banda seja um resultado da absorção dos C-dots. Para comparar os espectros de PL, escolheu-se a excitação de 370 nm, que é um dos menores comprimentos de onda que

resultaram na emissão da PL, conforme mostra as matrizes de excitação e emissão, na Figura 26.

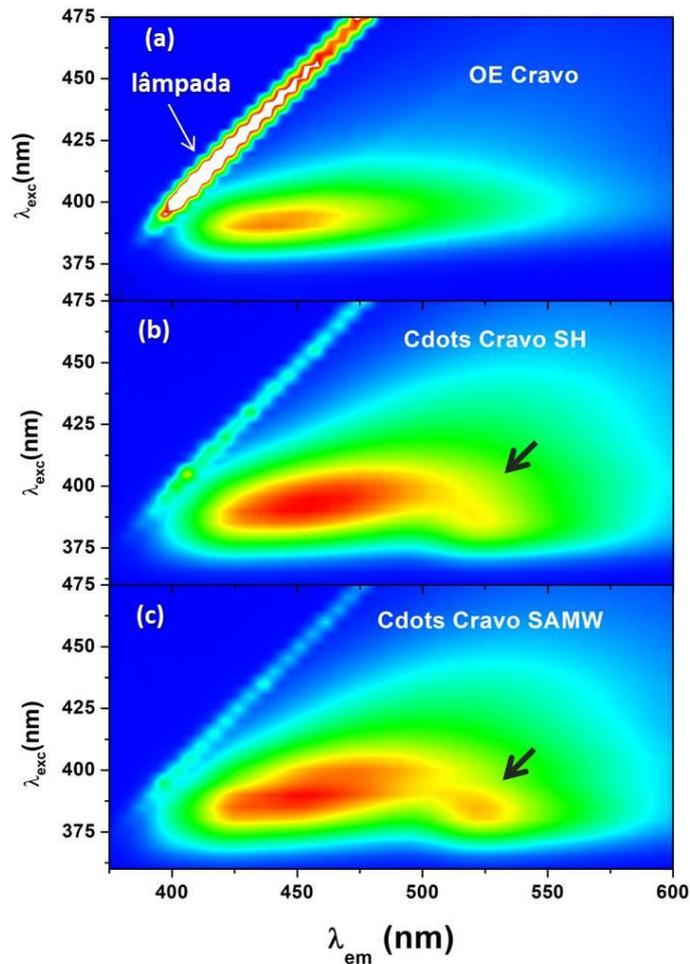
Figura 25. Espectros de absorvância no UV-Vis para o OE de de cravo e os C-dots dele derivados a partir da SH e SAMW.



Fonte: A autora.

A partir da Figura 25 (b), pode-se observar que, sob excitação de 370 nm, os espectros de PL das amostras com os C-dots do OE de cravo são similares entre si, porém significativamente diferente do espectro do OE. Enquanto os C-dots possuem duas bandas de emissão, centradas em aproximadamente 424 e 525 nm, o OE de cravo apresenta apenas uma banda assimétrica, em aproximadamente 433 nm, é importante destacar que as sínteses resultaram em partículas com tamanhos significativamente diferentes: a SH resultou em C-dots com diâmetro médio de 20 nm e a SAMW, de 4 nm. Sabe-se, contudo, que PL resultante de transições entre o estados HOMO-LUMO, deve ser sensível ao efeito de quantização, apresentando pico em maiores energias para as partículas menores. Desta forma, a similaridades entre os espectros dos C-dots apresentados na Figura 25 (b), indica que ambos os picos estejam relacionados às transições entre estados de defeito dentro do gap.

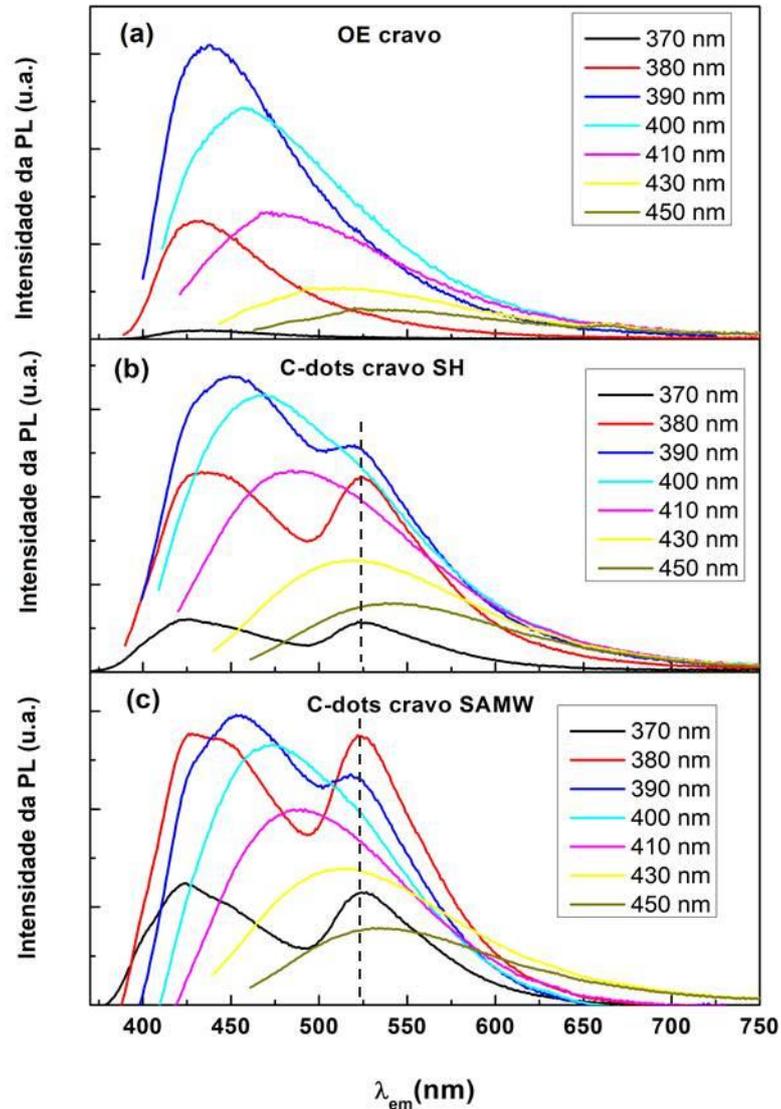
Figura 26. Matrizes de excitação e emissão do OE de cravo e dos C-dots, via SH e SAMW.



Fonte: A autora.

A Figura 26 mostra as matrizes de excitação e emissão dos OEs de cravo e dos C-dots, sendo possível observar uma dependência da PL com o comprimento de onda de excitação. Contudo, para os C-dots, foi observado que o comprimento de onda de emissão do segundo não depende do comprimento de onda de excitação. Este comportamento pode ser melhor observado à partir das Figuras 27 b e c, que mostra os espectros de PL dos C-dots sob vários comprimentos de onda de excitação. Direcionando a atenção às curvas preta (370 nm), vermelha (380 nm) e azul escuro (390 nm), observa-se que quando o valor do comprimento de onda de excitação é aumentado o pico de mais baixo comprimento de onda desloca-se para o vermelho, enquanto de maior comprimento de onda permanece em aproximadamente 525 nm. Com isso, aumentos adicionais no comprimento de onda de excitação resulta em uma sobreposição dos dois picos, não sendo mais possível resolver visualmente a contribuição de cada um.

Figura 27. Espectros de PL dos C-dots sob vários comprimentos de onda de excitação.

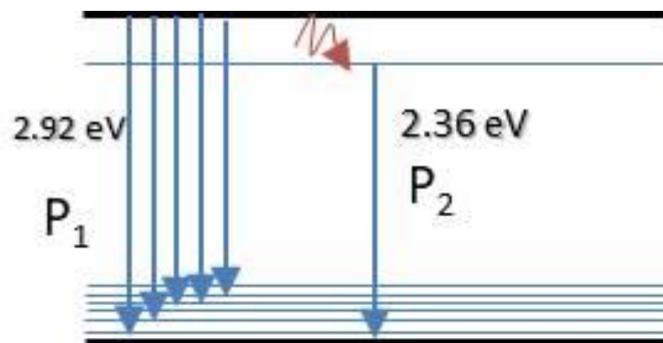


Fonte: A autora.

A origem do comportamento dependente do primeiro pico com a excitação pode ser compreendida como um resultado da excitação seletiva dos múltiplos estados de superfície. Conforme foi verificado pelas análises de FTIR, esses C-dots apresentam diversos grupos funcionais - como OH e CHO - em suas superfícies, que podem resultar em uma série sub-estados entre os estados  $\pi - \pi^*$ . Conforme o comprimento de excitação muda, transições entre outros estados de superfície tornam-se dominante, o que resulta em um comportamento dependente da PL com a excitação. Já o segundo pico, que não apresentou nenhuma dependência significativa com o comprimento de onda de excitação, pode estar relacionado a um estado mais profundo dentro do gap, que atua como uma armadilha. Assim, os

portadores em níveis mais excitados decaem de forma não-radiativa para esta armadilha, para apenas então recombinar com portadores de estados de menor energia emitindo fótons. A Figura 28 mostra um esquema dos possíveis processos envolvidos na emissão desses dois picos observados na PL dos C-dots derivados do OE de cravo.

Figura 28. P1 é resultado das transições entre os múltiplos estados dentro do *gap* HOMO-LUMO, resultando na seletividade da PL com a excitação. O pico P2 é resultado de decaimento não-radiativo de portadores para um estado mais profundo no *gap* e subsequente transição radiativa para estados de menor energia, resultando em um pico de menor energia e independente do comprimento de onda de excitação.

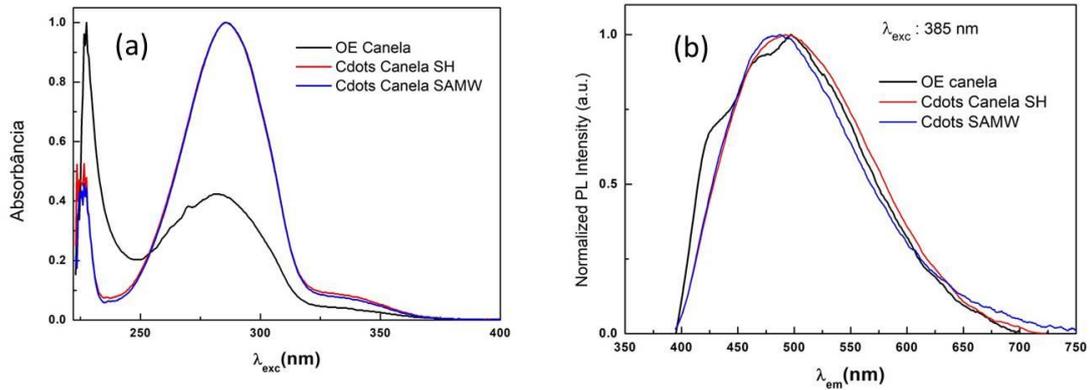


Fonte: A autora.

A Figura 29 a) mostra os espectros de absorvância no UV-Vis do OE de canela e os C-dots dele derivado. Embora não tenha sido observada nenhuma mudança muito significativa entre as curvas do OE e dos C-dots, é notável uma inversão na intensidade dos picos relacionados à transição  $\pi$ - $\pi^*$  e  $n$ - $\pi^*$ . Observe também que os C-dots possuem uma banda mais proeminente perto de 350 nm. Em relação à PL, a partir da Figura 29 b) é possível observar que o espectro do OE mostrou algumas estruturas adicionais, como um ombro no lado de mais baixo comprimento de onda e um pico intermediário próximo à 450 nm. Acredita-se que essas estruturas estejam relacionadas às contribuições dos diversos fluoróforos presentes na composição do OE de canela que respondem a este comprimento de onda de excitação. Outro resultado a ser destacado C-dot obtido via SH exibiram bandas de PL deslocadas para maiores comprimentos de onda (525 nm) quando comparado aos C-dots obtidos via SAMW (510 nm), indicando uma diferença de aproximadamente 69 eV de energia. Este resultado pode estar associado à

diferença no diâmetro médio dos C-dots que foram obtidos pelos diferentes métodos.

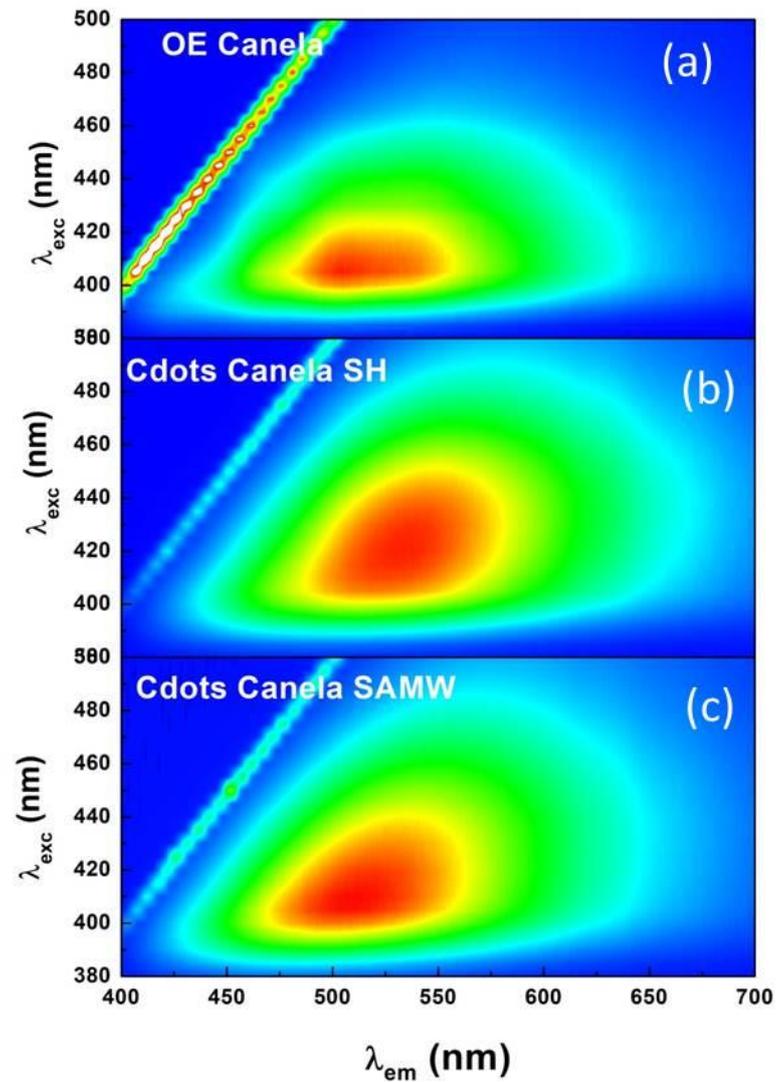
Figura 29. Espectros de absorbância no UV-Vis do OE de canela e os C-dots dele derivado (a). Espectro de PL do OE de canela e os C-dots derivado (b).



Fonte: A autora.

As matrizes de excitação e emissão do OE e seus C-dots derivados são exibidas na Figura 30. Ressaltando que foram utilizados os mesmos intervalos de  $\lambda_{exc}$  e  $\lambda_{emi}$ , fica evidente que a dependência da PL com o comprimento de onda de excitação é diferente entre os C-dots obtidos por ambas as sínteses e o OE de canela.

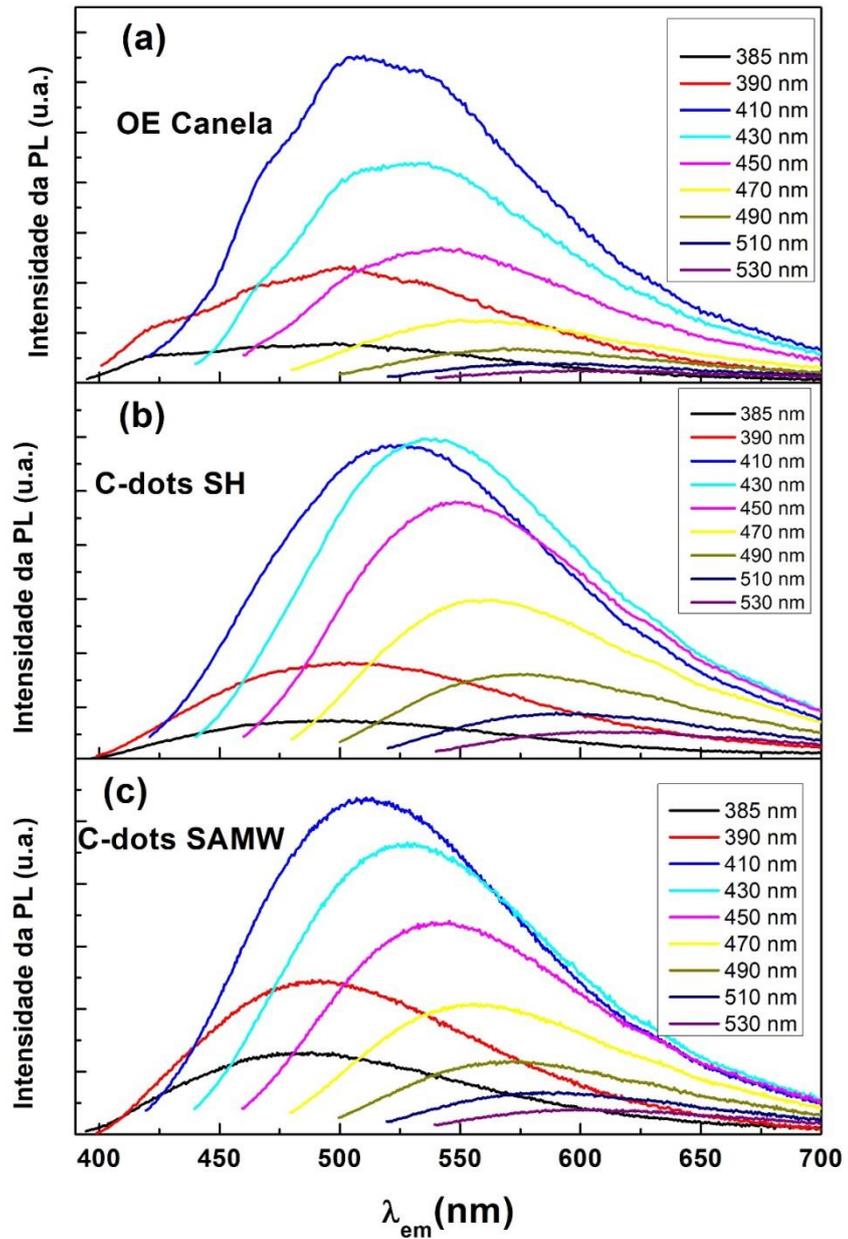
Figura 30. Matrizes de excitação e emissão do OE de canela e seus C-dots derivados.



Fonte: A autora.

Na figura 31, encontram-se espectros de PL obtidos sob  $\lambda_{exc}$  selecionados no intervalo de 385 e 580 nm. Em relação à emissão do OE de canela, foi possível verificar contribuições de diferentes fluoróforos, resultando em um espectro bastante assimétrico, seguido de um rápido decréscimo da intensidade da PL para  $\lambda_{exc}$  maiores que 410 nm. Foi também observado que C-dots obtidos via SH exibiram espectros mais assimétricos quando comparados aos obtidos via SAMW.

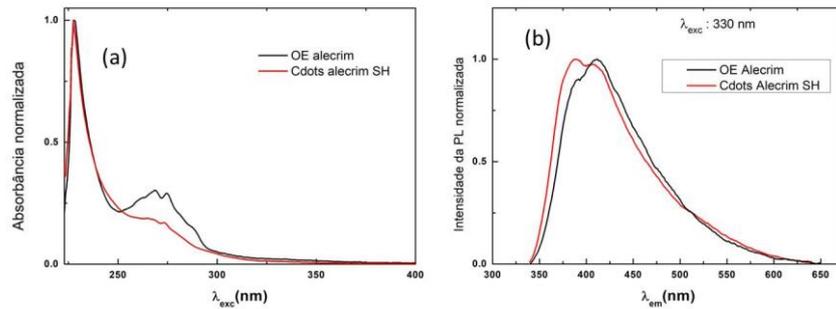
Figura 31. Espectros de PL obtidos sob  $\lambda_{exc}$  selecionados no intervalo de 385 e 580 nm do OE de canela e os C-dots derivados.



Fonte: A autora.

Por fim, são discutidos os resultados da caracterização ótica dos C-dots derivados do OE de alecrim. Como não foram encontradas evidências da formação dos C-dots via SAMW, a discussão será focada no OE e nos C-dots obtidos via SH. Observa-se pela Figura 32 (a), que a única diferença significativa entre o espectro de absorvância no UV-Vis do OE de alecrim e o dos C-dots dele derivado foi uma redução na banda de mais alto comprimento de ondas.

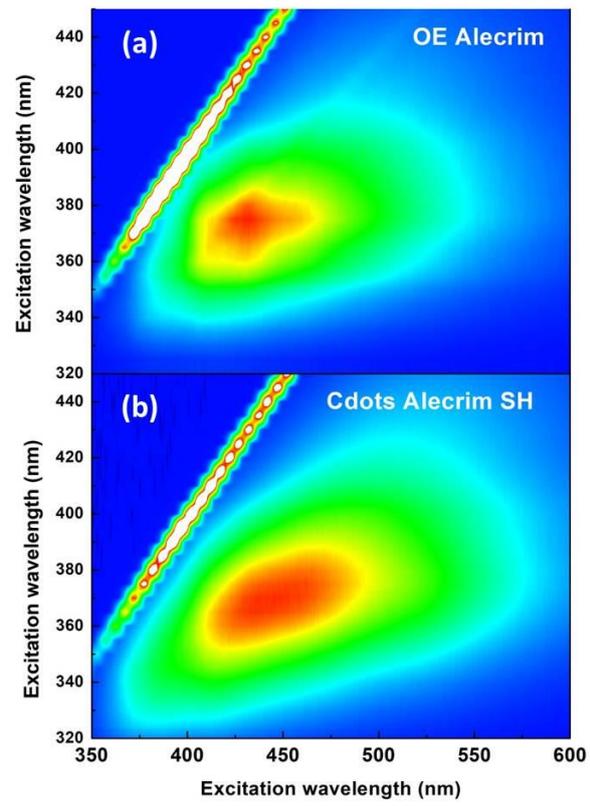
Figura 32. Espectro obtidos para OE de alecrim e C-dots derivados



Fonte: A autora

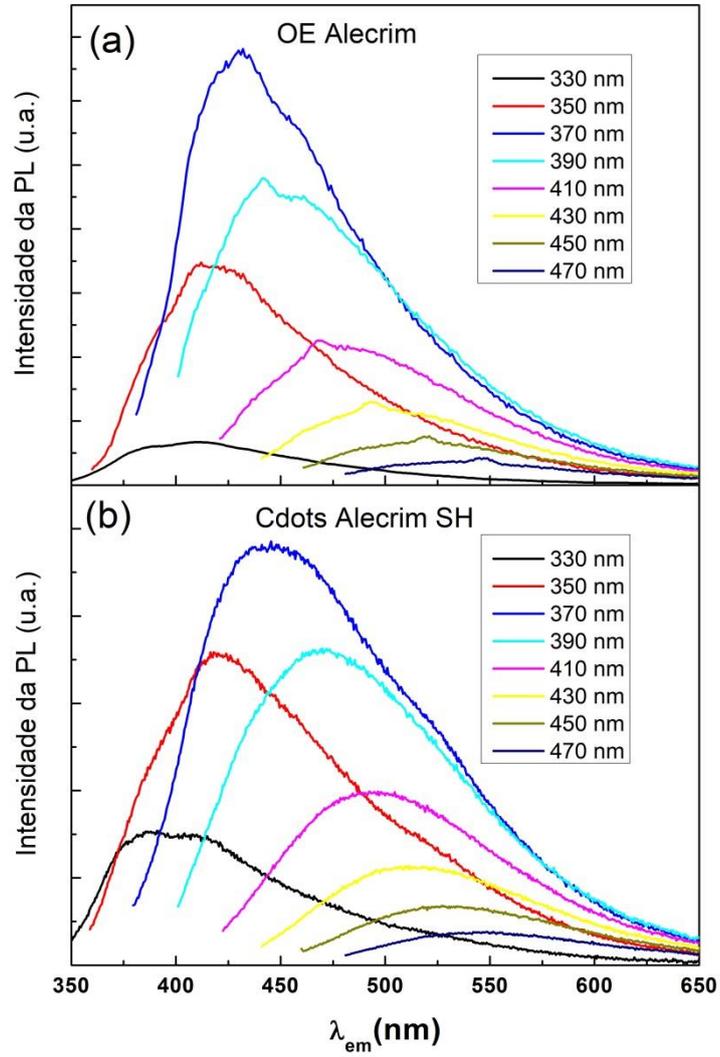
Já os espectros de PL sob excitação de 330 nm são exibidos na Figura 32(b), sendo ambos de aparência assimétrica. Embora não seja possível evidenciar diferenças muito significativas entre esses os dois espectros, as matrizes de excitação e emissão mostradas na Figura 33, indicam comportamentos diferentes entre essas duas amostras com o aumento do comprimento de onda de excitação, que resulta sendo que o OE mantém uma emissão com diversas contrações e os C-dots passam a emitir espectro mais simétricos. Isto também é possível visualizar na Figura 34, exibe espectros de PL para alguns valores de comprimento de onda de excitação.

Figura 33. Matrizes de excitação e emissão obtidas para o OE de alecrim e C-dots derivados.



Fonte: A autora.

Figura 34. Espectros de PL para alguns valores de comprimento de onda de excitação para o OE de alecrim e C-dots obtidos.



Fonte: A autora

## 6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi realizado a síntese dos C-dots por dois métodos, SH e SAMW, derivando dos OEs de cravo-da-Índia (*Syzygium aromaticum*), canela (*Cinnamomum zeylanicum*) e alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*) respectivamente. As sínteses foram bem sucedidas, exceto a realizada pela SAMW que utilizou OE de alecrim como precursor. A depender da rota e do precursor utilizado, obteve-se C-dots com tamanhos variando de 1,8 a 20 nm, sendo os menores obtidos via SAMW a partir do OE de canela e os maiores via SH utilizando o OE de cravo.

A investigação realizada através da espectroscopia FTIR para verificação dos grupos funcionais nos C-dots sintetizados, revelou de modo geral, que todos os materiais obtidos apresentaram espectros semelhantes aos seus precursores, como também a presença dos mesmos grupos funcionais. Foi observado a presença dos grupos funcionais –OH, –CHO e –C=C, característicos dos componentes majoritários (eugenol, 1,8 cineol, e cinamaldeído) dos OEs (cravo, canela e alecrim) utilizados nas sínteses, cruciais em suas propriedades químicas e físicas.

As matrizes de excitação e emissão revelaram que tanto os OEs quanto os seus C-dots derivados apresentaram PL dependente do comprimento de onda de excitação, essas dependências foram atribuídas a origens distintas. Nos OEs, a presença de diferentes tipos de fluoróforos resulta em uma seletividade do comprimento de onda de excitação, levando a emissões que podem variar entre aproximadamente 360 e 500 nm. Por outro lado, os deslocamentos do pico das PLs emitidas pelos C-dots foram associados a transições entre os múltiplos estados de superfície dentro do *gap* HOMO-LUMO. Notavelmente, os C-dots derivados do OE de cravo exibiram um espectro com dois picos, dos quais o menos energético não mostrou dependência com o comprimento de onda de excitação. Este pico menos energético foi associado ao decaimento não-radiativo de portadores para um estado mais profundo no *gap*, seguido de uma transição radiativa para estados de menor energia.

Os resultados obtidos são promissores, demonstrando a formação de C-dots com tamanhos adequados por meio de sínteses ambientalmente sustentáveis e rápidas, que dispensam o uso de reagentes químicos adicionais. Além disso, esses C-dots exibem excelentes propriedades óticas. No entanto, é necessária uma investigação mais aprofundada das atividades antioxidantes e antimicrobianas

desses C-dots, que serão incluídas em atividades de pesquisa futuras. Os esforços de pesquisa destacados ao longo deste estudo sublinham a importância crescente dos C-dots na abordagem da resistência antibacteriana. A natureza versátil dos mecanismos antibacterianos dos C-dots, juntamente com a viabilidade das suas sínteses, os posiciona como contribuintes essenciais para futuros avanços na pesquisa biomédica.

## REFERÊNCIAS

- AFONSO, A. J. G. Síntese e caracterização de pontos quânticos de carbono obtidos por processos bottom-up. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo. 2018
- ALMUFARIJ, R.S. MOHAMED, M.E. Green Synthesis of a Carbon Quantum Dots-Based Superhydrophobic Membrane for Efficient Oil/Water Separation. **Materials**, v 16, p. 5456 **2023**.
- ALVAND, Z. M., et al. Ultrasonic and microwave assisted extraction as rapid and efficient techniques for plant mediated synthesis of quantum dots: green synthesis, characterization of zinc telluride and comparison study of some biological activities. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 38, p. 15126-15138, 2019.
- ANDRADE, A. M. et al. Essential oils of *Cinnamomum zeylanicum*, *Cymbopogon nardus* and *Zingiber officinale*: composition, antioxidant and antibacterial activities. **Revista Ciências Agronômica** v.2 p.43, 2012.
- ANGIONI, A. et al. Chemical composition, plant genetic differences, antimicrobial and antifungal activity investigation of the essential oil of *Rosmarinus officinalis* L. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, 2004.
- APARECIDA, M. A., et al. Essential oils of *Cinnamomum zeylanicum*, *Cymbopogon nardus* and *Zingiber officinale*: composition, antioxidant and antibacterial activities. 2012
- ARKAN E, *et al.* Green Synthesis of Carbon Dots Derived from Walnut Oil and an Investigation of Their Cytotoxic and Apoptogenic Activities toward Cancer Cells. **Adv Pharm Bull.** v.8, p.149-155, 2018.
- BACON, K. *et al.* Atividade antibacteriana de frações de extrato de pimenta jalapeño (*Capsicum annum* var. *annuum*) contra patógenos selecionados de origem alimentar. **Ciência dos alimentos e nutrição**, v. 5, n. 3, p. 730-738, 2017.
- BAKER, Sheila N.; BAKER, Gary A. Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 38, p. 6726-6744, 2010.
- BAKKALI, F., et al. Biological effects of essential oils – A review. **Food and Chemical Toxicology**. 2008
- BAO L, Zhang ZL, Tian ZQ, et al. Afinação electroquímica de nanodots de carbono luminescentes: desde a preparação até mecanismo de luminescência. **Materiais avançados**. 2011
- BECKER, H. et al. *Organikum: Química Orgânica Experimental*. 1997.

BOYLE, W. Especiarias e óleos essenciais como conservantes Am Perfum Essent Oil Rev, v.66, p. 25-28, 1955.

BOZIN, B. et al. Antimicrobial and antioxidant properties of rosemary and sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L., Lamiaceae) essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington**, v. 55, n. 19, p.7879-7885. 2007

BURT, S. Óleos essenciais: suas propriedades antibacterianas e potenciais aplicações em alimentos - uma revisão **Int J Food Microbiol**. 2004

CASTRO, H. G. et al. Crescimento, teor e composição do óleo essencial de *Cymbopogon nardus* (L.). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 09, n. 04, p. 55-61, 2007.

CASTRO, H. G. et al. Divergência genética entre acessos de mentrasto avaliada por características botânico-agronômicas, moleculares e fitoquímicas. **Revista Ceres**, v. 51, n. 294, p. 227-241, 2004

CHEN, Daqin et al. Intense multi-state visible absorption and full-color luminescence of nitrogen-doped carbon quantum dots for blue-light-excitable solid-state-lighting. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 38, p. 9027-9035, 2016.

CHIZZOLA, R.; MICHITSCH, H.; FRANZ, C.. Propriedades antioxidantes das folhas de *Thymus vulgaris*: comparação de diferentes extratos e quimiotipos de óleos essenciais. **Revista de química agrícola e alimentar**, v. 56, n. 16, pág. 6897-6904, 2008.

CRISMAR Patacsil. Hydrophobicity and FTIR absorbance spectroscopy of Polydimethylsiloxane (PDMS) films treated with aqueous gold nanoparticles (AuNP) solution, **Materials Today: Proceedings**, 2023.

DONG X., et al. Carbon Dots as Potent Antimicrobial Agents. **Theranostics**, 2020.

DIDEHDAR, M. et al. "Eugenol: A novel therapeutic agent for the inhibition of *Candida* species infection." **Frontiers in pharmacology**, v. 13 872127, 2022.

DORMAN H. R. D., DEANS S. Agentes antimicrobianos de plantas: atividade antibacteriana de óleos voláteis de plantas. **J Appl Microbiol**, 88. 2000

DUARTE-ALMEIDA, J. M. et al. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema beta-caroteno/ácido linoleico e método de sequestro de radicais DPPH. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 446-452, abr./jun. 2006.

BOWLES, E. Joy. **Chemistry of aromatherapeutic oils**. Routledge, 2020.

EZATI, Parya; PRIYADARSHI, Ruchir; RHIM, Jong-Whan. Prospects of sustainable and renewable source-based carbon quantum dots for food packaging applications. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 33, p. e00494, 2022.

FANG, Fang et al. Breast cancer methylomes establish an epigenomic foundation for metastasis. **Science translational medicine**, v. 3, n. 75, p. 75ra25-75ra25, 2011.

FITZGERALD, D. J., STRATFORD M., NARBAD A., Analysis of the inhibition of food spoilage yeasts by vanillin **Int J Food Microbiol**, 86 (2003), pp. 113-122

GACHKAR, Latif et al. Características químicas e biológicas dos óleos essenciais de *Cuminum cyminum* e *Rosmarinus officinalis*. **Química dos alimentos**, v. 102, n. 3, pág. 898-904, 2007.

HAMDENI, Imtinene et al. Rosemary essential oil enhances culture establishment and inhibits contamination and enzymatic browning: Applications for in vitro propagation of *Aloe vera* L. **South African Journal of Botany**, v. 147, p. 1199-1205, 2022.

HAN, Y.; YU, M.; WANG, L. Physical and antimicrobial properties of sodium alginate/carboxymethyl cellulose films incorporated with cinnamon essential oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 35-42, 2018.

HOLÁ K, et al. O nitrogênio grafico desencadeia a fluorescência vermelha em pontos decarbono. **ACS Nano**. 2017

HU, Shengliang et al. Tunable photoluminescence across the entire visible spectrum from carbon dots excited by white light. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 10, p. 2970-2974, 2015.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991

JAYAPRAKASHA, G. K.; RAO, L. J.; SAKARIAH, Kunnumpurath K. Chemical composition of volatile oil from *Cinnamomum zeylanicum* buds. **Zeitschrift für Naturforschung C**, v. 57, n. 11-12, p. 990-993, 2002.

JIANG, Kai et al. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. **Angewandte chemie**, v. 127, n. 18, p. 5450-5453, 2015.

JIMBO, D. KIMURA, Y., TANIGUCHI, M. Efeito da aromaterapia em pacientes com doença de Alzheimer **Psicogeriatrics**, 2009

JU, Bo et al. Full-colour carbon dots: integration of multiple emission centres into single particles. **Nanoscale**, v. 9, n. 35, p. 13326-13333, 2017.

KAN, Y., et al. Effective and environmentally safe self-antimildew strategy to simultaneously improve the mildew and water resistances of soybean flour-based adhesives. **Journal of Cleaner Production**, v 392, 2023.

KOKETSU, M. et al. Óleos essenciais de cascas e folhas de canela (*Cinnamomum verum* Presl) cultivada no Paraná. **Food Science and Technology**, v. 17, p. 281-285, 1997.

KOH, K. J. et al. Tea tree oil reduces histamine-induced skin inflammation. **British Journal of Dermatology**, v. 147, n. 6, p. 1212-1217, 2002.

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 162 - 163, p. 162 - 163, 1985.

KULISIC, T. et al. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. **Food Chemistry**, Oxford, v. 85, n. 4, p. 633-640, May 2004.

LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. 2006.

LEE, Z. et al. Probing Energy and Electron Transfer Mechanisms in Fluorescence Quenching of Biomass Carbon Quantum Dots. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 27, p. 17478–17488, 2016.

LI HT, et al. Desenho de pontos quânticos de carbono fluorescente solúvel em água e fotocatalisador. **Angewandte Chemie International Edition**. 2010

LI Q.Q, et al. Pontos quânticos de grafeno coloidal dopado com nitrogênio e sua atividade eletrocatalítica dependente do tamanho para a reação de redução de oxigênio. **Journal of the American Chemical Society**, 2012

LI, Z., *et al.* Green synthesis of carbon quantum dots from corn stalk shell by hydrothermal approach in near-critical water and applications in detecting and bioimaging. **Microchemical Journal**, v 166, 2021.

LISHA, S. *et al.* Sustained-release film prepared by incorporation of cinnamon essential oil: Physicochemical properties and application in the preservation of mushroom (*Agaricus bisporus*), **Journal of Stored Products Research**, v 105, 2024.

LIU M. Optical Properties of Carbon Dots: A Review. **Nano architectonics**. 2020

LIU ML, et al. Biomarcador antrax: ratiometria fluorescente ultra-sensível do ácido dipicolínico através do uso de pontos de carbono terbium (III)-modificado. **Talanta**. 2019

LIU, S. et al. Amino-functionalized Green Fluorescent Carbon Dots as Surface Energy Transfer Biosensors for Hyaluronidase, **Nanoscale**, v. 15, p.6836-6842, 2015.

LIU ML, et al. Pontos de carbono: síntese, mecanismo de formação, origem da fluorescência e aplicações de sensoriamento. **Química Verde**. 2019.

Liu ZX, et al. Cu(I)-dotado de pontos quânticos de carbono com estruturas de borda em ziguezague para alta eficiência catálise das ciclovias azide-alkyne. **Química**

**Verde**,. 2017.

MACHADO, T. R. C. Síntese e caracterização de pontos quânticos de Carbono e produção de nanocompósitos poliméricos fotoluminescentes. Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2019.

MANN, C. M; COX, S. D; MARKHAM, J.L., A membrana externa de *Pseudomonas aeruginosa* NCTC 6749 contribui para sua tolerância ao óleo essencial de *Melaleuca alternifolia* (óleo da árvore do chá). **Cartas em Microbiologia Aplicada**, v. 30, n. 4, pág. 294-297, 2000.

MENDES, V. C.; BARROS, M. G.; AGUIAR, V. S. Botões florais do cravo-da-índia: extração e aplicação de seu óleo essencial como agente larvicida no combate à dengue. **Journal of Innovation and Science: research and application**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 12 p., 2021. Disponível em: <https://joins.emnuvens.com.br/joins/article/view/18>. Acesso em: 17 de março de 2024.

MIR, G. T., et al. Microwave-assisted synthesis of N-doped carbon quantum dots for detection of methyl orange in saffron. **Institute of Chemistry**, Slovak Academy of Sciences, 2023.

MIRANDA, C. A. S. F. Atividade antioxidante de óleos essenciais de folhas de diversas plantas / Cíntia Alvarenga Santos Fraga de Miranda. – Lavras: UFLA, 2010.

MOHAMED J. S., et al. Emerging pathways in environmentally friendly synthesis of carbon-based quantum dots for exploring antibacterial resistance. **Inorganic Chemistry Communications**, v 161, 2024.

MUELLER ML, Yan X, McGuire JA, et al. Estados triplos e relaxamento eletrônico em grafeno fotoexcitado quantum pontos. **Nano Letter**. 2010

NAMDARI, P., NEGAHDARI, B., e EATEMADI, A. Síntese, propriedades e aplicações biomédicas de pontos quânticos à base de carbono: Uma revisão atualizada. **Biomed. Farmacother**. v.87, 209 222. 2017

NERMEEN A., et al. Fast one-pot microwave-assisted green synthesis of highly fluorescent plant-inspired S, N-self-doped carbon quantum dots as a sensitive probe for the antiviral drug nitazoxanide and hemoglobin. **Analytica Chimica Acta**, v 1237, 2023.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

OLIVEIRA, A. C. de et al. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 689-702, 2009

OUSSALAH, M. et al. Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: *E. coli* O157: H7, *Salmonella typhimurium*,

*Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*. **Food control**, v. 18, n. 5, p. 414-420, 2007.

PANÁČEK, A., *et al.* Resistência bacteriana às nanopartículas de prata e como superá-la. **Nature Nanotech**, v.13, p.65–71, 2018.

PAN, D. *et al.* Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. **Advanced materials**, v. 22, n. 6, p. 734-738, 2010.

PAUL, S., *et al.* Yellow-emitting carbon dots for selective fluorescence imaging of lipid droplets in living cells. **Langmuir**, v. 38, n. 29, p. 8829-8836, 2022.

PAULI, A. Propriedades antimicrobianas dos constituintes do óleo essencial. **International Journal of Aromatherapy**, v. 11, n. 3, p. 126-133, 2001.

PEREIRA, V. *et al.* Atividade antibacteriana e efeitos sinérgicos entre resíduos foliares de *Eucalyptus globulus* (óleos e extratos essenciais) e antibióticos contra diversos isolados de infecções do trato respiratório (*Pseudomonas aeruginosa*). **Culturas e Produtos Industriais**, v. 52, p. 1-7, 2014.

PERRY, N.; PERRY, E.. Aromatherapy in the management of psychiatric disorders: clinical and neuropharmacological perspectives. **CNS drugs**, v. 20, p. 257-280, 2006.

PLAZAOLA, J. I. G. *et al.* Autofluorescence: Biological functions and technical applications, **Plant Science**, v. 236, p. 136-145, 2015.

KHADEMI-AZANDEHI, P.; MOGHADDAM, J., Green synthesis, characterization and physiological stability of gold nanoparticles from *Stachys lavandulifolia* Vahl extract. **Particuology**, v. 19, p. 22-26, 2015.

PREKODRAVAC, J. *et al.* Green and facile microwave assisted synthesis of (metal-free) N-doped carbon quantum dots for catalytic applications. **Ceramics International**, v 45, Issue 14, 2019. Pages 17006-17013.

QI, Bao-Ping *et al.* An efficient edge-functionalization method to tune the photoluminescence of graphene quantum dots. **Nanoscale**, v. 7, n. 14, p. 5969-5973, 2015.

QI, H. *et al.* Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe<sup>3+</sup> ions and tetracyclines. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 332–341, 2019.

RADOMISKI, F. A. D. Fotoluminescência de Óleos Essenciais: um estudo sobre seus mecanismos e potenciais aplicações. Dissertação. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

RAMAGE, G. et al. Fungal biofilm resistance. **International journal of microbiology**, v. 2012, 2012.

RAMEZANI Z., QORBANPOUR M., RAHBAR N., Green synthesis of carbon quantum dots using quince fruit (*Cydonia oblonga*) powder as carbon precursor: Application in cell imaging and As<sup>3+</sup> determination. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v 549, p 58-66, 2018.

RAUT, J. S.; KARUPPAYIL, S. M., Bioprospecting of plant essential oils for medicinal uses. **Environment and sustainable development**, p. 59-76, 2014.

REHMAN, R. et al. Biosynthesis of essential oils in aromatic plants: A review. **Food Reviews International**, v. 32, n. 2, p. 117–160, 2 abr. 2016.

RIMAL, V.; SHISHODIA, S.; SRIVASTAVA, P. K. Novel synthesis of high-thermal stability carbon dots and nanocomposites from oleic acid as an organic substrate. **Applied Nanoscience**, v. 10, n. 2, p. 455-464, 2020.

RITTER K.A, LYDING J.W. A influência da estrutura da borda nas propriedades eletrônicas dos pontos quânticos do grafeno e nanoribões. **Materiais da Natureza**. 2009

RODRIGUES, D. W.; OLIVEIRA, J. A. S. Óleos essenciais de piper l. (*piperaceae*) e sua aplicação biotecnológica na agricultura: uma revisão da literatura. **Arquivos do Mudi**, v. 25, n. 2, p. 100-110, 13 ago. 2021. Disponível em: <<https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ArqMudi/article/view/60107/751375152539>>. Acesso em: 17 de março de 2024.

RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 7, p. 583-592, 2006.

SANA, S. S. et al. Recent advances in essential oils-based metal nanoparticles: A review on recent developments and biopharmaceutical applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 333, p. 115951, 2021.

SARKAR, S. et al. Graphitic nitrogen doping in carbon dots causes red-shifted absorption. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 2, p. 1303-1308, 2016.

SCHNITZLER, P.; KOCH, C.; REICHLING, J., Susceptibility of drug-resistant clinical herpes simplex virus type 1 strains to essential oils of ginger, thyme, hyssop, and sandalwood. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 51, n. 5, p. 1859-1862, 2007.

SHEHABELDINE, Amr M. et al. Antimicrobial, antibiofilm, and anticancer activities of *syzygium aromaticum* essential oil nanoemulsion. **Molecules**, v. 28, n. 15, p. 5812, 2023.

SHEN, J. et al. Facile preparation and upconversion luminescence of graphene quantum dots. **Chemical communications**, v. 47, n. 9, p. 2580-2582, 2011.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: do produto natural ao medicamento**. Artmed Editora, 2016.

SINGH, H., et al. One-pot hydrothermal synthesis and characterization of carbon quantum dots (CQDs). **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 1891-1894, 2020.

SANA, S. S., et al. Recent advances in essential oils-based metal nanoparticles: A review on recent developments and biopharmaceutical applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 333, p. 115951, 2021.

SKOOG, H. & C. **Principles of Instrumental Analysis (6ed) - Skoog, Holler & Crouch**, 2007.

SOUSA, C. M. de M. et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SUN, Y.-P. et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **J. Am. Chem. Soc**, v. 128, n. 24, p. 7756-7757, 2006.

T.S. Pereira, J.R. de Santanna, E.L. Silva, A.L. Pinheiro, M.A. de Castro-Prado In vitro genotoxicity of Melaleuca alternifolia essential oil in human **lymphocytes J Ethno pharmacol**, v.151, p. 852-857, 2014.

TAO, T. et al. Erasable memory properties of spectral selectivity modulated by temperature and bias in an individual CdS nanobelt-based photodetector. **Nanoscale Horizons**. The Royal Society of Chemistry, v. 4, 2019.

TAJKARIMI, M.M, IBRAHIM S.A , CLIVER D.O. Compostos antimicrobianos de ervas e especiarias em alimentos. **Food Control** , v.21 , p .1199-1218, 2010.

VILLASANTE, C.O et al. Fluorescent in vivo imaging of reactive oxygen species and redox potential in plants, **Free Radical Biology and Medicine**, v.122, p. 202-220, 2018.

WANG, Yu et al. Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel. **The journal of physical chemistry letters**, v. 5, n. 8, p. 1412-1420, 2014.

WEN L., et al. Preparation of nitrogen-doped carbon dots with a high fluorescence quantum yield for the highly sensitive detection of Cu<sup>2+</sup> ions, drawing anti-counterfeit patterns and imaging live cells. **New Carbon Materials** v. 34, 2019.

WEN X., et al. Green synthesis of carbon nanodots from cotton for multicolor imaging, patterning, and sensing. **Sensors Actuators B Chemical**. v. 221, p.769–776, 2015.

XIAO D., et al. Microwave assisted one-step green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles from ionic liquids and their application as novel fluorescence probe for quercetin determination. **Journal of Luminescence**, v 140, Pages 120-125, 2013.

XIA J, CHEN S, ZOU G.Y, et al. Síntese de pontos de polímero de carbono vermelho emissivo altamente estável por polimerização modulada: do mecanismo à aplicação em imagem de pH intracelular. **Nanoescala**, 2018.

XIAO, D. et al. Microwave-assisted one-step green synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nitride dots from chitosan. **Luminescence**, v. 28, n. 4, p. 612–615, 2013.

XIAOLI, H. et al. Antibacterial activity of positively charged carbon quantum dots without detectable resistance for wound healing with mixed bacterial infection. **Materials Science and Engineering: C**, v 123, 2021.

XU, H. et al. Green synthesis of fluorescent carbon dots for selective detection of tartrazine in food samples. **J. Agric. Food Chem.** 63, 6707-6714, 2015.

XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **J Am Chem Soc**, v. 126, n. 40, p. 12736-7, 2004.

WEN, P., et al. Fabrication of electrospun polylactic acid nanofilm incorporating cinnamon essential oil/bcyclodextrin inclusion complex for antimicrobial packaging. **Food Chemistry**, v. 196, p. 996-1004, 2016.

YAN X, et al. Ajustagem independente do intervalo da banda e do potencial redox dos pontos quânticos do grafeno. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 2011.

YAN X, Li B.S, Li L. S. Pontos quânticos coloidais de grafeno com estruturas bem definidas. **Relatos de Pesquisa Química**, 2013.

YANG, G. *et al.* Acidophilic S-doped carbon quantum dots derived from cellulose fibers and their fluorescence sensing performance for metal ions in an extremely strong acid environment. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 33, p. 12841–12849, 2016.

YAO G., CAO F., LI Y. Solid phase synthesis of nitrogen and phosphor co-doped carbon quantum dots for sensing Fe<sup>3+</sup> and the enhanced photocatalytic degradation of dyes, **Sensors Actuators B Chemical**, 2018.

YOFFE A. D. Pontos quânticos semicondutores e sistemas relacionados: Eletrônicos, ópticos, luminescência e propriedades relacionadas de sistemas de baixa dimensão, **Advances in Physics**, 2001.

YUAN, F., et al. Pontos de carbono brilhantes: síntese e aplicações biomédicas e optoeletrônicas. **Nano Hoje** v.11, p.565-586, 2016.

ZHANG Y. J., et al. Multicolor pontos de carbono dopados com nitrogênio: fotoluminescência sintonizável e díodos emissores de luz à base de vidro

fluorescente sanduíche. **Nanoescala**, 2017.

ZHOU, L. J., et al. Chai One-step synthesis ofsi-doped carbon dots with antibacterial activities. **Russian Journal of General Chemistry**, 2022, v.92 p. 2363-2369, 2022.

ZHU J. Y, BAI X., BAI J. L, et al. Emissão de pontos de carbono sintonizáveis por cor ajustando o solvente para dispositivos emissores de luz. **Nanotecnologia**, 2018

ZHU S. J, SONG Y. B, ZHAO X. H, et al. O mecanismo de fotoluminescência em pontos de carbono (pontos quânticos de grafeno, nanotubos de carbono, e pontos de polímero): estado actual e perspectiva futura. **Pesquisa Nano**, 2015.