



VIVIANI SALOMÃO TEIXEIRA SIQUEIRA

**PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO INCORPORADOS
À MANTAS NANOFIBROSAS POLIMÉRICAS**

**LAVRAS – MG
2025**

VIVIANI SALOMÃO TEIXEIRA SIQUEIRA

**PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO INCORPORADOS
À MANTAS NANOFIBROSAS POLIMÉRICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. DSc. Júlio César Ugucioni
Orientador

Prof. DSc. Alexandre Alberto Chaves Cotta
Coorientador

**LAVRAS – MG
2025**

**Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração
de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Salomão Teixeira Siqueira, Viviani.

Pontos quânticos de carbono incorporados à mantas nanofibrosas poliméricas /
Viviani Salomão Teixeira Siqueira. - 2025.
74 p. : il.

Orientador: Júlio César Ugucioni

Coorientador: Alexandre Alberto Chaves Cotta

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal de Lavras, 2025.
Bibliografia.

1. Poliestireno. 2. Pontos Quânticos. 3. Fiação a sopro (SBS). 4. Polímeros. 5.
Nanofibras. I. Ugucioni, Júlio César. II. Chaves Cotta, Alexandre Alberto. III.
Universidade Federal de Lavras. IV. Título.

VIVIANI SALOMÃO TEIXEIRA SIQUEIRA

**PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO INCORPORADOS
À MANTAS NANOFIBROSAS POLIMÉRICAS**


**CARBON QUANTUM DOTS INCORPORATED INTO
POLYMERIC NANOFIBROUS MATS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física, para a obtenção do título de Mestre.

Defesa em 28 de Maio de 2025.

Prof. DSc. Jonas Henrique Osório UFLA

Profa. DSc. Ana Luiza Costa Silva JMU

Documento assinado digitalmente
 **JULIO CESAR UGUCIONI**
Data: 10/09/2025 13:25:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. DSc. Júlio César Ugucioni
Orientador

Prof. DSc. Alexandre Alberto Chaves Cotta
Co-Orientador

**LAVRAS – MG
2025**

*Ao meu marido, pelo companheirismo,
paciência e apoio inabalável em cada
etapa desta jornada.*

*Aos meus filhos, razão da minha força e
inspiração diária, por compreenderem
minha ausência e por encherem meus
dias de amor.*

*Aos meus pais, por me ensinarem o valor
do estudo e por sempre acreditarem
em mim.*

*E a todos que, direta ou indiretamente,
contribuíram para a realização deste sonho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho com sabedoria e me sustentar em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Júlio César Ugucioni, por compartilhar comigo seu conhecimento e inspiração, por sua dedicação, orientação criteriosa e incentivo constante, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Alexandre Alberto Chaves Cotta, pelo apoio técnico, sugestões valiosas e comprometimento com minha formação.

Aos professores Prof. Dr. Flávio Augusto de Melo Marques, Prof. Dr. Jonas Henrique Osório e Prof.^a Dr.^a Silésia De Fátima Curcino Da Silva, pelas contribuições criteriosas, sugestões valiosas e atenção dedicada à melhoria desta dissertação.

À FAPEMIG, pela concessão do financiamento, sem o qual este trabalho não teria sido viável. O apoio da instituição reafirma o valor da ciência e da pesquisa no desenvolvimento da sociedade.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela oportunidade de cursar este mestrado e pela infraestrutura acadêmica e científica oferecida ao longo de toda a formação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFI), pela excelência do ensino, pelas disciplinas que contribuíram consideravelmente para a consolidação dos conhecimentos nesta área e pelo apoio institucional.

À Helena Maria de Andrade e ao Fábio Pereira Carriço, por sua acolhida calorosa e constante gentileza, sempre me recebendo com um sorriso no rosto, e aos amigos que fiz ao longo dessa jornada, pela leveza, acolhimento e companheirismo nos momentos mais desafiadores.

A ciência não reconhece gênero, apenas paixão.
(Autor desconhecido)

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e caracterização de mantas nanofibras poliméricas de poliestireno nas versões cristal (*Polystyrene* - PS) e expandido (*Expanded Polystyrene* - EPS), funcionalizadas com pontos quânticos de carbono (*Carbon Quantum Dots* – CQDs) para possível aplicação em sensores. Os CQDs foram sintetizados a partir de ácido cítrico por carbonização térmica. Nessa técnica, carboniza-se o ácido cítrico e verte-se sobre os solventes ou misturas desses solventes. Foram utilizados etanol e duas misturas etanol-clorofórmio (50% v/v e 5% v/v). Os CQDs foram avaliados segundo a absorção e emissão óptica. Observou-se um deslocamento na absorção das amostras produzidas com 50% v/v etanol-clorofórmio. Quanto a emissão, não foi observado diferença no comprimento de onda. Esse deslocamento na absorção refletiu em valores menores de deslocamento-Stokes. As fibras com pontos quânticos foram obtidas usando a técnica de *Solution Blow Spinning* (SBS), o que resultou em mantas fibrosas com diâmetro médio (XC) variando entre 1.75 μm e 1.44 μm . Quanto aos resultados de Raman, as fibras apresentam características típicas do PS e EPS, conduzindo a ideia que a técnica não influenciou na estrutura química dos polímeros usados. As micrografias mostraram fibras com orientações variadas e morfologia superficial com presença de porosidade e rugosidade, o que pode sugerir aplicação como sensores. A presença dos CQDs provocou uma redução no valor de XC e na dispersão dos valores (*Full Width at Half Maximum* - FWHM), sugerindo maior uniformidade dimensional das fibras. Foram feitos também microscopias de fluorescência observando a presença dos CQDs. A análise de impedância indicou que as mantas nanofibras possuem comportamento majoritariamente capacitivo, com variações dielétricas entre PS e EPS. No PS, a adição de CQDs aumentou a constante dielétrica real (ϵ'), especialmente na amostra PS-2. No caso do EPS, apesar do material puro ter apresentado maior capacitância, os CQDs alteraram os mecanismos de polarização e relaxação dielétrica, com destaque para a amostra EPS-2 em altas frequências. Além disso, o uso de EPS reciclado como matriz polimérica contribui para a sustentabilidade do projeto, ao promover o reaproveitamento e valorizar resíduos de baixo custo. Dessa forma, os nanocompósitos obtidos se mostram promissores para aplicação em sensores capacitivos, reunindo bom desempenho dielétrico, propriedades fluorescentes e apelo ambiental.

Palavras-chave: Fiação a sopro (SBS); Polímeros; Poliestireno; Nanotecnologia; Nanofibras.

ABSTRACT

This work presents the development and characterization of polymeric nanofibrous mats made of polystyrene in its crystal (PS) and expanded (EPS) forms, functionalized with carbon quantum dots (CQDs) for potential application in sensors. The CQDs were synthesized from citric acid through thermal carbonization. In this method, citric acid is carbonized and poured into solvents or solvent mixtures. Ethanol and two ethanol–chloroform mixtures (50% v/v and 5% v/v) were used. The CQDs were evaluated based on their optical absorption and emission properties. A shift in the absorption of the samples produced with the 50% v/v ethanol–chloroform mixture was observed. As for the emission, no difference in the wavelength was noted. This absorption shift resulted in lower Stokes shift values. The fibers containing carbon quantum dots were produced using the Solution Blow Spinning (SBS) technique, resulting in fibrous mats with average diameters (XC) ranging from 1.75 to 1.44 μm . Regarding the Raman spectroscopy results, the fibers exhibited typical characteristics of PS and EPS, suggesting that the technique did not affect the chemical structure of the polymers used. Micrographs showed fibers with varied orientations and surface morphology featuring porosity and roughness, which may indicate potential application in sensors. The presence of CQDs led to a reduction in the (XC) values and in the dispersion of diameters (FWHM), suggesting greater dimensional uniformity of the fibers. Fluorescence microscopy confirmed the presence of CQDs. Impedance analysis showed that the nanofibrous mats exhibit predominantly capacitive behavior, with dielectric differences between PS and EPS. In PS, the addition of CQDs increased the real dielectric constant (ϵ'), especially in sample PS-2. In EPS, although the pure material presented higher capacitance, the CQDs modified the mechanisms of interfacial polarization and dielectric relaxation, with sample EPS-2 standing out at high frequencies. Additionally, the use of recycled EPS as a polymer matrix reinforces the project's sustainability approach by promoting reuse and adding value to low-cost waste materials. Thus, the nanocomposites developed in this study show promise for application in capacitive sensors, combining favorable dielectric performance, fluorescence properties, and environmental relevance.

Keywords: Blow Spinning (SBS); Polymers; Polystyrene; Nanotechnology; Nanofibers.

INDICADORES DE IMPACTOS

A dissertação intitulada PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO INCORPORADOS À MANTAS NANOFIBROSAS POLIMÉRICAS, desenvolvida no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Lavras (UFLA), apresenta contribuições significativas com forte potencial de impacto tecnológico, ambiental e educacional, em consonância com diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU). A pesquisa consistiu na produção e caracterização de mantas nanofibras de poliestireno, nas versões cristal (PS) e expandido (EPS), funcionalizadas com pontos quânticos de carbono (CQDs) obtidos por carbonização térmica do ácido cítrico — um precursor sustentável e amplamente disponível. Embora não tenha envolvido ações extensionistas diretas, o trabalho apresenta elevada relevância social e ambiental ao propor uma alternativa sustentável para o reaproveitamento de resíduos plásticos de difícil reciclagem, como o EPS, promovendo a valorização de resíduos sólidos urbanos e a redução do impacto ambiental associado ao descarte inadequado de materiais poliméricos. O principal ODS contemplado é o ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura, pois a dissertação fomenta o avanço da nanotecnologia por meio do desenvolvimento de compósitos funcionais baseados em materiais alternativos e de baixo custo. A técnica utilizada para a produção das fibras, a fiação a sopro (SBS), é de fácil implementação e menor custo em comparação à eletrofiação tradicional, o que amplia as possibilidades de aplicação em contextos industriais, laboratoriais e educacionais, contribuindo para soluções tecnológicas inovadoras e acessíveis. Também se destaca a aderência ao ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis, visto que o trabalho promove o reaproveitamento de resíduos poliméricos e a utilização de rotas sintéticas sustentáveis alinhadas aos princípios da química verde. O uso de ácido cítrico como fonte de carbono para os CQDs, aliado à reutilização de EPS descartado, representa uma abordagem eficaz para transformar resíduos de baixo valor em materiais de alto desempenho, reduzindo o consumo de recursos virgens e os impactos ambientais da cadeia produtiva do plástico. De forma indireta, a pesquisa contribui para o ODS 13 – Ação contra a Mudança Global do Clima, ao oferecer alternativas para a redução da geração de resíduos plásticos e para a mitigação das emissões associadas à produção de novos materiais. A proposta de reaproveitamento de EPS pode colaborar com a diminuição do

volume de resíduos destinados a aterros sanitários ou dispersos no ambiente natural, contribuindo para a proteção dos ecossistemas. Além disso, ao ser desenvolvida em uma instituição pública de ensino superior e apoiar a formação técnica e científica de pós-graduandos, a dissertação reforça o ODS 4 – Educação de Qualidade. Os resultados obtidos possuem potencial para serem aplicados em práticas didáticas, experimentos laboratoriais e na formação de novos pesquisadores em áreas como ciência dos materiais, nanotecnologia e sustentabilidade. Por fim, os nanocompósitos desenvolvidos demonstraram propriedades estruturais, ópticas e elétricas promissoras, com destaque para a estabilidade dielétrica e a viabilidade de aplicação em sensores optoeletrônicos de baixo custo. Essa característica pode futuramente favorecer o ODS 11 – Cidades e Comunidades Sustentáveis, ao possibilitar o desenvolvimento de tecnologias acessíveis para monitoramento ambiental em áreas urbanas e em comunidades com recursos limitados.

IMPACT INDICATORS

The dissertation entitled “Carbon Quantum Dots Incorporated into Polymeric Nanofibrous Mats”, developed within the Graduate Program in Physics at the Federal University of Lavras (UFLA), presents significant contributions with strong potential for technological, environmental, and educational impact, aligned with several Sustainable Development Goals (SDGs) established by the United Nations (UN). The research involved the production and characterization of nanofibrous mats of polystyrene in both its crystal (PS) and expanded (EPS) forms, functionalized with carbon quantum dots (CQDs) synthesized via thermal carbonization of citric acid — a sustainable and widely available precursor. Although the project did not involve direct outreach actions, it demonstrates high social and environmental relevance by proposing a sustainable alternative for the reuse of hard-to-recycle plastic waste such as EPS, thereby promoting the valorization of urban solid waste and reducing the environmental impact associated with the improper disposal of polymeric materials. The main SDG addressed is SDG 9 – Industry, Innovation, and Infrastructure, as the dissertation advances nanotechnology through the development of functional composites based on alternative and low-cost materials. The fiber production method used — Solution Blow Spinning (SBS) — is simpler and more cost-effective than traditional electrospinning, which expands the potential for its application in industrial, laboratory, and educational contexts, contributing to innovative and accessible technological solutions. The dissertation also aligns with SDG 12 – Responsible Consumption and Production, as it promotes the reuse of polymeric waste and the adoption of sustainable synthetic routes consistent with the principles of green chemistry. The use of citric acid as a carbon source for CQDs, combined with the reuse of discarded EPS, represents an effective approach to transform low-value waste into high-performance materials, thereby reducing the consumption of virgin resources and the environmental impacts of the plastic production chain. Indirectly, the research contributes to SDG 13 – Climate Action by offering alternatives to reduce plastic waste generation and mitigate emissions associated with the production of new materials. The proposed reuse of EPS can help reduce the volume of waste sent to landfills or dispersed into natural environments, thereby contributing to ecosystem protection. Additionally, by being conducted within a public higher education institution and supporting the technical and scientific

training of graduate students, the dissertation reinforces SDG 4 – Quality Education. The results have potential for application in teaching practices, laboratory experiments, and the training of new researchers in areas such as materials science, nanotechnology, and sustainability. Finally, the developed nanocomposites exhibited promising structural, optical, and electrical properties, especially in terms of dielectric stability and feasibility for use in low-cost optoelectronic sensors. This feature may ultimately support SDG 11 – Sustainable Cities and Communities, by enabling the development of accessible technologies for environmental monitoring in urban areas and underserved communities.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Comparação entre as fórmulas estruturais do monômero de estireno e do poli-estireno	23
Figura 2.2 – Perfil 2023: anuário publicado pela ABIPLAST	26
Figura 2.3 – Representação do aumento da razão área de superfície/volume do cubo	28
Figura 2.4 – Fórmula estrutural do ácido cítrico antes da carbonização	35
Figura 2.5 – Espectro de absorção e de emissão	37
Figura 2.6 – Típica progressão de níveis de energia eletrônicos	38
Figura 3.1 – Processo de produção de CQDs	42
Figura 3.2 – Esquema do sistema de fiação a sopro (<i>Solution Blowing Spinning-SBS</i>)	43
Figura 3.3 – Montagem dos setup para espectroscopia de emissão	45
Figura 4.1 – Espectros de absorção (a) e emissão (b) dos CQDs de ácido cítrico.	48
Figura 4.2 – Espectro de absorção e emissão das amostras de CQDs	50
Figura 4.3 – Espectro Raman das amostras de CQDs	53
Figura 4.4 – Mantas nanofibras de PS com e sem CQDs	54
Figura 4.5 – Mantas nanofibras de EPS com e sem CQDs	55
Figura 4.6 – Análise do diâmetro dos fios	56
Figura 4.7 – Morfologia dos fios	58
Figura 4.8 – Microscopia de fluorescência (EPS-3)	59
Figura 4.9 – Capacitância: a) PS e b) EPS	60
Figura 4.10 – Constante dielétrica do PS e do EPS	62
Figura 4.11 – Comportamento típico da constante dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Valores médios estimados da constante dielétrica real (ϵ'), imaginária (ϵ'') e da capacitância ($ C $) para as amostras de PS e EPS	63
--	----

LISTA DE TABELAS

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 – Comparação entre EPS e PS	25
Quadro 2.2 – Comparação entre eletrofiação e SBS	30
Quadro 2.3 – Comparação entre os métodos <i>Top-Down</i> e <i>Bottom-Up</i> para síntese de CQDs .	34
Quadro 2.4 – Transições eletrônicas e faixas de absorção	39
Quadro 3.1 – Materiais utilizados	41
Quadro 3.2 – Amostras	44
Quadro 4.1 – Amostras	52
Quadro 4.2 – Determinação dos grupos químicos por espectroscopia Raman do poliestireno.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno (<i>Acrylonitrile-butadiene-styrene</i>)
AC	Ácido cítrico
ACEPE	Associação Industrial do Poliestireno Expandido
CQDs	Pontos quânticos de carbono (<i>Carbon Quantum Dots</i>)
DMF	Dimetilformamida
EPS	Poliestireno expandido (<i>Expanded Polystyrene</i>)
FETs	Transistores de efeito de campo (<i>Field-effect transistors</i>)
FWHM	Largura total à meia altura (<i>Full width at half maximum</i>)
HIPS	Poliestireno de alto impacto (<i>High impact polystyrene</i>)
HR	Alta resolução (<i>High resolution</i>)
LaMOF	Laboratório Multiusuário de Óptica e Fotônica
LASERs	Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação (<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>)
LEDs	Diodos Emissores de Luz (<i>Light-Emitting Diodes</i>)
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NCs	Nanocristais semicondutores
Nd-YAG	Neodímio: ítrio alumínio granada (<i>Neodymium-doped yttrium aluminum garnet</i>)

NIR	Infravermelho próximo (<i>Near-infrared</i>)
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PLA	Ácido polilático (<i>polylactic acid</i>)
PMMA	Polimetilmetacrilato (<i>Polymethyl methacrylate</i>)
PS	Poliestireno(<i>Polystyrene</i>)
PVA	Polivinil álcool (<i>polyvinyl acetate</i>)
SAN	Estireno-acrilonitrila (<i>Styrene-acrylonitrile</i>)
SBS	Fiação a sopro em solução (<i>Solution blow spinning</i>)
sPS	Poliestireno sindiotático (<i>Syndiotactic polystyrene</i>)
STEM-FEG	Microscópio eletrônico de transmissão com emissão de campo (<i>Scanning transmission electron microscope – field emission gun</i>)
UV-Vis	Ultravioleta-visível (espectroscopia na região ultravioleta-visível)
XC	Diâmetro médio das fibras (<i>Cross-section</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1	Polímeros	21
2.2	Poliestireno	22
2.3	Mantas nanofibras de poliestireno	27
2.4	Pontos quânticos de carbono - CQDs	30
2.4.1	Mecanismos de Emissão Óptica em CQDs	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Materiais	41
3.1.1	Obtenção dos pontos quânticos de carbono	41
3.1.2	Obtenção mantas nanofibras poliméricas utilizando fiação a sopro (SBS)	42
3.2	Técnicas de caracterização	44
3.3	Espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão	44
3.3.1	Espectroscopia Raman	45
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV	46
3.3.3	Microscopia de fluorescência	47
3.3.4	Impedância	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Caracterização óptica dos CQDs	48
4.2	Espectro Raman	51
4.3	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	54
4.4	Microscopia de fluorescência	59
4.5	Análise de impedância e propriedades elétricas das mantas nanofibras	60
5	CONCLUSÃO	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por materiais avançados com propriedades multifuncionais tem estimulado o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos que associam características estruturais, ópticas e elétricas inovadoras. Dentre os materiais poliméricos, o poliestireno (PS) destaca-se por sua ampla disponibilidade, facilidade de processamento, baixo custo e diversidade de aplicações industriais. A versão comercial desse polímero é conhecida como Poliestireno Expandido (EPS, do inglês *Expanded Polystyrene*). Entretanto, o descarte inadequado desses materiais tem gerado preocupações ambientais relevantes, sobretudo em razão da sua baixa biodegradabilidade e alto volume específico, dificultando as práticas convencionais de reciclagem. A relevância desse estudo reside na inovação tecnológica proporcionada pelos nanomateriais, com aplicações em monitoramento ambiental e biomédico.

Com o avanço da nanotecnologia, novas abordagens têm sido propostas para agregar valor aos resíduos desse polímero, transformando-os em produtos de maior interesse tecnológico. Uma dessas abordagens envolve a produção de mantas nanofiadadas por técnicas como a fiação a sopro (*Solution Blow Spinning – SBS*), os quais podem ser funcionalizados com nanomateriais para a obtenção de compósitos com propriedades ajustáveis para aplicações em sensores, dispositivos optoeletrônicos, materiais dielétricos e sistemas de liberação controlada.

Nesse contexto, os pontos quânticos de carbono (*Carbon Quantum Dots – CQDs*) têm se consolidado como nanomateriais altamente promissores. Obtidos por rotas sintéticas simples, sustentáveis e economicamente viável, os CQDs apresentam excelente fotoluminescência, alta estabilidade química, baixa toxicidade e grande potencial de funcionalização. Sua aplicação como fase funcional em matrizes poliméricas tem se mostrado eficaz na modulação de propriedades ópticas, estruturais e elétricas dos compósitos, o que amplia consideravelmente sua aplicabilidade.

Os CQDs têm sido amplamente estudados por sua capacidade de emitir luz com alto rendimento quântico, modulável por meio da variação do precursor e do solvente utilizado na síntese. Trabalhos científicos como os de Das, Bandyopadhyay e Pramanik (2018) destacam rotas sustentáveis para a produção de CQDs, incluindo a carbonização de compostos naturais como o ácido cítrico, reforçando seu potencial de uso em aplicações ambientais e biomédicas. Machado et al.

(2015) por sua vez, discutem a aplicabilidade dos CQDs em diferentes contextos tecnológicos, com destaque para sua incorporação em matrizes poliméricas, onde atuam como agentes funcionais para emissão de luz, detecção molecular e modulação de propriedades elétricas e térmicas.

Um número crescente de estudos envolvendo a incorporação de CQDs em diferentes polímeros. Molaei (2019) sintetiza o papel dos CQDs em plataformas poliméricas para sensores ópticos e dispositivos bioanalíticos, apontando que a dispersão homogênea dos CQDs na matriz polimérica é crítica para a performance funcional. Ele observa que polímeros como PMMA, PVA e até PLA têm sido mais explorados do que o PS, destacando uma lacuna na literatura quanto à utilização sistemática do poliestireno como hospedeiro para CDQ. Miao et al. (2018) ampliam a discussão ao mostrar que a funcionalização superficial dos CQDs pode ser projetada para interagir com diferentes tipos de polímeros, influenciando diretamente as propriedades ópticas dos compósitos resultantes. Isso revela um campo fértil para engenharia de interfaces e estruturação molecular com aplicações dirigidas a LEDs, painéis solares e biomarcadores. Contudo, investigações que explorem especificamente a associação entre CQDs e poliestireno, principalmente sob a forma de mantas nanofiadadas produzidas por SBS, ainda são escassas, revelando uma lacuna científica importante a ser preenchida. Ainda mais rara é a abordagem que relaciona a influência dos solventes utilizados na síntese dos CQDs (como etanol, clorofórmio e suas misturas) sobre as propriedades finais dos nanocompósitos obtidos com PS e EPS.

Diante disso, o presente trabalho propõe a síntese de pontos quânticos de carbono a partir do ácido cítrico, utilizando diferentes solventes como meio dispersante, e a incorporação desses nanomateriais em mantas nanofiadadas de PS e EPS produzidas via fiação a sopro. O objetivo é investigar o efeito da incorporação de pontos quânticos de carbono, sintetizados a partir de ácido cítrico em diferentes solventes, nas propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e elétricas de mantas nanofiadadas de poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS) produzidas por fiação a sopro. Espera-se, com isso, contribuir para o avanço da ciência de materiais, oferecendo subsídios técnicos e científicos para a valorização de resíduos poliméricos e o desenvolvimento de compósitos multifuncionais para aplicações em sensores e dispositivos eletrônicos de baixo custo.

Para alcançar essa meta, foram definidos os seguintes objetivos específicos: a) realizar a síntese de pontos quânticos de carbono (CQDs) utilizando o método de carbonização e o ácido

cítrico como precursor e diferentes solventes como meio dispersante (etanol, clorofórmio e solução mista); b) caracterizar as propriedades ópticas dos CQDs e dos nanocompósitos obtidos, por meio de espectros de absorção, emissão e deslocamento de Stokes; c) produzir mantas nanofiadas de PS e EPS com e sem CQDs, utilizando a técnica de fiação a sopro; d) realizar análise das propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas desses nanocompósitos; e) avaliar a morfologia e estrutura dos mantas nanofiadas através de técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia Raman; f) analisar as propriedades elétricas e capacitivas dos nanocompósitos, com enfoque na estabilidade dielétrica em diferentes faixas de frequência, g) comparar o desempenho dos materiais obtidos com vistas à sua aplicabilidade como dielétricos ou sensores ópticos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros

Muitas palavras que utilizamos no cotidiano têm origem grega, como *mono* (único), *poli* (muitos) e *meros* (unidades de repetição). A palavra polímeros é utilizada para classificar moléculas orgânicas formadas por muitas unidades de repetição. O elemento base para a produção do polímero é o monômero. Portanto, um polímero é uma macromolécula constituída por dezenas de milhares de monômeros (pequenos e simples) ligados por ligações covalentes (Canevaloro Jr., 2002). À medida que se tornam muito grandes, com um número de átomos encadeados superior a uma centena e, podendo alcançar valores ilimitados, as moléculas ganham características próprias, gerais, e são chamadas de macromolécula. Todos os polímeros são macromoléculas, entretanto, nem toda macromolécula é um polímero (Mano; Mendes, 1999).

A palavra “polímero” foi introduzida por Jöns Jacob Berzelius na década de 1830 para descrever moléculas compostas por grupos atômicos organizados de maneira repetitiva. No entanto, produtos naturais que contêm polímeros em sua composição, como materiais resinosos e graxas extraídas, já eram utilizados pelas antigas civilizações egípcia e romana para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames. Outros materiais que também contêm polímeros em sua composição, como cera de abelha, piche, breu, âmbar e goma arábica, também eram conhecidos pelos antigos egípcios e gregos, que os utilizavam combinados a certos minerais coloridos para preparar revestimentos com finalidades arquitetônicas. No século XVI, com a vinda dos espanhóis e portugueses para América, eles tiveram o primeiro contato com o produto extraído de uma árvore *Havea Brasilems*. Este produto era um extrato feito da coagulação e secagem do látex, apresentava alta elasticidade e flexibilidade. Até o final da Primeira Guerra Mundial, as descobertas na área dos polímeros ocorreram, em sua maioria, por acaso e com base em regras empíricas (Canevaloro Jr., 2002).

Os polímeros podem ser classificados de diversas formas, dependendo dos critérios adotados, como por exemplo sua origem, comportamento mecânico e fusibilidade. De acordo com sua origem, os polímeros podem ser sintéticos ou naturais. Os polímeros naturais serviram de padrões para os pesquisadores se basearem na busca dos polímeros sintéticos (Canevaloro Jr., 2002; Mano;

Mendes, 1999). Quanto ao comportamento mecânico, os polímeros dividem-se em plásticos, borrachas e fibras. Plástico é um material macromolecular sólido em seu produto final. Para Canevaloro Jr. (2002, p.25), “a borracha é um polímero que, à temperatura ambiente, pode ser deformado repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado o esforço, deve voltar rapidamente ao tamanho original”. Quanto sua fusibilidade (facilidade de derretimento) ou solubilidade, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termofixos (ou termorrígidos). Os termoplásticos fundem-se em altas temperaturas, tornando-se maleáveis e podendo ser remoldados. Ao se resfriarem, voltam a ser rígidos com formas definidas conforme o novo molde utilizado (Natarelli et al., 2022). Os termofixos, por sua vez, quando submetidos ao aquecimento, não se fundem, mas sofrem degradação. Essa característica torna sua reciclagem mais difícil, já que não podem ser remoldados, embora possam ser reutilizados por incorporação em outros materiais (Natarelli et al., 2022).

2.2 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um polímero sintético formado por monômeros do estireno (Figura 2.1), que é derivado do petróleo (Mano; Mendes, 1999). Ele pode formar homopolímeros¹ ou copolímeros². Os homopolímeros são o poliestireno cristal (PS) também denominado poliestireno de propósito geral (GPPS), o poliestireno expandido (EPS) e o poliestireno sindiotático (sPS). Já os PS copolímeros compreendem o poliestireno de alto impacto (HIPS), o acrilonitrila-butadienoestireno (ABS), o estireno-acrilonitrila (SAN) e o poliestireno expandido modificado (EPS modificado) (Brydson, 1999). Nesta pesquisa, serão abordados apenas o PS e o EPS.

O PS puro é um termoplástico transparente, amorfo, bastante leve, incolor, mas que pode ser facilmente colorido pela adição de agentes corantes. É rígido³, duro⁴, resistente à tração e possui elevado índice de refração que lhe confere um alto brilho. É inodoro e insípido. Além disso,

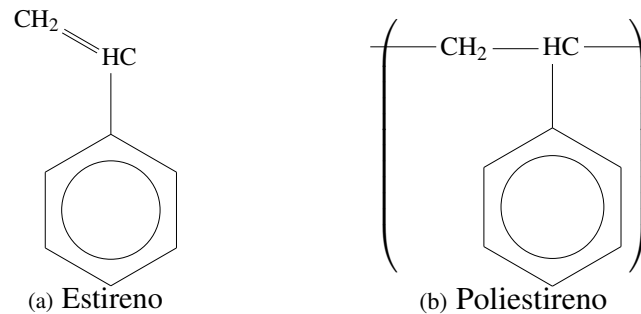
¹ Homopolímeros são aqueles cuja cadeia principal é formada por um único tipo de mero

² Copolímeros, a cadeia é composta por dois ou mais meros diferentes

³ A rigidez é a resistência de um material à deformação elástica sob uma força aplicada.

⁴ A dureza é a resistência de um material à deformação plástica, especialmente à riscos, penetrações ou abrasão.

Figura 2.1 – Comparação entre as fórmulas estruturais do monômero de estireno e do poliestireno



Fonte: Elaborado pela autora.

apresenta propriedades de isolamento elétrico, pois a condutividade elétrica é baixíssima (Brydson, 1999; Lynwood, 2021).

A primeira referência ao poliestireno data de 1786, quando William Nicholson, em sua obra *A Dictionary of Practical and Theoretical Chemistry*, menciona que Neuman, um químico, havia produzido um “óleo empireumático”⁵ perfumado na destilação de estoraque⁶. Em 1839, o boticário alemão Edmon Simon realizou experimentos semelhantes e obteve o mesmo óleo essencial, ao qual denominou *Styrol*⁷. Dias depois, o *Styrol* converteu-se em uma substância gelatinosa, que Simon acreditou ser resultado de oxidação. Por essa razão, o produto foi nomeado “óxido de *styrol*”. Em 1869, Marcellin Berthelot identificou que o “óxido de *styrol*” era, na verdade, o produto da polimerização do *styrol*, além de relatar sua produção por meio da desidrogenação do etilbenzeno, processo que constitui a base dos métodos comerciais atuais (Brydson, 1999).

Wallace Carothers, pioneiro da indústria de polímeros e pesquisador da DuPont de 1928 até 1937, classificou os processos de polimerização em poliadição e policondensação (Fried, 2014). O poliestireno é polimerizado por uma adição sequencial de monômeros de estireno. Atualmente, os processos mais utilizados na indústria para a polimerização do estireno são: a polimerização em massa, método mais moderno, e a polimerização em suspensão. De acordo com autores como Brydson (1999, p.429) e Canevaloro Jr. (2002, p.121), Mano e Mendes (1999, p.52) a polimerização do estireno pode ser realizada pelas seguintes técnicas: polimerização em massa, polimerização em

⁵ Óleo empireumático é o óleo produzido por destilação destrutiva de substâncias orgânicas.

⁶ Estoraque é um bálsamo derivado da árvore *Liquambar orientalis*

⁷ Styrol agora é conhecido como estireno.

solução, polimerização em suspensão e polimerização em emulsão. A técnica de polimerização em massa é a mais empregada por grandes fabricantes de PS, pois permite maior produtividade industrial, produto com alto grau de pureza e menor geração de resíduos líquidos, facilitando o tratamento ambiental. Já a técnica de polimerização em suspensão, embora mais antiga, ainda é utilizada em pequena escala, principalmente na produção de poliestireno expandido (EPS), por ser de domínio público (Montenegro; Serfaty, 2002).

Em 1949, os químicos Fritz Stastny e Karl Buchholz, da BASF, desenvolveram um novo material resultante da expansão do poliestireno com adição de um agente expensor, como o pentano. Esse novo material apresentava estrutura celular cheia de ar, formando um plástico leve, resistente a impactos e com excelente isolamento térmico. A BASF registrou o nome comercial Styropor® para o EPS, mais conhecido no Brasil como Isopor®. Atualmente, a marca Isopor® pertence à empresa alemã Knauf. Segundo o site da empresa, o Isopor® é feito a partir de microesferas de PS que, quando aquecidas, expandem-se como pipoca. Esse aquecimento é realizado por caldeiras que transformam a água em vapor. Após a primeira etapa de expansão, as esferas são transportadas por tubos com ar comprimido e injetadas em moldes, onde são novamente aquecidas para expandir ainda mais e aderirem umas às outras (Mundo Isopor, 2024; Knauf Isopor®, 2020).

O EPS é uma espuma rígida, com baixa densidade, resistência à compressão, à flexão, à tração e à fluência sob compressão, além de excelente isolamento térmico. Segundo consta no site da ACEPE⁸.

A propriedade mais importante do EPS é a sua capacidade de resistir à passagem do calor. Tal deve-se à sua estrutura celular, que é constituída por muitos milhões de células fechadas com diâmetros de alguns décimos de milímetro e com paredes de 1 mm. Esta espuma é composta aproximadamente por 2% de poliestireno e 98% de ar. O fator decisivo para a boa capacidade de isolamento térmico do EPS é o de manter, permanentemente, uma grande quantidade de ar, quase imóvel, dentro das suas células (ACEPE, 2018).

Devido à sua estrutura de células fechadas e à impermeabilidade das paredes celulares, o EPS absorve apenas pequenas quantidades de água quando submerso. No entanto, é permeável ao

⁸ ACEPE é uma organização portuguesa e sem fins lucrativos, que representa a generalidade das empresas portuguesas transformadoras de EPS. Associada desde 1999 da EUMEPS – European Manufacturers of Polystyrene, a ACEPE tem como objetivo controlar e promover a qualidade da marca EPS em Portugal e implementar uma estratégia de desenvolvimento sustentável do mercado.

vapor d'água, característica importante para a regulação da umidade em ambientes internos, como, por exemplo, no interior de edifícios.

O poliestireno expandido (EPS) e o poliestireno cristal (PS) são dois polímeros de estireno relacionados, porém com diferenças quanto à estrutura, às propriedades e às aplicações. Com base em dados de Neocort (2024), ACEPE (2018) e Mais Polímeros (2019), o Quadro 2.1 apresenta a comparação entre o EPS e o PS:

Quadro 2.1 – Comparação entre EPS e PS

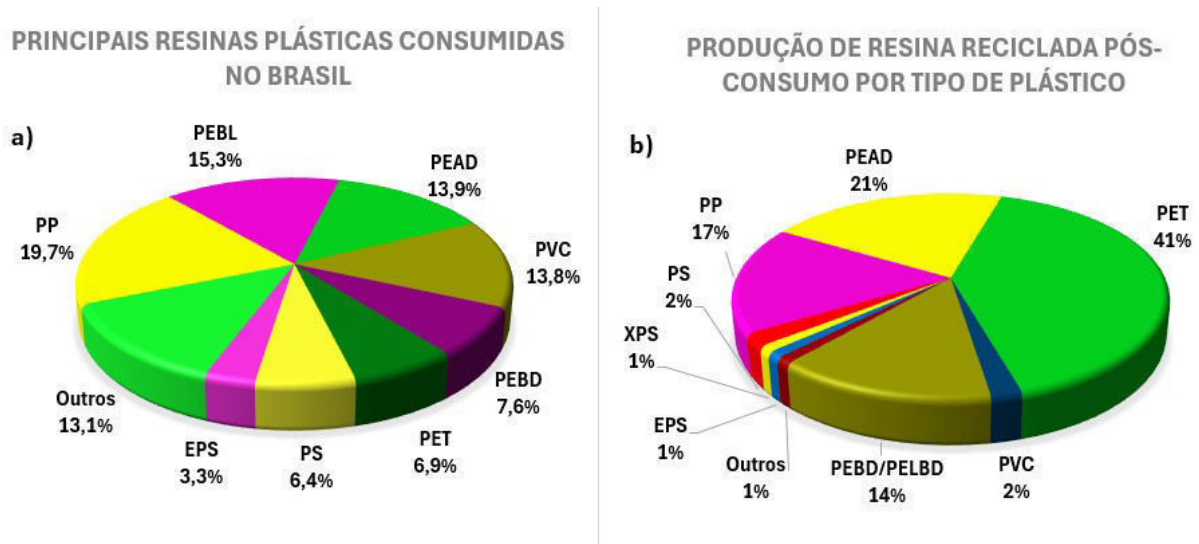
Característica	PS (Poliestireno Cristal)	EPS (Poliestireno Expandido)
Estrutura	Sólido e denso; estrutura molecular compacta; transparente ou opaco.	Espuma rígida e celular com estrutura fechada; aparência de bolhas; opaco.
Propriedades	Rígido e denso; maior resistência a produtos químicos; menor capacidade de isolante.	Leve; isolante térmico e acústico; resistente à umidade; boa absorção de impacto.
Aplicação	Copos, pratos e talheres descartáveis; revestimentos internos de refrigeradores, disjuntores, pentes, cabides, utensílios laboratoriais.	Isolamento térmico; embalagens alimentícias e proteção de produtos frágeis; na construção civil; embalagens térmicas para transportes em geral em medicina.
Reciclagem	Amplamente reciclado, especialmente em embalagens, com sistemas convencionais de reciclagem de plástico.	Embora reciclável, apresenta desafios estruturais e logísticos, sendo reciclado apenas em algumas regiões.

Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo o anuário da ABIPLAST (2024), em 2023 foram produzidas no Brasil 7,04 milhões de toneladas de produtos plásticos, enquanto o consumo nacional atingiu 7,49 milhões de toneladas. A Figura 2.4.a mostra que 9.7% do total corresponde ao PS/EPS. Apesar de o poliestireno ter conquistado seu nicho de mercado, sua natureza descartável e leve contribui para o acúmulo no meio ambiente, como resíduo de difícil degradação (Capricho et al., 2022). A reciclagem é uma alternativa viável, no entanto, segundo a ABIPLAST (2024), a produção nacional

de resinas recicladas foi de apenas 939 mil toneladas (Figura 2.4.b), o que representa um valor relativamente pequeno frente à produção de resina virgem (Silveira, 2018).

Figura 2.2 – Perfil 2023: anuário publicado pela ABIPLAST



Fonte: ABIPLAST (2024)

Legenda: O Perfil das Indústrias de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil (PERFIL 2023), é um anuário que apresenta os resultados de 2023. O documento traz uma análise detalhada do balanço da indústria e do crescimento do setor, com informações sobre a estrutura e o desempenho da produção, a demanda, a reciclagem mecânica pós-consumo e o faturamento.

O problema do resíduo de EPS é mais complicado. Por ser composto de 98% de ar e apenas 2% de plástico, sua densidade extremamente baixa ocupa grande volume físico, tornando caro o transporte e o armazenamento, o que desestimula sua coleta por recicladoras e catadores. Embora uma fração do EPS seja reciclada ou incinerada, a maior parte é descartada em aterros sanitários ou dispersa no ambiente natural, agravando a poluição dos ecossistemas (Silveira, 2018; Luz et al., 2023; Perin, 2013).

2.3 Mantas nanofibras de poliestireno

Como foi visto anteriormente, o descarte e a reciclagem de resíduos de poliestireno expandido (EPS) são um grande desafio ambiental. Para Sow, Ishita e Richa (2020, p.1, tradução própria), “a conversão de EPS em estruturas fibrosas foi identificada como uma das rotas potenciais para transformar resíduos de baixo valor em produtos de alto valor”. Estruturas fibrosas são fibras não tecidas com diâmetros médios na faixa de micro a nanômetros e comprimentos que podem chegar a nível macroscópico (Jarusuwannapoom et al., 2005).

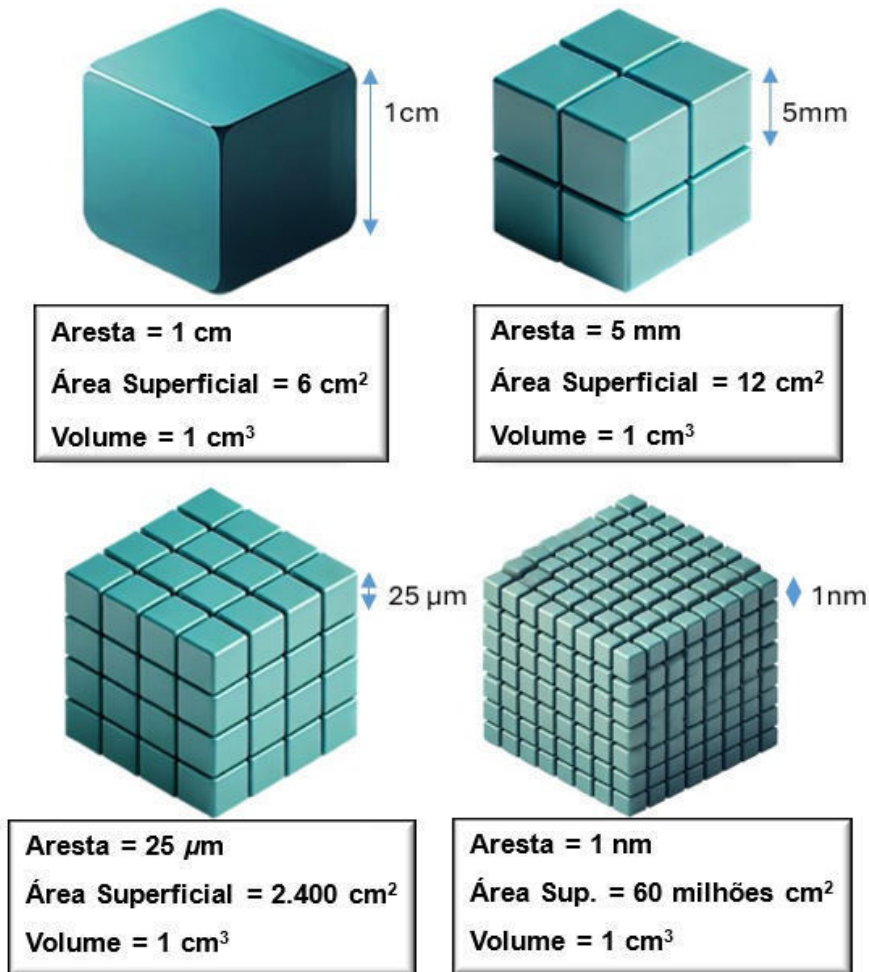
Propriedades físicas e químicas das mantas nanofibras são diferentes das propriedades dos materiais *bulk* (Hochbaum; Yang, 2010, p.527). Quando os diâmetros dos materiais de fibra de polímero são reduzidos a nanômetros, aparecem várias características surpreendentes, como uma relação muito grande entre área de superfície e volume, flexibilidade nas funcionalidades de superfície e desempenho mecânico superior em comparação com qualquer outra forma conhecida do material, por exemplo, rigidez e resistência à tração (Huang et al., 2003).

A Figura 2.2 ilustra um conceito importante em materiais e nanociência: quanto menor a dimensão das partículas, maior será a área superficial, enquanto o volume total permanece constante. Observando os quatro cubos, constata-se que o volume é o mesmo para todos, ou seja é constante com valor total de $V = 1 \text{ cm}^3$. Isso ocorre porque o volume é uma propriedade relacionada ao espaço ocupado. Ao subdividir os cubos originais em menores partes, a soma do volume das partes continua a ser igual ao volume original. Área superficial é definida como a soma das áreas de todas as faces visíveis do cubo. À medida que são subdivididos em partes menores, mais faces ficam expostas, aumentando a área total da superfície.

A área superficial do cubo é calculada multiplicando o número de faces do cubo pelo valor da aresta ($A_s = 6.a^2$). No cubo de aresta 1cm, a área superficial total é 6cm^2 . Quando subdividido em 8 cubos menores de aresta 5mm, a área superficial total ($A_s = 8(6.a^2)$) dobra para 12cm^2 . O mesmo acontece no cubo de aresta $25 \mu\text{m}$, a área superficial aumenta novamente chegando a 2.400 cm^2 e no cubo de aresta $1 \mu\text{m}$, a área superficial é de 60 mil cm^2 . No caso de nanocubos, com a aresta 1 nm, a área superficial cresce drasticamente para 60 milhões de cm^2 . Na relação entre o

tamanho da aresta e a área superficial, observa-se que esta é inversamente proporcional ao tamanho da aresta. A medida que a aresta diminui, o número de cubos aumenta, expondo mais superfícies.

Figura 2.3 – Representação do aumento da razão área de superfície/volume do cubo



Fonte: Elaborado pela autora utilizando IA.

Legenda: Representação do aumento da razão área de superfície/volume de um cubo originalmente de 1 cm de aresta, dividido em cubos menores de 5 mm, 25 μm e de 1 nm de aresta. Em todos os casos o volume total é mantido como 1 cm³.

Esse aumento da área superficial é fundamental em aplicações como sensores, catálise, adsorção, liberação de medicamentos e na fabricação de materiais nanocompósitos, pois uma maior área de contato potencializa a interação entre partículas ou com o meio.

Ao se compreender a importância das nanoestruturas em comparação com as estruturas do tipo *bulk*, é possível abordar as técnicas de obtenção de nanofibras de forma geral. Várias técnicas de processamento para a preparação de mantas nanofibrosas de polímero foram desenvolvidas nos últimos anos, como trefilação, síntese de molde, separação de fases, automontagem, eletrofiação (*Eletrospinning*), fiação a sopro (*Solution Blow Spinning* - SBS) entre outras (Huang et al., 2003). As técnicas mais comuns para a obtenção das fibras são a eletrofiação e o SBS. A eletrofiação é uma técnica de fabricação de fibras ultrafinas a partir de soluções ou fundidos poliméricos, que utiliza um campo elétrico intenso para formar e depositar fibras. É um processo amplamente utilizado na pesquisa e na indústria para criar materiais fibrosos com propriedades únicas, especialmente em aplicações onde alta área superficial, leveza e porosidade são desejáveis (Mercante et al., 2023).

O SBS é uma técnica de produção de fibras que utiliza soluções poliméricas. Este método tem se destacado por sua versatilidade na fabricação de materiais fibrosos com elevada área superficial e boas propriedades mecânicas. Entre os polímeros que podem ser empregados neste processo, o poliestireno cristal (PS) tem sido amplamente estudado devido a sua disponibilidade, baixo custo e características físicas adequadas para uma variedade de aplicações como biomateriais de andaimes, têxteis e sensores para reforço e filtragem compósitos. Ao ser transformado em fibras pelo método SBS, as estrutura química do PS são mantidas (Medeiros et al., 2009; Oliveira et al., 2013).

Quando comparadas (Quadro 2.2) à eletrofiação, o método SBS apresenta menos requisitos e variáveis de processo. Na eletrofiação, a produção de fibras é tipicamente lenta, mas bem controlada, depositando precisamente uma distribuição estreita de fibras com taxas de deposição de solução na ordem de 1mL h^{-1} . Esses fatores limitam tanto a aplicabilidade comercial das fibras eletrofiadas quanto a capacidade de aplicar fibras rapidamente para uma indicação imediata *in situ* (Daristotle et al., 2016). A técnica SBS também tem sido empregada para a produção de mantas nanofibrosas como alternativa à eletrofiação devido à capacidade de produzir grande número de fibras em menor tempo. Adicionalmente, o processamento via fiação por sopro demanda equipamentos menos sofisticados e condições mais seguras de processamento, pois, neste caso, a formação do cone de Taylor⁹ a partir da solução polimérica não resulta da aplicação de tensão elétrica elevada

⁹ Cone de Taylor é uma forma cônica formada por uma gota deformada sob a influência de um campo elétrico, ou no nosso caso, gás pressurizado, observado em processos de fiação, por exemplo.

como ocorre no caso da eletrofiação, mas sim da pressão do gás pressurizado, (Habitzeuter et al., 2022).

Quadro 2.2 – Comparação entre eletrofiação e SBS

Critério	Eletrofiação	Fiação a Sopro (SBS)
Diâmetro das fibras	Fibras na escala de nanômetros, com alta uniformidade.	Fibras micrométricas, com menor uniformidade.
Controle morfológico	Controle sobre a estrutura, criando fibras porosas ou ocas.	Controle morfológico limitado, com menos variações possíveis.
Taxa de produção	Produção relativamente lenta, ideal para pequenas escalas.	Produção mais rápida, adequada para escalas industriais.
Complexidade do equipamento	Requer equipamentos sofisticados, como fontes de alta tensão.	Equipamento mais simples e de menor custo.
Dependência de condições ambientais	Sensível a variações de umidade e temperatura.	Menos afetado por condições ambientais.
Custo operacional	Maior custo devido ao controle preciso de parâmetros e energia elétrica.	Custo geralmente menor, com menos requisitos de controle.
Tipos de materiais	Alta versatilidade, podendo ser utilizado com diversos polímeros e compostos.	Versatilidade moderada, com mais restrições na escolha de materiais.

Fonte: Elaborado pela autora.

2.4 Pontos quânticos de carbono - CQDs

Os pontos quânticos de carbono (*Carbon Quantum Dots* - CQDs) foram descobertos acidentalmente em 2004 por um grupo de cientistas liderado por Xiao-Dong Xu e seus colegas de pesquisa da *Clemson University*. Durante a purificação de nanotubos de carbono de parede única por eletroforese, eles notaram que algumas nanopartículas exibiam intensa fluorescência. Desde

então, foi desencadeada uma série de estudos subsequentes para explorar as propriedades e novos métodos para a preparação de CQDs com a busca de simplicidade, alto rendimento, baixo custo e menos poluição (LIM et al., 2015; Li et al., 2019).

Os CQDs têm se consolidado como uma classe inovadora de nanomateriais à base de carbono. Possuem formato predominantemente esférico, além de excelente solubilidade em solventes polares como a água. Alguns dos seus atributos são semelhantes aos pontos quânticos inorgânicos semicondutores nanocristalinos (NCs)¹⁰ como: o tamanho geralmente inferior a 10 nm, estruturas de dimensão zero (0D), emissão de luminescência dependente do comprimento de onda, resistência à fotodegradação (Machado et al., 2015). Para Machado et al. (2015, p.1309), “os CQDs têm se mostrado como alternativa aos NCs por empregarem rotas sintéticas de baixo custo e menos exaustivas, estabilidade coloidal¹¹ a longo prazo, abundância elementar e baixa toxicidade ambiental e biológica”. Podem ser sintetizados com base nos princípios da “Química Verde” a partir de várias fontes de carbono (Rezaei; Hashemi, 2021). Os métodos de síntese verde são altamente aceitáveis em comparação aos processos físicos e químicos, com as vantagens de usarem recursos naturais para a síntese de CQDs e terem bons resultados pelo menor custo possível, sendo ecologicamente corretas (Das; Bandyopadhyay; Pramanik, 2018).

Os materiais precursores para a síntese de CQDs incluem os materiais orgânicos simples, biomassa e resíduos naturais e materiais à base de carbono. Entre os materiais orgânicos simples estão o ácido cítrico, um dos precursores mais utilizados devido à sua rica fonte de carbono e oxigênio (Kasouni et al., 2021; Wang et al., 2017). É amplamente disponível e ambientalmente amigável, já que é encontrado naturalmente em frutas cítricas, como limões e laranjas. O uso de precursores naturais resultariam em menor toxicidade para os CQDs sintetizados (Molaei, 2019). No entanto, a produção industrial de ácido cítrico é predominantemente realizada através de processos de fermentação microbiana. Os microrganismos mais comumente utilizados para essa produção são fungos

¹⁰ Os NCs empregam metais pesados como o cádmio na maioria das rotas sintéticas para obtenção dos PQs. Consequentemente, pode representar sérias limitações para as suas aplicações, devido à conhecida toxicidade e potencial risco ambiental associado a este metal (Machado et al., 2015).

¹¹ A estabilidade coloidal refere-se à capacidade de manter as partículas (nanométricas ou micrométricas de um sistema que estão suspensas em um meio), dispersas ao longo do tempo, sem que ocorra sedimentação, floculação, agregação ou coalescência (processo no qual pequenas gotas ou partículas se unem para formar gotas ou partículas maiores).

filamentosos, como *Aspergillus niger*, e leveduras, como *Yarrowia lipolytica* (KsiAŻek, 2024). Esses microrganismos são capazes de converter açúcares e outros substratos em ácido cítrico através de processos bioquímicos.

Outro precursor é a Glicose, muito utilizada em métodos hidrotermais ou térmicos para produzir CQDs altamente solúveis em água, pode ser extraída de alimentos ricos em carboidratos, como cana-de-açúcar, milho, batatas, arroz e frutas (Das; Bandyopadhyay; Pramanik, 2018). Ainda neste grupo, destaca-se a ureia, presente em resíduos biológicos como excrementos e urina, sendo empregada como agente dopante de nitrogênio, contribuindo para o aprimoramento das propriedades ópticas e biocompatíveis dos CQDs (Wang et al., 2017).

Diversos resíduos agroindustriais, como cascas de frutas (laranja, banana), sobras de café, arroz e materiais lignocelulósicos, vêm sendo amplamente utilizados como fontes de carbono sustentáveis na síntese de CQDs, devido à sua disponibilidade, baixo custo e caráter renovável (Baker; Baker, 2010; Wang et al., 2017). E ainda madeira e derivados, a lignina presente em resíduos de madeira é utilizada para obter CQDs (Kong et al., 2024). No grupo dos materiais à base de carbono estão o grafite e grafeno, que são utilizados em métodos de oxidação química para produzir CQDs com alta pureza citadas2018,baker2010. O carvão ativado, por sua acessibilidade e estrutura porosa, tem sido explorado na produção de CQDs com elevada estabilidade coloidal e dispersão uniforme.(Wang et al., 2017; Zheng et al., 2015; Das; Bandyopadhyay; Pramanik, 2018).

Os CQDs destacam-se por propriedades de emissão ajustáveis, devido a diferença de tamanho, que os tornam altamente versáteis, especialmente em aplicações biológicas, como biomedicina, farmacologia e remediação ambiental (SAADH et al., 2024). Possuir extensa absorção óptica em todo o comprimento de onda visível e regiões próximas ao infravermelho tornam os CQDs sensibilizadores potencialmente úteis para diversas aplicações como dispositivos fotovoltaicos e fotocatalise¹² (Machado et al., 2015). Dentre essas propriedades, destacam-se a baixa toxicidade, biocompatibilidade, elevada solubilidade e estabilidade em meio aquoso, facilitando sua integração com biomoléculas e produtos farmacêuticos. Essas características permitem sua utilização em bioimagem, administração controlada de medicamentos e fotodiagnóstico (Kong et al., 2024).

¹² A fotocatalise é um processo químico em que a luz (geralmente luz UV ou visível) ativa um catalisador, que por sua vez acelera uma reação química, e pode ser usada para purificação ou geração de energia.

Especificamente, os CQDs têm sido amplamente explorados em bioimagem e biossensoriamento, devido à sua alta resolução e capacidade de detecção sensível (Zheng et al., 2015; Molaei, 2019).

Uma das propriedades mais importantes dos CQDs é a sua fotoluminescência. Sua forte emissão fotoluminescente pode ser ajustada por meio do controle do tamanho das partículas e da modificação química de sua superfície. Essa emissão resulta da interação entre os estados quânticos confinados no núcleo e os estados de defeito presentes na superfície, tornando-os altamente promissores para aplicações em biomedicina, sensores e optoeletrônica (LIM et al., 2015). Os CQDs podem atingir estados excitados ao absorver radiação eletromagnética, emitindo fluorescência intensa de forma subsequente, o que reforça sua utilidade em dispositivos como sondas ópticas em técnicas de imagem biomédica e liberação dirigida de fármacos (Kong et al., 2024).

Outra propriedade importante é a fotoestabilidade, que é a capacidade de manter suas propriedades ópticas (como fluorescência) mesmo após exposição prolongada à luz, especialmente luz UV, sem desbotar ou degradar (Das; Bandyopadhyay; Pramanik, 2018).

Os CQDs podem ser utilizados como transportadores de carga, graças à rede de carbono conjugada presente em seu núcleo. Ademais, os estados de defeito na superfície contribuem para o movimento de cargas, ampliando sua funcionalidade em dispositivos como transistores de efeito de campo (FETs) e células solares (LIM et al., 2015). O efeito de confinamento quântico¹³, característico dos CQDs devido ao seu tamanho nanométrico, permite o controle do *bandgap* das partículas. Essa propriedade ajustável possibilita que os CQDs exibam comportamentos variáveis, de semicondutores a isolantes, o que é essencial para aplicações em LEDs e fotodetectores (Wu et al., 2021).

Os pontos de carbono podem ser sintetizados usando duas abordagens principais: os métodos *Top-Down* e *Bottom-Up*. O método *Top-Down* (de cima para baixo) envolve a fragmentação de materiais maiores em partículas nanométricas. Nesse caso, estruturas macroscópicas, como grafite ou grafeno, são desintegradas mecânica, química ou fisicamente até atingirem tamanhos na escala

¹³ O confinamento quântico ocorre em nanocristais semicondutores (quantum dots) quando seu tamanho se aproxima ou fica abaixo do raio de Bohr do exciton. Isso faz com que o movimento de elétrons e lacunas seja espacialmente restrito em três dimensões, convertendo a banda de energia contínua de um sólido em níveis discretos. Consequentemente, o gap de energia aumenta e as propriedades ópticas, como o comprimento da luz emitida, passam a depender diretamente do tamanho do QD (ARQUER et al., 2021).

de nanômetros (Das; Bandyopadhyay; Pramanik, 2018; Zheng et al., 2015). O *Bottom-Up* (de baixo para cima) consiste na construção de materiais a partir de blocos básicos, como moléculas ou átomos, por processos de auto-organização, polimerização ou carbonização. Nesse caso, os CQDs são formados pela montagem e crescimento molecular (Zheng et al., 2015; Das; Bandyopadhyay; Pramanik, 2018). A escolha do método de síntese é essencial para a determinação das propriedades finais dos CQDs, como tamanho, forma e funcionalidade superficial. Abaixo, o Quadro 2.3 faz uma comparação entre esses dois métodos.

Quadro 2.3 – Comparação entre os métodos *Top-Down* e *Bottom-Up* para síntese de CQDs

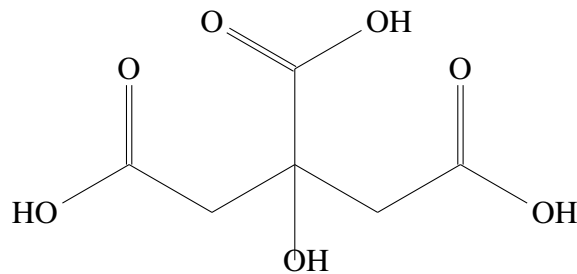
Critério	Top-Down	Bottom-Up
Estratégia	Quebra de materiais grandes	Montagem molecular a partir de precursores
Técnicas	Oxidação química, laser, arco elétrico	Síntese hidrotermal, pirólise, métodos eletroquímicos
Vantagens	Alta escala, insumos acessíveis	Maior controle de tamanho, estrutura e superfície
Limitações	Difícil controle, alto custo energético	Menor escala, dependência de precursores específicos
Exemplo	Grafite → CQDs por oxidação	Ácido cítrico → CQDs por carbonização

Fonte: Elaborado pela autora

O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) é uma molécula orgânica rica em grupos funcionais, como hidroxila (-OH), carbonila (C=O) e carboxílicos (-COOH), Figura 4.1. Esse grupos contribuem para as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, sendo esta última na região de 220–250 nm (Szyper; Zuman, 1976). No entanto, as propriedades eletrônicas do ácido cítrico diferem daquelas observadas em CQDs sintetizados a partir do mesmo.

Durante o processo de carbonização, ocorre uma transformação estrutural devido à degradação térmica. Grupos funcionais como os carboxílicos (-COOH) e hidroxila (-OH) são eliminados, principalmente na forma de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Essa eliminação reduz as

Figura 2.4 – Fórmula estrutural do ácido cítrico antes da carbonização



Fonte: Elaborado pela autora.

transições $n \rightarrow \pi^*$, pois os orbitais não ligantes deixam de existir, resultando na formação de uma matriz rica em carbono (Ludmerczki et al., 2019).

2.4.1 Mecanismos de Emissão Óptica em CQDs

A luminescência é a emissão de luz por materiais que absorveram energia. Há diversas possibilidades para obter a luminescência de materiais, tais como fotoluminescência, catodoluminescência, eletroluminescência, entre outras (SILVA et al., 2018). A fotoluminescência é um processo no qual uma molécula absorve um fóton na região visível, excitando um de seus elétrons para um estado excitado eletrônico mais alto e, em seguida, irradia um fóton à medida que o elétron retorna a um estado de energia mais baixo. (MUNSON et al., 2007). É possível observar dois tipos de fotoluminescência: a fluorescência e fosforescência. Na fluorescência, o material absorve energia (fóton), leva elétrons a um estado excitado e há emissão espontânea de radiação ocorre enquanto a amostra está sendo irradiada e cessa em nanossegundos a milissegundos depois da radiação excitadora desaparecer. Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempo longos (até horas, mas segundos ou frações de segundos nos casos mais característicos) depois da excitação. A diferença reside na relativa estabilidade do elétron energizado. Ao contrário da fluorescência, o elétron mantém a estabilidade, emitindo luz que mesmo após a remoção da fonte de luz estimulante (ALGHURABI et al., 2019).

Dentre as causas que justificam a propriedade de fotoluminescência, têm-se: o confinamento quântico, a influência do estado de superfície, como a passivação, dopagem, interação ao solvente e pH (Schiavon; Machado; Lima, 2023).

A compreensão dos fenômenos luminescentes exige uma análise detalhada das transições eletrônicas envolvidas na absorção e emissão de energia pelos materiais. No caso da fotoluminescência, essas transições ocorrem quando os elétrons são excitados para níveis de energia superiores e, posteriormente, retornam ao estado fundamental, liberando a energia excedente na forma de luz. Esse processo está intrinsecamente relacionado à estrutura eletrônica das moléculas e à dinâmica da interação com a radiação eletromagnética (Atkins, 2017; Pavia et al., 2016). Dessa forma, para compreender plenamente os mecanismos de emissão observados nos CQDs e em outros materiais luminescentes, é essencial explorar os princípios que regem as transições eletrônicas.

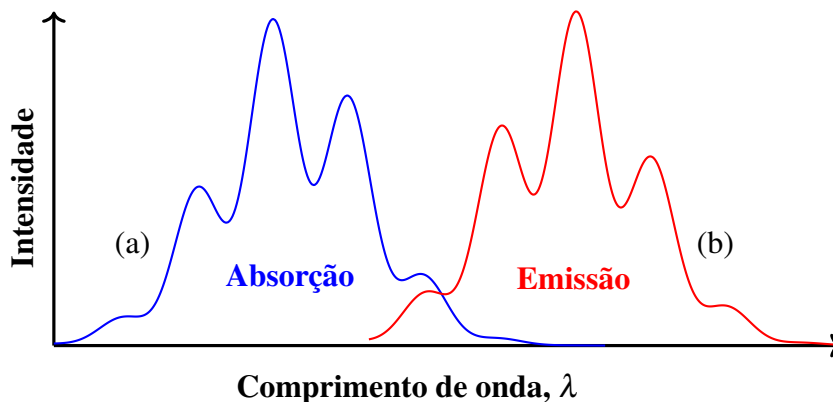
Quando um elétron em uma molécula ou átomo absorve ou emite energia e transita entre diferentes níveis de energia, ocorre uma transição eletrônica. Esse tipo de transição pode ser observado, por exemplo, quando uma radiação contínua atravessa um material transparente: parte dessa radiação é absorvida, resultando na formação de um espectro de absorção. A absorção ocorre quando átomos ou moléculas passam de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado), havendo, portanto, uma variação de energia ΔE (Atkins; Paula, 2017; Pavia et al., 2016).

Na maioria dos casos, a energia absorvida por uma molécula excitada é dissipada por meio de um processo denominado decaimento não radiativo. Nesse processo, o elétron retorna a um orbital de menor energia, liberando a energia excedente na forma de fónons. Caso essa radiação emitida esteja na região visível do espectro eletromagnético, a amostra pode ser visualmente percebida como brilhante (Atkins, 2017).

Na Figura 2.5 (a), o espectro de absorção revela uma estrutura vibracional característica do estado eletrônico mais energético. Já na Figura 2.5 (b), o espectro de emissão corresponde ao retorno ao estado de menor energia. Atkins e Paula (2020, p.124) explicam que “ a emissão ocorre em comprimentos de onda mais longos do que a absorção, pois a transição radiativa só ocorre depois de parte da energia vibracional se ter dispersado no ambiente”. Vale destacar que a energia

associada a um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação, conforme expressa a equação ($E = hc/\lambda$).

Figura 2.5 – Espectro de absorção e de emissão



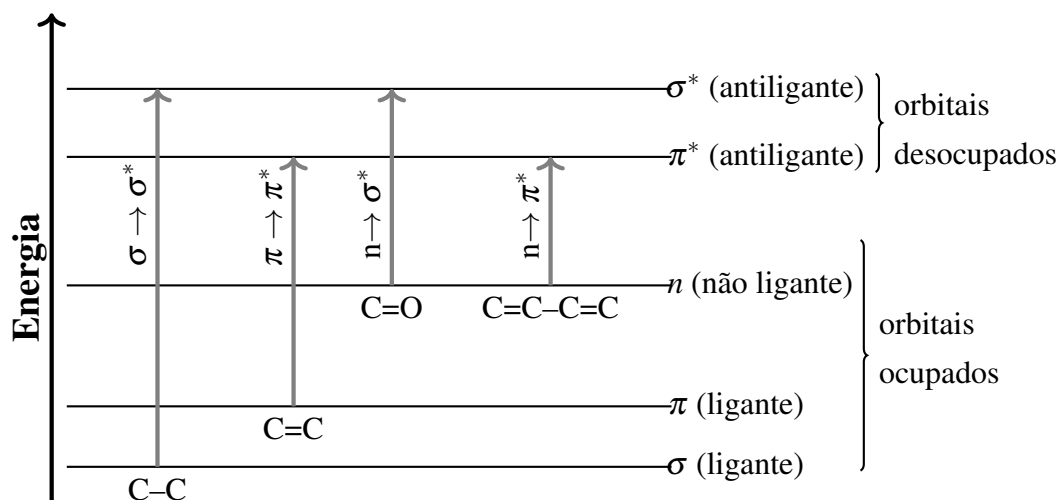
Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de Atkins (2017, p.450)

Quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver luz de um certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção. Além disso, quanto maior for a eficiência que uma molécula tem de absorver luz de um certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção (Pavia et al., 2016).

No caso das espectroscopias UV-Vis, as transições eletrônicas que resultam em absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorrem entre níveis de energia eletrônicos. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Os elétrons podem sofrer por diversas transições possíveis de diferentes energias (Pavia et al., 2016). Algumas das mais importantes transições são apresentadas na Figura 2.6. As transições que acontecem mais frequentemente são aquelas que necessitam de menor quantidade de energia para ocorrer, que são, majoritariamente, as do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ (Silva, 2022).

Por fim, nem todas as transições são permitidas. As regras de seleção definem quais transições são possíveis. Segundo Pavia et al. (2016, p.366) “uma importante regra de seleção diz que transições que envolvam uma alteração do número quântico de spin de um elétron durante a transição não têm permissão de ocorrer, por isso, são denominadas transições proibidas”. Há também

Figura 2.6 – Típica progressão de níveis de energia eletrônicos



Fonte: Adaptado de Pavia et al. (2016, p. 366-368)

regras de seleção que restringem o número de elétrons que podem ser excitados simultaneamente, além de considerarem as propriedades de simetria tanto da molécula quanto dos estados eletrônicos envolvidos. O Quadro 2.4 apresenta as transições relacionadas ao grupo funcionais orgânicos.

O deslocamento de Stokes é um fenômeno óptico que descreve a diferença entre os comprimentos de onda (ou energias) da luz absorvida e da luz emitida por uma substância fluorescente. Em termos espectrais, representa o deslocamento do máximo da curva (pico) de emissão para comprimentos de onda maiores (menor energia) em relação ao pico de excitação. Esse comportamento é observado em diversos materiais fotoluminescentes, como corantes orgânicos, semicondutores e, mais recentemente, nos pontos quânticos de carbono (CQDs). Energeticamente, o deslocamento de Stokes ocorre porque, após a excitação do elétron para um estado eletrônico superior, parte da energia é dissipada não radiativamente por meio de relaxações vibracionais, reorganização do ambiente (como o solvente) ou por interações com grupos funcionais superficiais. Assim, o fóton emitido possui menor energia do que o fóton absorvido:

$$\lambda_{Stokes} = \lambda_{Absorção} - \lambda_{Emissão}$$

Quadro 2.4 – Transições eletrônicas e faixas de absorção

Classe	Grupo Funcional	Transição eletrônica	Faixa de absorção ($\sim \lambda$)
C-C, C-H	Alcanos	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	125-150 nm
C-Cl	Haleto de alquila	$n \rightarrow \sigma^*$	170-230 nm
C-O	Álcool / Éter	$n \rightarrow \sigma^*$	150-250 nm
C=O	Carbonila	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-200 nm
		$n \rightarrow \pi^*$	270-300 nm
C=C	Alceno	$\pi \rightarrow \pi^*$	170-190 nm
C \equiv C	Alcino	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-200 nm
C ₆ H ₆	Anel benzênico	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-200nm (forte)
		$n \rightarrow \pi^*$	250-280nm (fraca)♦
C=C-C=C	Sistema conjugado	$\pi \rightarrow \pi^*$	Até 700nm com conjugação extensa

Fonte: Adaptado de (Atkins, 2017; Pavia et al., 2016; Silva, 2022).

♦ Na banda menos intensa, a transição é proibida, porém observável, pois está relacionada à simetria molecular (Pavia et al., 2016).

À espectroscopia é a interação de substâncias com a radiação eletromagnética. As frequências ν de absorção ou a emissão da radiação fornecem dados sobre os níveis de energia através da relação $\Delta E = h\nu$. Por meio de interpretações teóricas dos níveis de energia, geralmente baseadas na mecânica quântica, podem-se deduzir informações detalhadas a todas estruturas das moléculas ou dos cristais que originam os espectros.

A análise das transições eletrônicas e dos espectros de absorção e emissão fornece subsídios importantes para compreender os mecanismos ópticos que regem a resposta de materiais fluorescentes (Pavia et al., 2016; Atkins; Paula, 2020). No entanto, para uma descrição mais aprofundada

dos fenômenos envolvidos, é necessário considerar também os aspectos energéticos que ocorrem entre os processos de excitação e emissão. Nesse contexto, destaca-se o deslocamento de Stokes, um parâmetro essencial que permite inferir características estruturais e eletrônicas dos materiais emissores, além de fornecer informações sobre as interações com o meio ambiente (Mohammad-Jafarieh et al., 2021). A seguir, será abordado como esse fenômeno influencia diretamente a eficiência óptica dos CQDs e sua aplicabilidade em sistemas optoeletrônicos e bioanalíticos (Wu et al., 2017).

A magnitude do deslocamento de Stokes também pode fornecer informações sobre a estrutura eletrônica e a polaridade do ambiente, como demonstrado por Mohammad-Jafarieh et al. (2021, p.6), que observaram variações no deslocamento Stokes em função da polaridade de solventes apróticos. Os autores relacionaram essas mudanças à diferença entre os momentos de dipolo no estado fundamental e no estado excitado dos CQDs, indicando redistribuição eletrônica após a absorção de luz .

Do ponto de vista prático, o deslocamento de Stokes desempenha um importante papel na eficiência e usabilidade óptica dos materiais fluorescentes. Um deslocamento de Stokes grande evita a reabsorção da luz emitida (Wu et al., 2017); facilita a separação espectral entre a luz de excitação e a fluorescência emitida, melhorando a detecção com filtros ópticos e indica interações eletrônicas complexas com o meio ou a superfície do CQD, úteis para sensores de pH, solvente, íons e biomoléculas . Por outro lado, um deslocamento de Stokes pequeno pode estar associado a emissão mais pura e direta, geralmente proveniente de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos domínios conjugados do núcleo dos CQDs. Isso pode ser útil em aplicações como LASERs e emissores ópticos de alta fidelidade. No entanto, deslocamentos pequenos aumentam o risco de (autoabsorção), um fenômeno que reduz a intensidade e distorce a emissão , diminuindo a eficiência óptica (Mohammad-Jafarieh et al., 2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais dessa pesquisa são apresentados no quadro 3.1 com sua pureza e procedência.

Quadro 3.1 – Materiais utilizados

Substância	Fórmula	Pureza	Procedência
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	95%	ACS Científica
Clorofórmio	$CHCl_3$	99,8%	Synth
Etanol	C_2H_6O	99,8%	ACS Científica
Poliestireno Pellet	C_8H_8	99,99%	Sigma-Aldrich
Poliestireno Expandido	C_8H_8		Produto comercial

3.1.1 Obtenção dos pontos quânticos de carbono

A síntese do CQDs, conforme é mostrado passo a passo na Figura 3.1, é realizada fazendo a carbonização do ácido cítrico, ou seja: (a) aquecer o ácido cítrico, em uma chapa aquecedora, a uma temperatura torno de 200 – 250 °C (b) o ácido cítrico é liquefeito devido à temperatura e sua coloração torna-se de cor caramelo (amarelada) devido a degradação da estrutura do ácido cítrico. (c) esse líquido será vertido em um béquer contendo solvente desejado. (d) para observar a luminescência dos CQDs, a solução deve ser exposta a luz ultravioleta.

Os solventes utilizados foram: a) 100% etanol (CQDs-1); b) 50% clorofórmio com 50% etanol (CQDs-2); c) 95% clorofórmio e 5% etanol (CQDs-3), num total de três amostras de CQDs.

No terceiro passo (c), durante a tentativa de dispersão direta dos CQDs carbonizados em clorofórmio, observou-se a formação imediata de uma fase sólida cristalina, sem diluição aparente. Esse fenômeno pode ser atribuído à rápida troca térmica entre o material fundido e o solvente volátil, bem como à baixa afinidade entre os grupos funcionais polares dos CQDs e o meio apolar do clorofórmio. Esse tipo de comportamento já foi reportado na literatura, sendo comum a necessidade de empregar solventes intermediários (como etanol ou DMF-Dimetilformamida) ou técnicas

Figura 3.1 – Processo de produção de CQDs



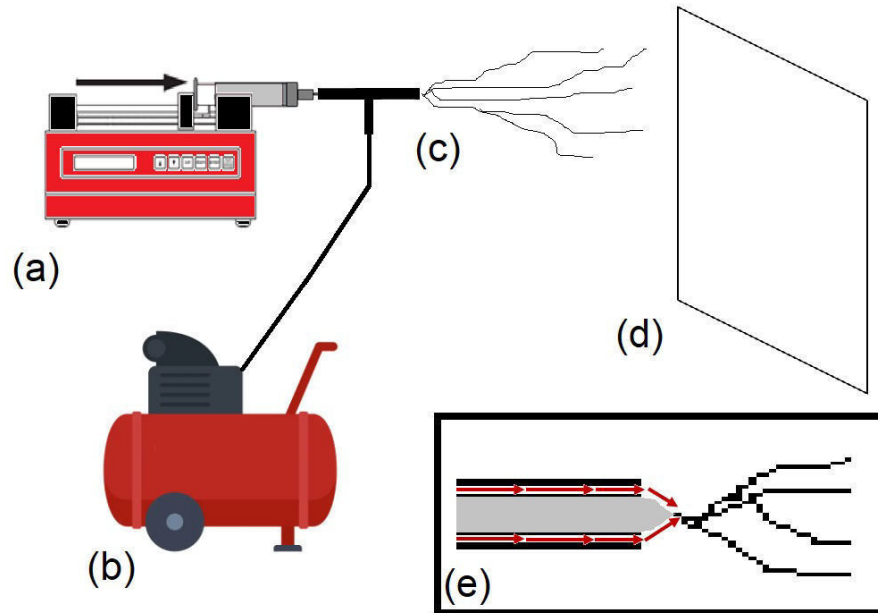
Fonte: Elaborado pela autora.

auxiliares (ultrassom, agitação vigorosa) para promover a dispersão estável dos CQDs em solventes orgânicos pouco polares (Mohammad-Jafarieh et al., 2021; LIM et al., 2015). Desta forma, foi vertido o ácido cítrico carbonizado primeiro no etanol, onde os CQDs se dispersam facilmente devido à polaridade e em seguida no clorofórmio.

3.1.2 Obtenção mantas nanofibras poliméricas utilizando fiação a sopro (SBS)

Para a obtenção das mantas nanofibras, foi empregada a técnica de SBS, cujo esquema está ilustrado na Figura 3.2. Essa técnica utiliza gás pressurizado para a formação das nanofibras e é composta por: (a) um compressor de ar comprimido com sistema de controle de pressão; (b) uma bomba de injeção de solução acoplada a uma seringa de vidro contendo a solução a ser fiada; (c) uma junção onde a solução entra em contato com o fluxo de gás pressurizado; e (d) um coletor plano sobre o qual as mantas nanofibras são depositadas (Medeiros et al., 2009, p.2322).

Figura 3.2 – Esquema do sistema de fiação a sopro (*Solution Blowing Spinning-SBS*)



Fonte: Elaborado pela autora com a utilização de IA.

Legenda: (a) bomba de seringa contendo a solução polimérica; (b) compressor de ar com controle de pressão; (c) junção da solução e do ar levando à formação de mantas nanofibrosas; (d) coletor plano; e (e) esquema da formação do cone de Taylor, sendo formado pelo ar comprimido, as setas indicam o fluxo de ar dentro da junção.

A solução polimérica atravessa a agulha da seringa formando uma gota esférica em sua ponta. Com o fluxo de alta pressão de gás comprimido é possível esticar a gota. Isso faz com que a superfície da gota se distorça formando um cone de Taylor (Figura 3.2.e). Quando uma pressão de ar crítica é excedida, esta solução jorra do ápice do cone em direção ao seu alvo. À medida que esses jatos percorrem a distância até o coletor, eles são esticados pela queda de pressão, enquanto o solvente evapora, ficando somente as fibras de polímero que podem ser coletadas (Oliveira et al., 2013).

Para a produção das mantas nanofibrosas, foram preparadas soluções contendo 14% (m/m) de PS e 14% de EPS dissolvidos separadamente em 20 mL de clorofórmio (SOW; ISHITA; RICHA, 2020). Após a completa dissolução, adicionaram-se 2 mL de CQDs às soluções de PS e de EPS, resultando nas seguintes amostras:

Quadro 3.2 – Amostras

	PS	EPS
Polímero Puro	PS-P	EPS-P
CQDs-1	PS-1	EPS-1
CQDs-2	PS-2	EPS-2
CQDs-3	PS-3	EPS-3

Cada amostra foi processada por fiação a sopro durante 20 minutos, com distância bicoletor de 50 cm, vazão de solução de 30 mL/h e pressão do gás comprimido ajustada para 3 bar.

3.2 Técnicas de caracterização

3.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão

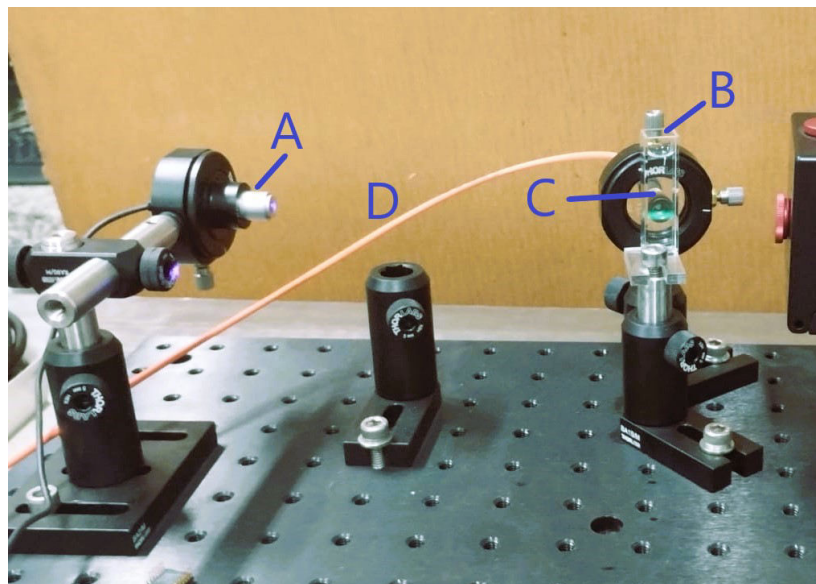
As técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e de emissão (fotoluminescência) são empregadas com o objetivo de caracterizar as propriedades ópticas dos pontos quânticos de carbono (CQDs) sintetizados. A espectroscopia UV-Vis é utilizada para identificar as transições eletrônicas características dos CQDs, bem como para avaliar os efeitos do solvente na estrutura eletrônica das amostras. Já a análise de emissão permite investigar a intensidade, a posição espectral das bandas emissivas e o deslocamento de Stokes, fornecendo informações sobre os estados de superfície, mecanismos de relaxamento e estabilidade fotoluminescente dos nanomateriais. Ambas as técnicas são fundamentais para a avaliação da eficiência óptica, estabilidade e aplicabilidade dos materiais desenvolvidos em sensores optoeletrônicos baseados em nanocompósitos.

Para as análise de absorção no UV-Vis e de emissão, Os CQDs serão colocados numa cubeta de quartzo. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis revitalizado e automatizado, baseado em um antigo modelo da Perkin Elmer (Lambda 25), originalmente inoperante, que foi modificado com o uso de Arduino, motores de passo, sensores infravermelhos e fotodetectores. A adaptação do equipamento foi realizada Laboratório Multiusuário de Óptica e Fotônica (LaMOF/UFLA),

Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras, conforme descrito por (Marques et al., 2025).

Para o espectro de emissão foram utilizados setups montados em mesa óptica, conforme Figura 3.3.

Figura 3.3 – Montagem dos setup para espectroscopia de emissão



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: (a) Laser UV; (b) Cubeta de quartzo (c) detector; (d) cabo.

Os pontos quânticos são colocados na cubeta de quartzo (b), na frente do detector (c). O laser (a) emite a luz que entra na cubeta e excita os CQDs. O detector faz a leitura e manda os dados pelo cabo (d) ao aplicativo Thorlabs no computador. A leitura é feita de modo perpendicular para evitar que o laser chegue diretamente no detector, já que meu interesse não é no laser e sim nos pontos quânticos.

3.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada com o objetivo de caracterizar quimicamente as amostras poliméricas (PS e EPS), puras e com pontos quânticos de carbono (CQDs). Essa técnica permite identificar as vibrações moleculares características dos grupos funcionais presentes na es-

trutura dos materiais, fornecendo informações detalhadas como a) identificação de bandas vibracionais características do poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS); b) comparação entre diferentes morfologias (pellets, nanofios) e compósitos com CQDs, observando variações na intensidade e posição das bandas; c) investigação da presença ou influência dos CQDs nas amostras, buscando bandas características dos pontos quânticos (como bandas D e G).

A caracterização química dos resíduos foi avaliada por espectrômetro Raman Espectrômetro microRaman Horiba LabRam HR Evolution UV-VIS-NIR, Nd-YAG laser 532nm, Laboratório Multiusuário de Óptica e Fotônica (LaMOF/UFLA), Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização morfológica das mantas nanofibras produzidas via fiação a sopro (SBS), com e sem a incorporação de CQDs. Essa técnica permitiu observar a formação e a continuidade das fibras, bem como analisar o diâmetro médio, a homogeneidade da superfície e a presença de defeitos estruturais, como *beads*. A análise por MEV também forneceu subsídios para avaliar indiretamente a influência da adição dos CQDs na morfologia dos nanocompósitos, permitindo a correlação entre os aspectos estruturais e as propriedades ópticas e elétricas observadas. Dessa forma, a MEV foi essencial para validar a eficiência da técnica SBS e para compreender a interação entre os CQDs e a matriz polimérica.

As análises serão realizadas por Microscópio Eletrônico de Varredura–STEM-FEG de ultra-alta resolução, livre de campo, modelo CLARA (TESCAN, 2021) disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), vinculado ao Departamento de Fitopatologia da UFLA. Para a preparação das amostras de mantas nanofibras, estas serão fixadas em fita de carbono dupla face, posteriormente aderida a um *stub* revestido com papel alumínio. Com o objetivo de conferir condutividade às amostras de biomassa, elas serão recobertas com partículas de ouro (Au) por meio do processo de *sputtering*, utilizando o evaporador de ouro modelo SCD 050 da Bal-Tec. Para avaliar o diâmetro e distribuição das fibras foi adotado software ImageJ (Versão 1.54p 17 de fevereiro de 2025).

3.3.3 Microscopia de fluorescência

A microscopia de fluorescência foi empregada com o objetivo de verificar a presença e a distribuição dos CQDs incorporados nas mantas nanofibrosas de PS e EPS. Essa técnica permite confirmar visualmente a emissão característica dos CQDs nas fibras, validando a incorporação bem-sucedida dos nanomateriais, sua estabilidade fotoluminescente após o processo de fiação e sua distribuição nas mantas nanofibrosas.

Para a análise de fluorescência foi utilizado o Microscópio óptico de campo claro Nikon TI-OS 100W/A, Laboratório Multiusuário de Óptica e Fotônica (LaMOF/UFLA), Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras.

3.3.4 Impedância

A caracterização elétrica por espectroscopia de impedância foi realizada com o objetivo de avaliar o comportamento dielétrico e a estabilidade capacitiva das mantas nanofibrosas produzidas. Essa técnica permite identificar a influência dos CQDs sobre a condução elétrica, a resposta capacitiva e a resistência interna do material, fornecendo subsídios para sua aplicação como sensor capacitivo em dispositivos de monitoramento óptico e eletrônico.

As mantas nanofibrosas foram depositadas entre dois eletrodos de grafite para garantir bom contato elétrico. Os testes foram conduzidos utilizando um analisador de impedância do modelo Alpha-A High Performancer Frequency Analyzer da Novocontrol Technologies.

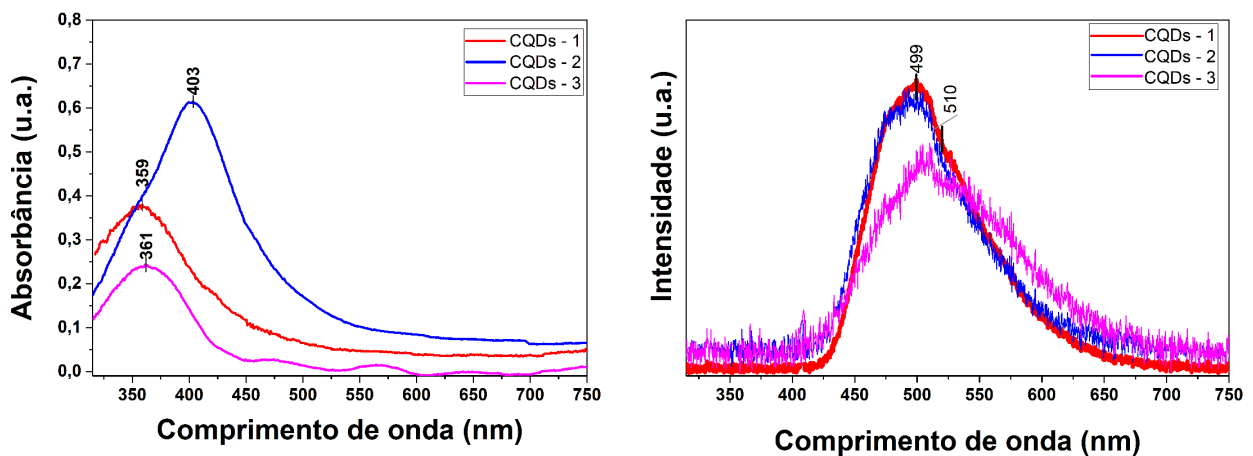
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização óptica dos CQDs

Os espectros de emissão e absorção das três amostras de pontos quânticos de carbono (CQDs), sintetizados a partir do ácido cítrico e dispersos em diferentes solventes, foram analisados para avaliar a influência da polaridade do meio nas propriedades ópticas e nas transições eletrônicas envolvidas. As faixas dos espectro de absorção e de emissão analisadas foram entre 200 nm e 1150 nm.

No espectro de absorção UV-Vis (Figura 4.1.a), observou-se que os solventes impactam significativamente os comprimentos de onda de absorção máxima. A amostra dispersa em etanol (CQDs-1) apresentou uma absorção máxima (pico) no comprimento de onda em torno de 359 nm, enquanto a amostra dispersa em clorofórmio (CQDs-3) exibiu um pico semelhante em 361 nm, muito próximo ao observado para CQDs-1. No entanto, a amostra dispersa na solução de 50% etanol e 50% clorofórmio (CQDs-2) apresentou um deslocamento para 403 nm, acompanhado de maior intensidade de absorção, sugerindo alterações eletrônicas, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, decorrentes da interação com o meio solvente (Zhu et al., 2013; Sun et al., 2006).

Figura 4.1 – Espectros de absorção (a) e emissão (b) dos CQDs de ácido cítrico.



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: CQDs-1 são os pontos quânticos em etanol, CQDs-2 são os pontos quânticos em solução 50% etanol e 50% clorofórmio e CQDs-3 são os pontos quânticos em clorofórmio.

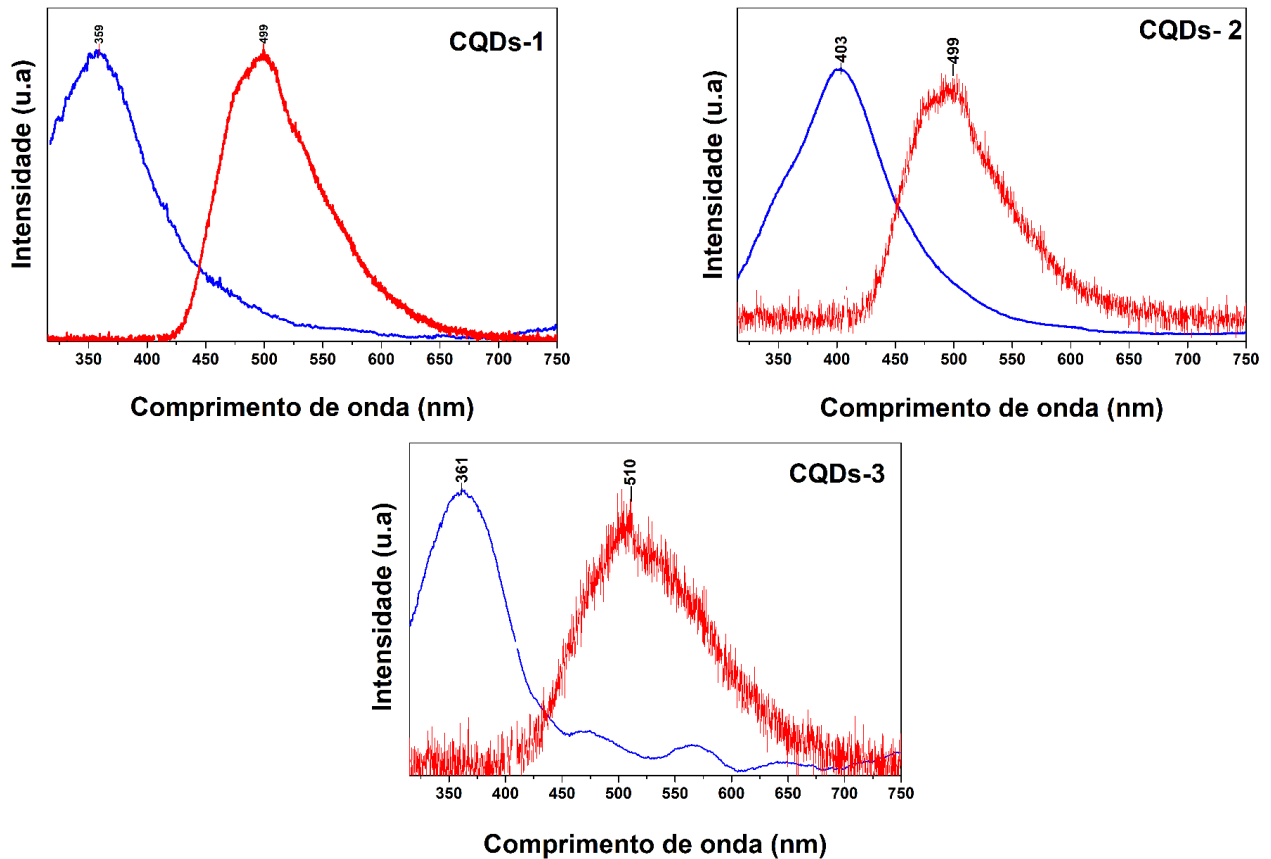
O espectro de emissão (Figura 4.1.b) das mesmas amostras foi investigado para complementar a análise das propriedades ópticas e revelou picos entre 499 nm e 510 nm, típicos de emissão verde-azulada. As amostras exibem perfis de emissão com intensidades normalizadas. CQDs-1 e CQDs-2 exibiram emissões em torno de 499 nm, enquanto CQDs-3 apresentou emissão em 510 nm. Essa variação sugere que a polaridade do solvente afeta não apenas os estados excitados, mas também a estabilidade dos centros emissores, caracterizando o fenômeno de solvatocromismo e ocorre devido às transições eletrônicas envolvidas nesses processos que são predominantemente atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ sistemas conjugados na superfície dos CQDs, altamente sensíveis ao ambiente químico. Esse comportamento também foi evidenciado nos espectros de absorção, como foi evidenciado nos trabalhos de Zhu et al. (2013), Sun et al. (2006).

A amostra CQDs-1 (Figura 4.2.a) apresentou pico de absorção em 359 nm, atribuído às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos domínios gráfiticos, regiões organizadas de átomos de carbono com sistemas conjugados. O pico de emissão em 499 nm, característico da fluorescência azul-esverdeada, resulta da recombinação entre níveis energéticos associados aos grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas e carbonilas, e aos domínios aromáticos superficiais dos CQDs (Miao et al., 2018; Wu et al., 2021; Zhu et al., 2015). Esse comprimento de onda de emissão sugere potenciais aplicações em sensores fluorescentes, bioimagem e dispositivos ópticos (Miao et al., 2018; Wu et al., 2021).

O deslocamento de Stokes observado para essa amostra (140 nm) é indicativo de processos internos de relaxação não radiativa associados a estados intermediários e defeitos superficiais. O alargamento das curvas de absorção e emissão sugerem heterogeneidade de tamanho e dispersão dos CQDs. A polaridade moderada do etanol favorece a estabilização coloidal e contribui para a intensidade fluorescente, evidenciando sua influência nos CQDs (Mohammad-Jafarieh et al., 2021; Zhu et al., 2015).

Na amostra CQDs-2 (Figura 4.2.b), o espectro de absorção apresentou um deslocamento para 403 nm, atribuída à polaridade intermediária do meio, o que reflete alterações nos níveis eletrônicos e nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ nos domínios conjugados dos CQDs (Mohammad-Jafarieh et al., 2021). A emissão permaneceu em 499 nm, indicando que os estados eletrônicos emissores não foram afetados. O deslocamento de Stokes foi de 96 nm, menor que o da amostra

Figura 4.2 – Espectro de absorção e emissão das amostras de CQDs



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: A curva azul indica o espectro de absorção e a vermelha indica o espectro de emissão.

CQDs-1, sugerindo que a combinação etanol-clorofórmio altera o ambiente local dos CQDs, reduzindo a relaxação não radiativa e promovendo uma maior estabilização dos estados excitados, o que resulta em menor perda energética entre absorção e emissão (Mohammad-Jafarieh et al., 2021; Zhu et al., 2015).

O uso de uma mistura solvente de etanol e clorofórmio, de polaridade intermediária, influencia diretamente a redistribuição dos níveis de energia eletrônicos dos CQDs. O clorofórmio, por ser menos polar que o etanol, pode reduzir a interação dos grupos polares superficiais dos CQDs com o meio, diminuindo os processos de relaxação vibracional não radiativa e promovendo uma modificação sutil na estrutura eletrônica das superfícies. Essa alteração se reflete no deslocamento

da absorção para comprimentos de onda maiores, como mostrado na Figura 4.1.a, em consonância com os artigos de Mohammad-Jafarieh et al. (2021), Wu et al. (2021).

No CQDS-2, há um alargamento na banda de emissão, o que sugere a heterogeneidade de tamanho e dispersão dos CQDs. Na absorção o pico é relativamente estreito, mas tem uma base mais alargada, o que significa que parte dos CQDs absorvem em comprimentos de ondas diferentes.

No CQDs-3 (Figura 4.2.c), apresenta um pico de absorção em 361 nm está na região do ultravioleta próximo, indicando a presença de transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (Mohammad-Jafarieh et al., 2021; Wu et al., 2017). Aqui o espectro de emissão está em 510 nm, indicando uma emissão fluorescente na região do visível na faixa do verde. O deslocamento de Stokes é de 149 nm e aponta uma grande perda energética entre a excitação e a emissão. Além disso, indica intensos processos de relaxação não radiativa, característicos de sistemas com menor estabilização eletrônica (Mohammad-Jafarieh et al., 2021; Strauss et al., 2014).

Um deslocamento como este é muito positivo para aplicações ópticas, indicando menor sobreposição entre excitação e emissão e, portanto, menores interferências e maior qualidade para aplicações em sensores ópticos ou bioimagem (Mohammad-Jafarieh et al., 2021).

A forma alargada do espectro de emissão sugere maior heterogeneidade de tamanhos e de distribuição dos CQDs em clorofórmio, possivelmente decorrente da menor interação solvente-CQDs (Mohammad-Jafarieh et al., 2021). A absorção relativamente estreita e bem definida sugere que as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ ainda dominam o comportamento óptico de excitação, com menor influência dos estados eletrônicos secundários (Zhu et al., 2015).

4.2 Espectro Raman

A caracterização química das mantas nanofibrosas foi realizada por meio da espectroscopia Raman, técnica que identifica as vibrações moleculares dos grupos funcionais presentes na estrutura, resultando em um espectro característico para cada substância analisada. Diferentes amostras (PS e EPS) analisadas em faixas de deslocamento Raman entre 200 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} . As amostras estão descritas nos quadro abaixo (Quadro 4.1):

Quadro 4.1 – Amostras

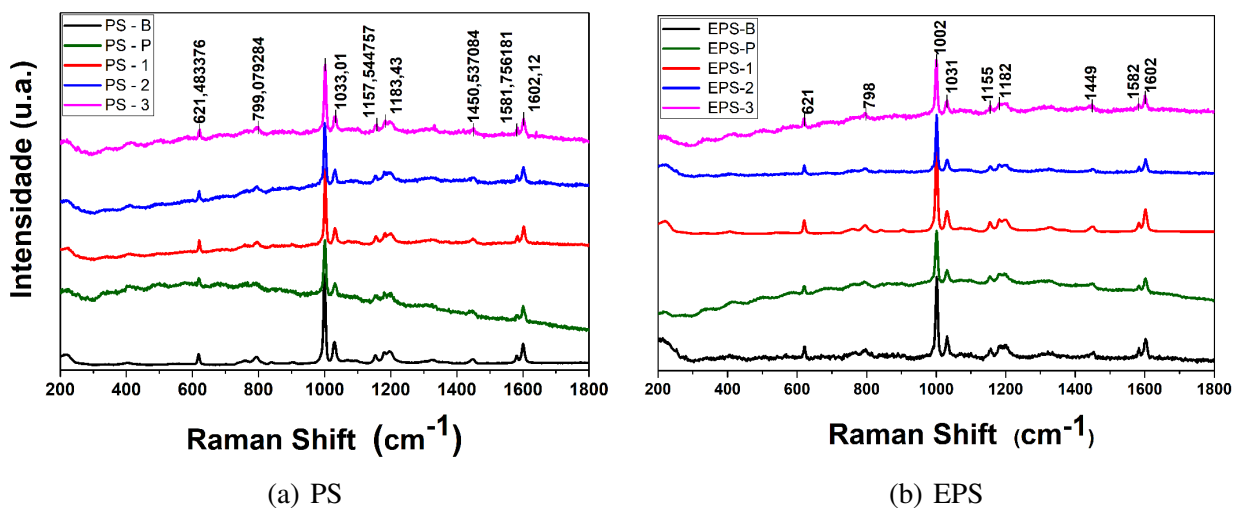
	PS	EPS
Material bulk	PS-B	EPS-B
Mantas nanofibrosas de poliestireno puros	PS-P	EPS-P
CQDs-1	PS-1	EPS-1
CQDs-2	PS-2	EPS-2
CQDs-3	PS-3	EPS-3

Dentro do intervalo medido (200 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}) não foi possível encontrar claramente a presença de outros picos Raman típicos de substâncias diferentes do PS. Geralmente, os CQDs obtidos por carbonização de ácido cítrico apresentam bandas características típicas em torno de 1350 cm^{-1} (banda D) e 1580 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} (banda G), correspondendo às estruturas grafíticas e amorfas dos CQDs de carbono (LIM et al., 2015). Contudo, nesse caso, estas bandas poderiam estar parcialmente sobrepostas com as bandas aromáticas do PS (1600 cm^{-1}). Uma análise mais aprofundada com técnicas complementares seria necessária para esclarecer plenamente a interação entre CQDs e PS e a presença explícita dos CQDs.

No espectro Raman fornecido na Figura 4.3, é possível observar várias bandas características do poliestireno (PS), que são semelhantes para o EPS. As principais bandas observadas são descritas no Quadro 4.2 com suas atribuições já consolidadas pela literatura científica especializada em materiais poliméricos. Diferenças sutis nos deslocamentos (ex.: 1031 cm^{-1} no EPS versus 1033 cm^{-1} no PS) podem indicar variações na organização molecular ou na interação química entre os componentes das amostras.

Comparando as curvas dos espectros Raman, notou-se que o PS-B apresenta o espectro mais intenso e definido. Essa característica é esperada, pois a amostra pellet apresenta alta cristalinidade e densidade estrutural, menor interação superficial, resultando em picos mais estreitos e intensos. Todavia o EPS-B mostram bandas de menor intensidade e definição, o que é esperado devido à sua estrutura mais porosa, menos densa e parcialmente amorfa, característica típica do EPS.

Figura 4.3 – Espectro Raman das amostras de CQDs



Fonte: Elaborado pela autora.

Quadro 4.2 – Determinação dos grupos químicos por espectroscopia Raman do poliestireno.

PS (cm ⁻¹)	EPS (cm ⁻¹)	Atribuição	Descrição
621	621	Deformação fora do plano	Vibração do anel benzênico
799	798	Deformação C–C e CH ₂	Vibração do anel e dos grupos CH ₂
1002	1002	Respiração do anel	Vibração simétrica do anel benzênico
1033	1031	Deformação C–H no plano	Deformação das ligações C–H no anel
1158	1155	Estiramento C–C	Vibração do esqueleto polimérico
1183	1182	Estiramento C–H	Vibração angular C–H aromático
1451	1499	Dobras CH ₂ e modos mistos	Dobra de CH ₂ acoplada a outras vibrações
1582	1582	Estiramento C _{ph} –C _{ph}	Estiramento simétrico das ligações no anel
1602	1602	Estiramento C=C	Estiramento do esqueleto do anel aromático

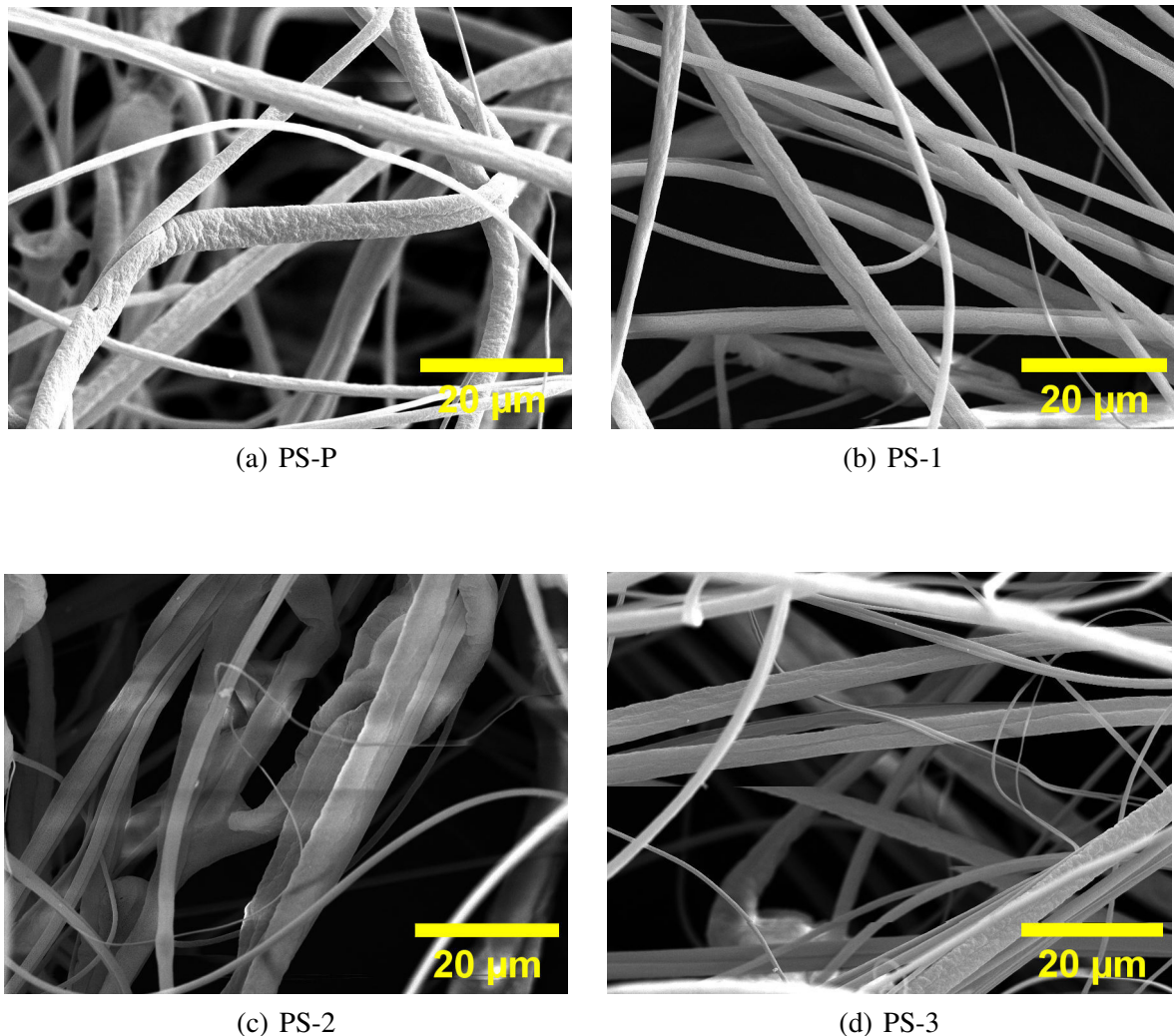
Fonte: Adaptado de Taudul, Tielens e Calatayud (2024).

Legenda: C_{ph} é o carbono pertencente ao anel benzênico da estrutura do poliestireno. C_{ph}–C_{ph} significa uma ligação entre dois carbonos do anel aromático.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das mantas nanofibrosas, com e sem a incorporação de CQDs, permitiram a avaliação detalhada da morfologia superficial das amostras. As Figuras 4.4, e 4.5 apresentam micrografias das fibras de PS e EPS, nas quais é possível observar a formação de estruturas fibrosas contínuas, com distribuição aleatória e variação no diâmetro das fibras.

Figura 4.4 – Mantas nanofibrosas de PS com e sem CQDs

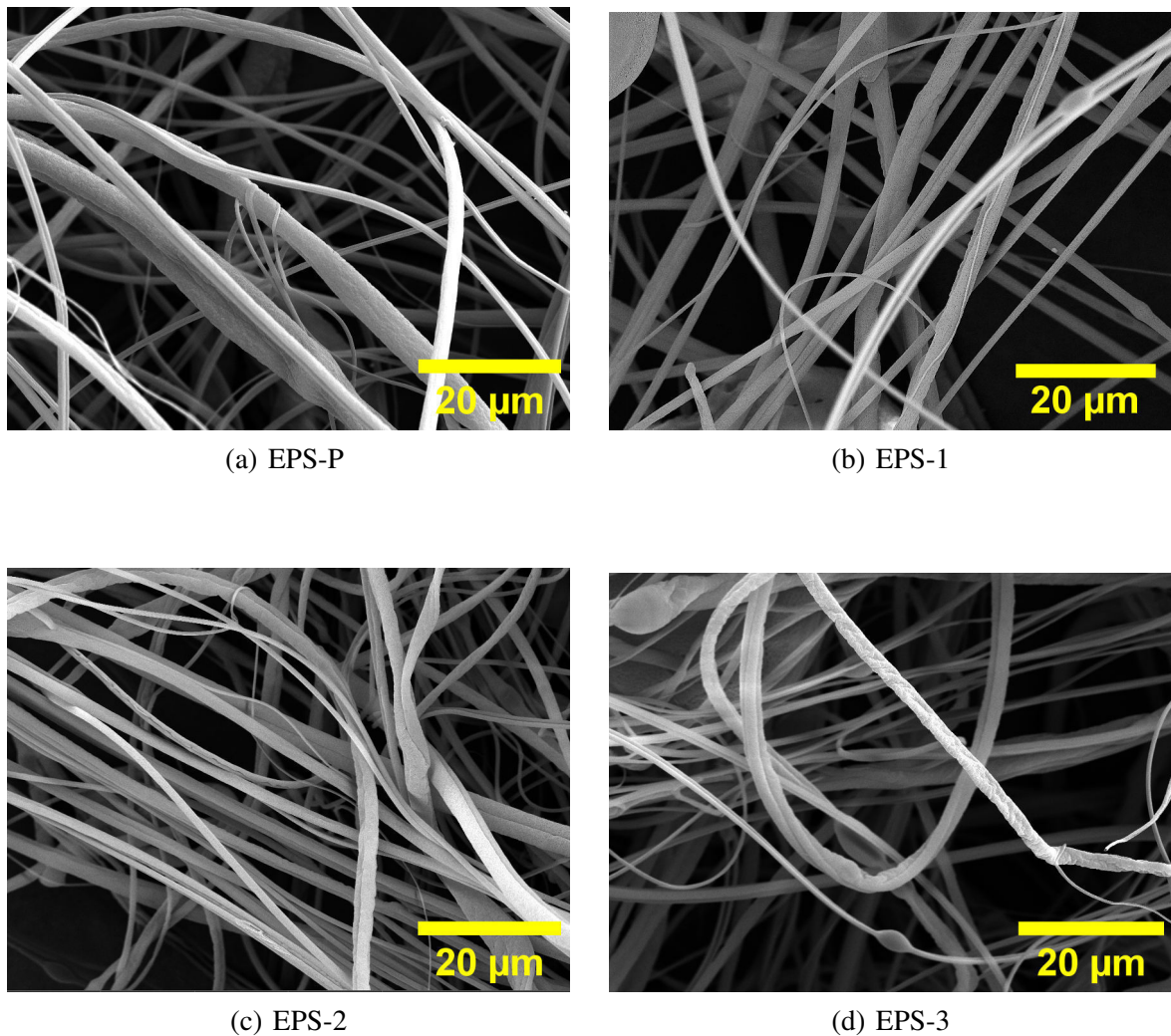


Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras analisadas, com aumento de 3.57 kx para as amostras PS-P, PS-1 e PS-2, e de 3.52 kx para a amostra PS-3.

Para a análise quantitativa dos diâmetros das fibras, foi utilizado o software ImageJ (versão 1.53t) em conjunto com o plugin MorphoLibJ (versão 1.6.4). Para cada condição experimental, foram analisadas entre 12 e 14 imagens de MEV, resultando em uma média aproximada de 550 medições por imagem e totalizando mais de 6000 valores de diâmetro por amostra. Essa abordagem permitiu uma caracterização estatisticamente robusta da distribuição de diâmetros das fibras.

Figura 4.5 – Mantas nanofibrasas de EPS com e sem CQDs



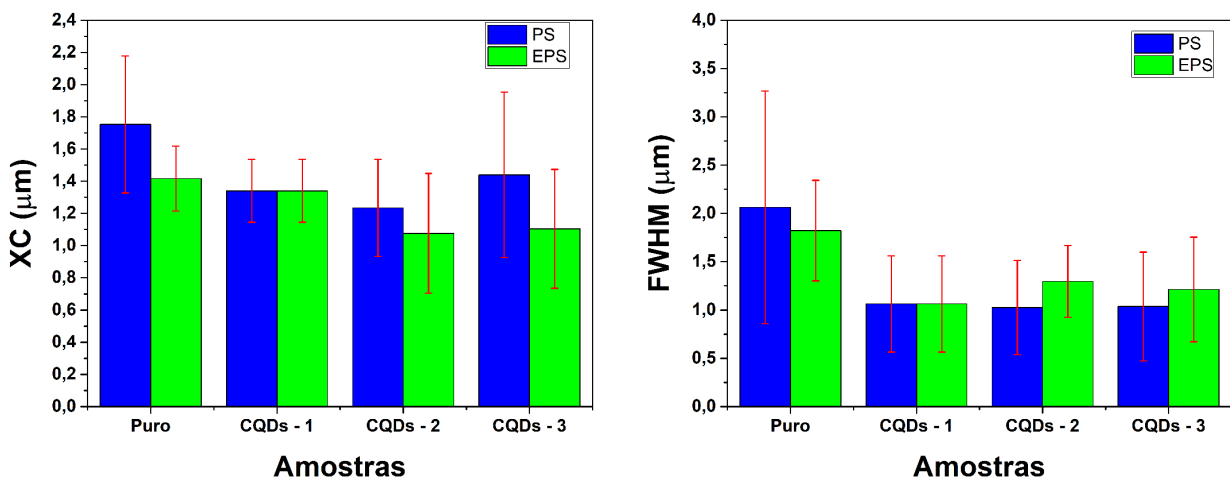
Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras à base de EPS, obtidas com aumentos de 3.53 kx para as amostras EPS-P e EPS-2, 3.45 kx para a amostra EPS-1, 3.59 kx para EPS-3.

Após a importação das imagens no software, o plugin MorphoLibJ, executou automaticamente todos os processos. Fez a conversão das imagens para escala de cinza, segmentação binária, a identificação dos contornos das fibras, extraindo os valores individuais de diâmetro de cada segmento detectado. Os dados obtidos foram organizados em histogramas de frequência, aos quais o software aplicou ajustes de curva Gaussiana. A partir dessas curvas, foram extraídos dois parâmetros principais: o XC correspondente ao valor médio dos diâmetros, e o FWHM (Largura total à meia altura), que representa a dispersão dos valores em torno da média.

Os resultados estão consolidados na Figura 4.6, que compara as amostras puras às funcionalizadas com CQDs. Observa-se que as amostras puras apresentaram os maiores valores de XC, com diâmetros médios próximos de $1,75\mu\text{m}$ (PS) e $1,44\mu\text{m}$ (EPS). Com a adição de CQDs, especialmente nas amostras CQDs-2 e CQDs-3, os valores de XC reduziram atingindo aproximadamente $1,24\mu\text{m}$ e $1,07\mu\text{m}$ respectivamente. Essa redução pode ser atribuída à interação dos CQDs com as cadeias poliméricas, favorecendo maior estabilidade e uniformidade durante o processo de fiação por sopro (SBS) (Partovi et al., 2024). As barras vermelhas no gráfico indicam o desvio padrão associado às medições. Nota-se que as amostras puras apresentam maiores desvios, evidenciando maior variabilidade dimensional e menor uniformidade. Por outro lado, as amostras com CQDs apresentam barras de erro menores, o que confirma o efeito positivo da incorporação dos CQDs na estabilidade dimensional das fibras.

Figura 4.6 – Análise do diâmetro dos fios



Fonte: Elaborado pela autora.

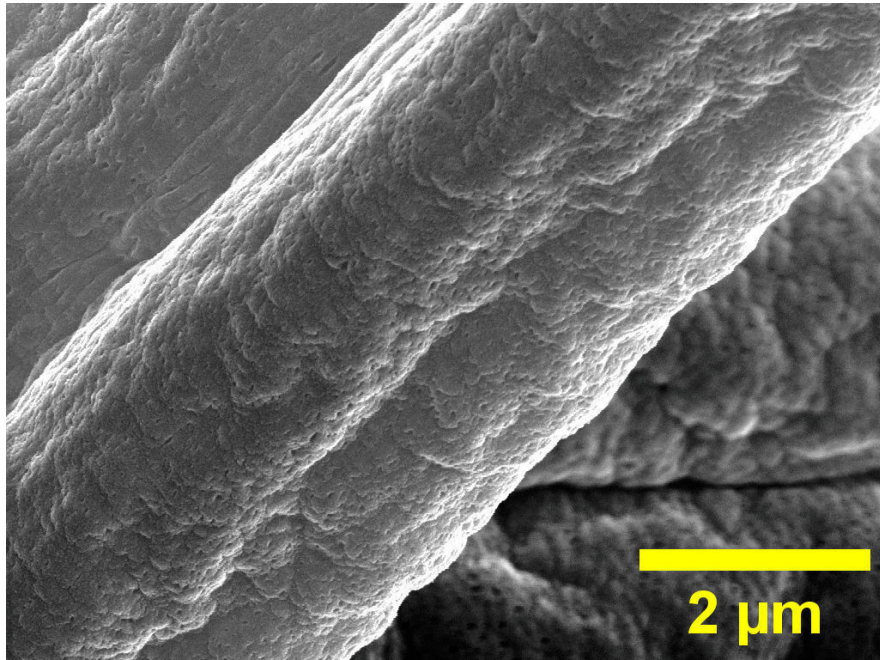
Na análise da FWHM¹ as amostras puras apresentaram os maiores valores desse parâmetro $2.06\mu\text{m}$ e $1.81\mu\text{m}$, indicando maior heterogeneidade dimensional. Já nas amostras com CQDs, especialmente CQDs-2 e CQDs-3, observou-se uma redução expressiva chegando a $2.06\mu\text{m}$ e $1.03\mu\text{m}$ da FWHM, evidenciando melhora na uniformidade do diâmetro das fibras. Esses resultados são corroborados pelas micrografias (Figura 4.5), que mostram visualmente a diminuição da dispersão de diâmetros e a maior homogeneidade estrutural nas fibras com CQDs (Miao et al., 2018). Os desvios padrão indicados pelas barras vermelhas reforçam esses resultados, com diminuição dos desvios nas fibras contendo CQDs, indicando processos mais estáveis e resultados mais reprodutíveis.

Esses resultados são consistentes com estudos anteriores que indicam a capacidade dos CQDs em modificar a viscosidade e as propriedades reológicas das soluções poliméricas, facilitando a formação de fibras mais uniformes e finas através do método de fiação por sopro (SBS) (WANG et al., 2020).

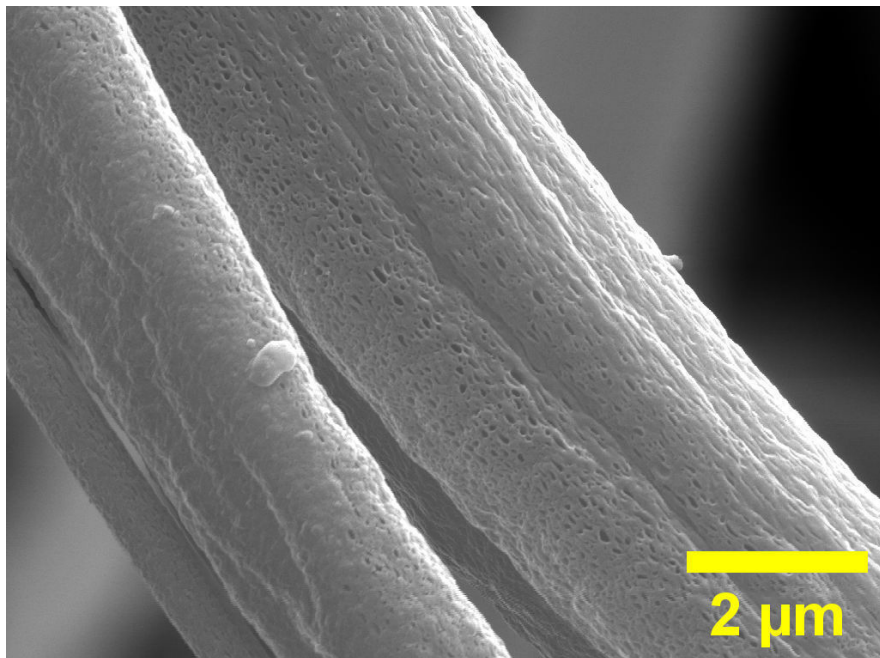
Além das variações no diâmetro, observou-se que, em todas as amostras analisadas, as fibras apresentavam superfície rugosa e porosa, conforme evidenciado nas micrografias de MEV (Figura 4.7). Esse tipo de morfologia é característico de fibras produzidas por fiação a sopro (SBS), em que a rápida evaporação do solvente durante a ejeção da solução polimérica favorece a formação de estruturas com irregularidades superficiais e porosidades na escala nanométrica. Tais características aumentam a área superficial específica, o que pode beneficiar aplicações em sensores e sistemas de liberação controlada (Medeiros et al., 2009).

¹ A FWHM é uma medida amplamente utilizada para quantificar a dispersão dos dados morfométricos obtidos por microscopia, especialmente na caracterização de nanofibras.

Figura 4.7 – Morfologia dos fios



(a) PS-2



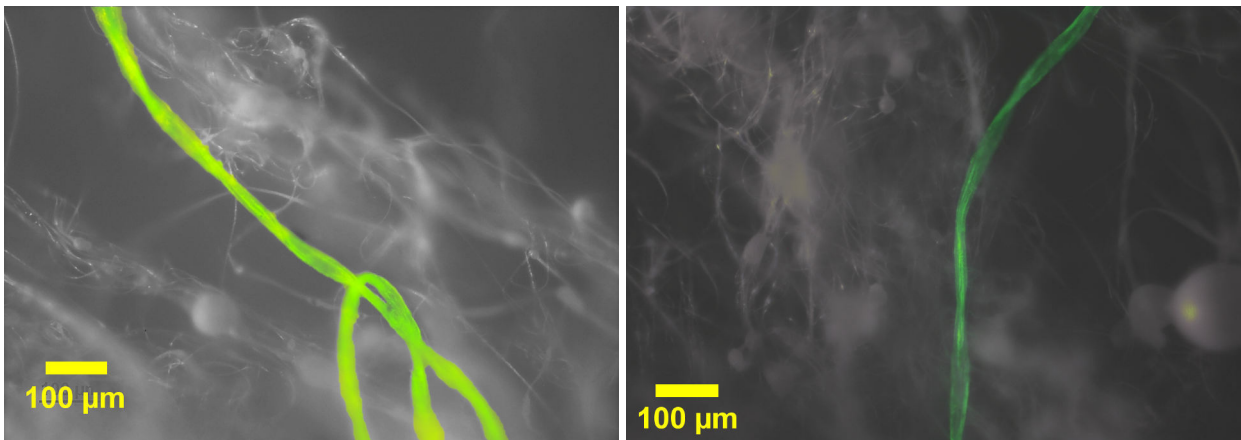
(b) EPS-1

Fonte: Elaborado pela autora.

4.4 Microscopia de fluorescência

A microscopia de fluorescência foi utilizada para verificar a presença e a distribuição dos pontos quânticos de carbono (CQDs) nas fibras poliméricas. As imagens obtidas (Figura 4.8) revelaram emissão fluorescente concentrada no interior de uma das fibras, confirmando que os CQDs foram incorporados ao material. No entanto, essa incorporação não ocorreu de forma homogênea ao longo da amostra.

Figura 4.8 – Microscopia de fluorescência (EPS-3)



Fonte: Elaborado pela autora.

A distribuição desigual dos CQDs pode ser atribuída a diversos fatores relacionados à concentração de CQDs e do processo de preparo das fibras. No processo de SBS, parâmetros como viscosidade da solução, taxa de injeção, pressão do gás, distância de trabalho e tempo de coleta influenciam diretamente a morfologia e a taxa de formação das fibras, podendo afetar também a distribuição dos CQDs ao longo da estrutura (Medeiros et al., 2009).

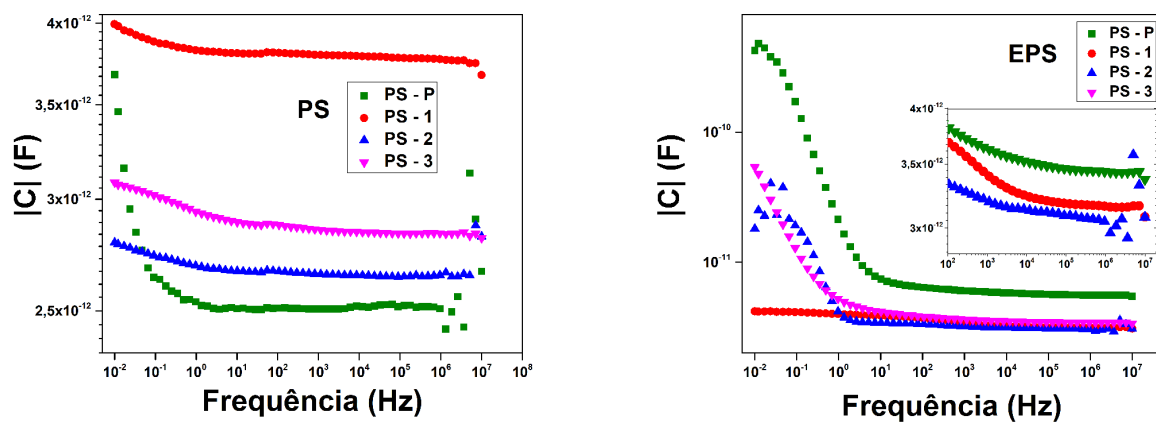
Outra possibilidade é que esse comportamento pode ser atribuído à tendência dos CQDs de formarem agregados em solução. Também pode estar relacionado à ausência de uma interação química dos CQDs com o polímero onde estão sendo incorporados, desta forma não se fixam bem na estrutura.

4.5 Análise de impedância e propriedades elétricas das mantas nanofibrosas

A caracterização dielétrica das amostras de PS e EPS, puras e dopadas com CQDs obtidos em diferentes solventes, revelou variações nos parâmetros elétricos, especialmente na constante dielétrica (ϵ) e na capacitância ($|C|$), como função da frequência.

A análise da capacitância $|C|$ em função da frequência para as amostras de PS (Figura 4.9.a) revelou um comportamento típico de materiais dielétricos, com redução do valor de $|C|$ à medida que a frequência aumenta. No entanto, em baixas frequências, observou-se que a amostra PS - 1, (CQDs em etanol), apresentou os maiores valores de capacitância, atingindo aproximadamente 4×10^{-12} F. Em seguida, a amostra PS - P apresentou valores menores, por volta de 3×10^{-12} F, enquanto as demais amostras PS - 2 e PS - 3 apresentaram valores ainda mais baixos. Esses resultados indicam que a dopagem com CQDs em etanol favoreceu o armazenamento de carga elétrica, provavelmente devido à alteração da polarização interfacial ou à presença de aglomerações de CQDs menos compatíveis com a matriz polimérica. A ordem decrescente dos valores médios de capacitância para as amostras de PS em frequências acima de 10^{-1} Hz foi: $\bar{C}_{PS-1} > \bar{C}_{PS-3} > \bar{C}_{PS-2} > \bar{C}_{PS-P}$.

Figura 4.9 – Capacitância: a) PS e b) EPS



Fonte: Elaborado pela autora.

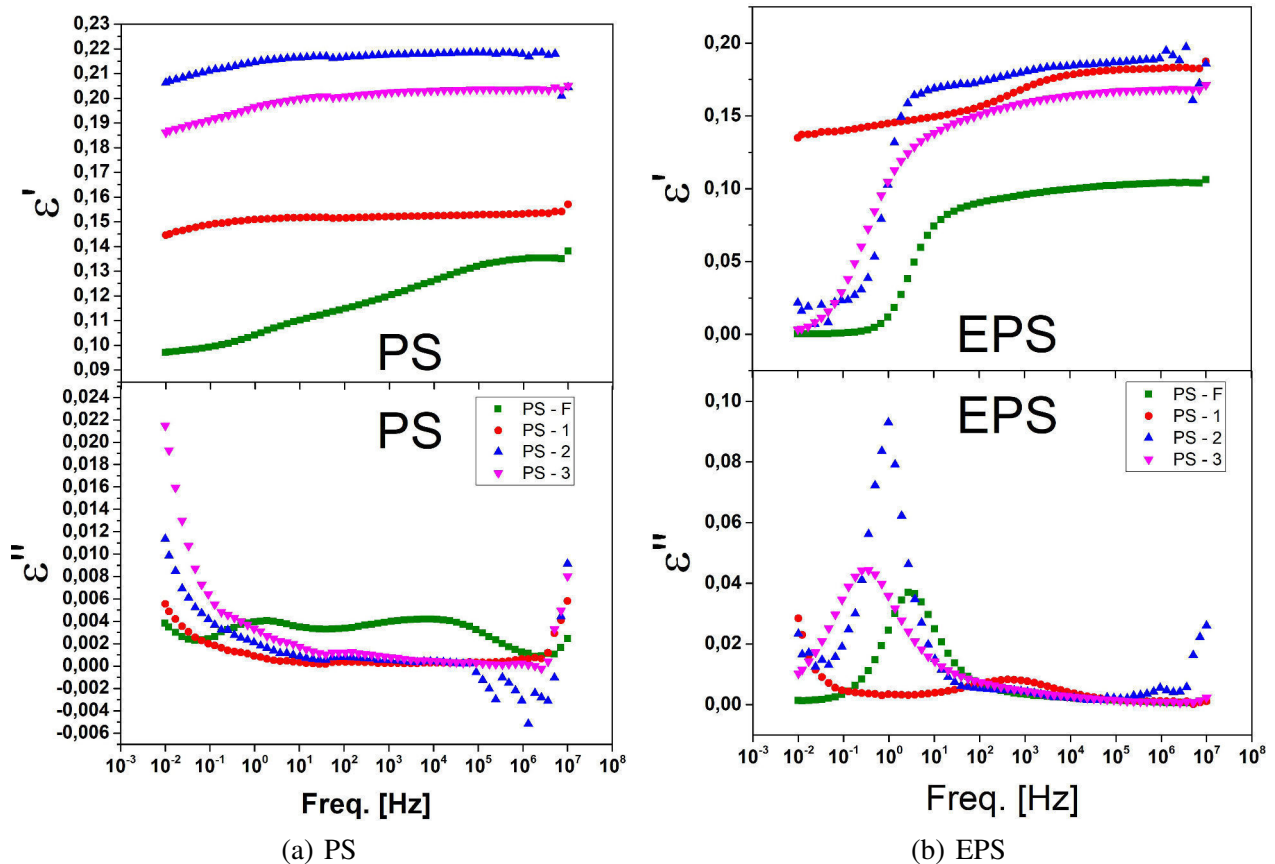
No caso do EPS (Figura 4.9.b), foi observada uma tendência semelhante de decaimento de $|C|$ com o aumento da frequência. Contudo, a diferença entre as amostras foi menos acentuada.

Em baixas frequências $< 10^0$ Hz, EPS - P apresentou os maiores valores de $|C|$, atingindo ordens de grandeza em torno de 10^{-10} F a 10^{-9} F. Esse comportamento pode ser atribuído à estrutura altamente porosa do EPS, que favorece o acúmulo de cargas em interfaces internas, resultando em elevada polarização interfacial. De forma interessante, mesmo nas frequências médias e altas (10^2 Hz a 10^6 Hz), onde normalmente os efeitos de polarização são reduzidos, o EPS puro manteve-se como a amostra com maior capacitância média, superando inclusive as amostras dopadas com CQDs. A ordem decrescente dos valores médios de capacitância para as amostras de EPS em frequências acima de 10^2 Hz a 10^6 Hz foi: $\bar{C}_{\text{EPS-P}} > \bar{C}_{\text{EPS-3}} > \bar{C}_{\text{EPS-1}} > \bar{C}_{\text{EPS-2}}$. Isso indica que, embora a dopagem com CQDs possa alterar a resposta elétrica do material, no caso do EPS ela não resultou em uma melhora na capacidade de armazenamento de carga elétrica. Pelo contrário, a introdução dos CQDs pode ter criado barreiras interfaciais ou armadilhas de carga que limitaram a polarização eficiente da matriz polimérica em altas frequências. Assim, o EPS puro demonstrou desempenho dielétrico superior, tanto em baixas quanto em altas frequências, consolidando-se como a amostra com melhor resposta capacitiva entre todas as analisadas.

A análise da constante dielétrica das amostras de PS e EPS revelou comportamentos distintos frente à frequência e à dopagem com pontos quânticos de carbono (CQDs). No caso do PS (Figura 4.10.a), constante dielétrica real (ϵ'), associada à capacidade de armazenar energia elétrica de forma não dissipada, apresentou-se estável ao longo de toda a faixa de frequência analisada (10^{-3} Hz a 10^7 Hz), indicando uma matriz homogênea e com baixa dispersão de dipolos. A dopagem com CQDs promoveu um aumento nos valores de ϵ' , sendo mais expressivo na amostra PS - 2, seguida por PS - 3 e PS - 1. A amostra PS pura (PS - P) apresentou os menores valores de ϵ' , reforçando a contribuição dos CQDs na melhoria da polarização do material. Já os valores de ϵ'' , associados às perdas dielétricas, permaneceram baixos em todas as amostras, com leves picos em baixas frequências, sugerindo a ocorrência de processos de relaxação dipolar lenta ou polarização interfacial com baixa dissipação de energia.

Para o EPS, o comportamento foi mais dinâmico. As curvas de ϵ' mostraram um aumento acentuado em baixas frequências, principalmente abaixo de 10^2 Hz, seguido de uma estabilização em faixas mais altas. Esse crescimento é típico de sistemas com forte polarização interfacial (efeito Maxwell–Wagner–Sillars), comum em materiais porosos ou compósitos. Nas frequências mais

Figura 4.10 – Constante dielétrica do PS e do EPS



Fonte: Elaborado pela autora.

elevadas, as amostras dopadas com CQDs mantiveram valores de ϵ' superiores ao EPS-P, com destaque para a amostra EPS-2 que apresentou a maior constante dielétrica real. A componente imaginária ϵ'' apresentou picos bem definidos entre 10^{-1} Hz a 10^1 Hz, evidenciando a presença de processos de relaxação dielétrica. O maior pico foi observado para EPS - 2, seguido por EPS - 3 e EPS - 1, indicando que a dopagem introduziu mecanismos adicionais de dissipação, possivelmente associados à presença de armadilhas de carga (como defeitos estruturais ou regiões com energia “mais baixa”), reorientação de dipolos e acúmulo de cargas em interfaces.

Esses resultados sugerem que a introdução de CQDs afeta o comportamento dielétrico das matrizes analisadas, aumentando tanto a capacidade de armazenamento de energia quanto as perdas associadas. O efeito é mais pronunciado no EPS, devido à sua estrutura interna heterogênea e porosa, que favorece a polarização interfacial e interações com os CQDs.

Tabela 4.1 – Valores médios estimados da constante dielétrica real (ϵ'), imaginária (ϵ'') e da capacitância ($|C|$) para as amostras de PS e EPS

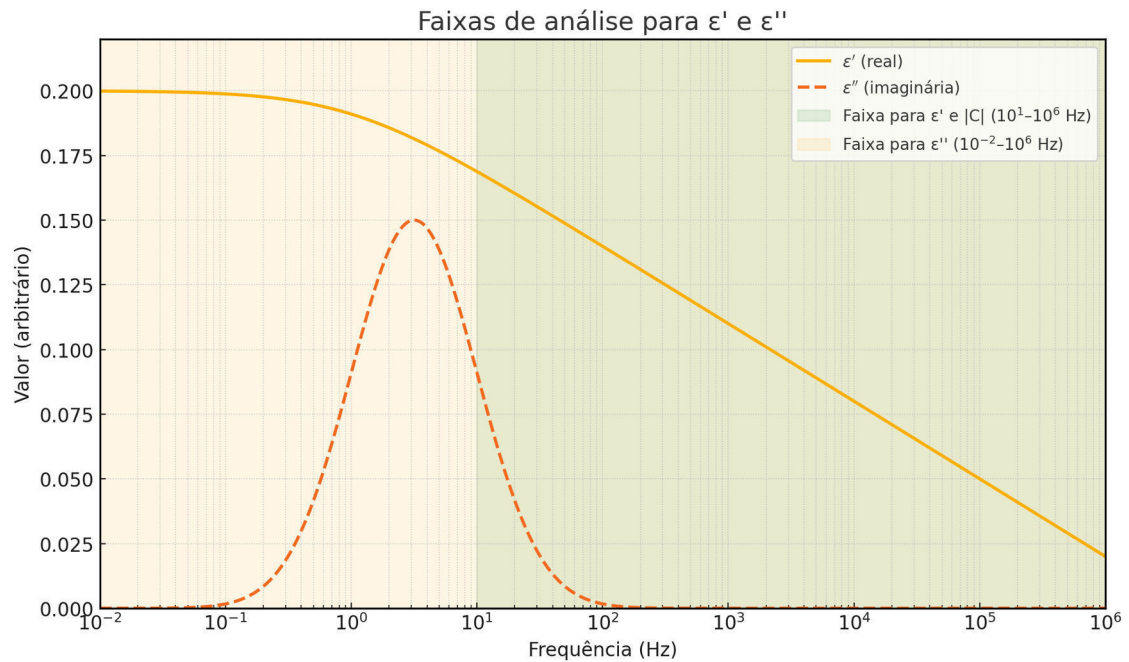
Amostra	ϵ' médio \approx	ϵ'' médio \approx	$ C $ médio (F) \approx
PS - P	0.12310	0.00355	2.51×10^{-12}
PS - 1	0.15223	0.001002	3.79×10^{-12}
PS - 2	0.21759	0.002061	2.65×10^{-12}
PS - 3	0.20232	0.003546	2.85×10^{-12}
EPS - P	0.09565	0.009846	6.05×10^{-12}
EPS - 1	0.14010	0.006219	3.41×10^{-12}
EPS - 2	0.18072	0.019338	3.2×10^{-12}
EPS - 3	0.015883	0.0015469	3.64×10^{-12}

Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: As faixas de frequência utilizadas foram 10^1 Hz a 10^6 Hz para ϵ' e $|C|$, 10^{-2} Hz a 10^6 Hz para ϵ'' .

A faixa de frequência entre 10^1 Hz a 10^6 Hz foi adotada para o cálculo médio da constante dielétrica real (ϵ') da capacitância ($|C|$) por corresponder à região de maior estabilidade dielétrica dos materiais analisados. Esse intervalo evita a influência de efeitos de polarização interfacial (como acúmulo de cargas em interfaces), que são mais pronunciados em baixas frequências, e reduz a interferência de ruídos ou quedas bruscas que podem acontecer em frequências mais elevadas. Enfim, é uma faixa mais limpa e técnica para analisar como o material realmente responde a um campo elétrico. Por outro lado, a constante dielétrica imaginária (ϵ'') foi analisada em uma faixa mais ampla, 10^{-2} Hz a 10^6 Hz, com o objetivo de abranger os processos associados às perdas dielétricas, ou seja, a parte da energia que o material dissipa como calor. Essas perdas acontecem sobretudo em baixas frequências, por mecanismos como condução de cargas e relaxação dipolar. Caso seja usado só 10^1 Hz a 10^6 Hz, os picos de perda e parte importante do comportamento elétrico do material seriam eliminados, como mostra a Figura 4.11.

Figura 4.11 – Comportamento típico da constante dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência.



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: A região verde representa a faixa de cálculo médio de ϵ' e $|C|$ (10^1 a 10^6 Hz), enquanto a região laranja corresponde à faixa expandida usada para ϵ'' (10^{-2} a 10^6 Hz).

5 CONCLUSÃO

O presente estudo comprovou a viabilidade da incorporação de pontos quânticos de carbono (CQDs), sintetizados a partir de ácido cítrico, em mantas nanofibrosas de poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS) por meio da técnica de fiação a sopro (*Solution Blow Spinning* – SBS). Os CQDs apresentaram emissão fluorescente estável, com deslocamento de Stokes significativo e sensível à polaridade do meio, demonstrando potencial para aplicações em dispositivos ópticos.

As análises revelaram que a presença dos CQDs favoreceu a formação de fibras com menor diâmetro médio e maior uniformidade dimensional, o que está associado a alterações nas propriedades reológicas da solução polimérica. A microscopia de fluorescência confirmou a presença dos CQDs nas fibras, ainda que com distribuição heterogênea, e os espectros Raman demonstraram a preservação da estrutura química dos polímeros.

Em relação às propriedades elétricas, a análise de impedância revelou que as mantas nanofibrosas exibem comportamento predominantemente capacitivo, com respostas dielétricas distintas entre PS e EPS. Para o PS, a dopagem com CQDs resultou em aumento da constante dielétrica real (ϵ'), indicando maior capacidade de polarização, especialmente na amostra PS-2. Já para o EPS, embora o material puro tenha apresentado os maiores valores de capacitância, a introdução de CQDs influenciou os mecanismos de relaxação dielétrica e polarização interfacial, com destaque para a amostra EPS-2, que apresentou maior ϵ' em altas frequências. Esses resultados reforçam o caráter capacitivo das mantas e sugerem sua aplicabilidade em dispositivos sensores ou dielétricos.

Adicionalmente, a utilização de EPS reciclado como matriz polimérica reforça a proposta sustentável do projeto, promovendo o reaproveitamento de resíduos e agregando valor a materiais de baixo custo. Assim, os nanocompósitos desenvolvidos neste trabalho representam uma alternativa promissora para sensores capacitivos, destacando-se pelo desempenho dielétrico, fluorescência e sustentabilidade.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. **Perfil 2023: As Indústrias de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil**. 2024. Acesso em: 15 mar. 2025. Disponível em: <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2024/09/PERFIL_ABIPLAST_2023.pdf>.
- ACEPE. **Página Oficial da ACEPE - Associação para a Competitividade das Empresas de Plásticos**. 2018. Acessado em: 07 mar. 2025. Disponível em: <<https://acepe.pt>>.
- ALGHURABI, P. F. et al. A literature review on the fluorescence and phosphorescent. **American International Journal of Sciences and Engineering Research**, v. 2, p. 47–55, 01 2019.
- ARQUER, F. P. G. de et al. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. **Science**, v. 373, n. 6555, p. eaaz8541, 2021. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aaz8541>>.
- ATKINS, P. **Físico-Química - Fundamentos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química - Volume 1**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química - Vol. 2**. 10. ed. [S.l.]: Grupo GEN, 2020.
- BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 38, p. 6726–6744, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.200906623>>.
- BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. 7th. ed. Butterworth-Heineman, 1999. Disponível em: <<https://archive.org/details/0347-pdf-brydson-plastics-materials-7e-butterworth-1999/mode/2up>>.
- CANEVALORO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artiliber Editora, 2002. v. 24. 18 p. Disponível em: <https://www.artliber.com.br/amostra/ciencia_dos_polimeros.pdf>.
- CAPRICHIO, J. C. et al. Upcycling polystyrene. **Polymers**, v. 14, n. 22, 2022. ISSN 2073-4360. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/polym14225010>>.
- DARISTOTLE, J. L. et al. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b12994>>.
- DAS, R.; BANDYOPADHYAY, R.; PRAMANIK, P. Carbon quantum dots from natural resource: A review. **Materials Today Chemistry**, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2018.03.003>>.
- FRIED, J. R. **Polymer science and technology**. 3th. ed. Pearson Education, 2014. Disponível em: <[https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Properties/Books/Joel%20R.%20Fried%20-%20Polymer%20Science%20and%20Technology-Prentice%20Hall%20\(2014\).pdf](https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Properties/Books/Joel%20R.%20Fried%20-%20Polymer%20Science%20and%20Technology-Prentice%20Hall%20(2014).pdf)>.

HABITZREUTER, F. et al. Biopolímeros, processamento e aplicações. In: _____. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2022. cap. 3, p. 91–132. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.5151/9786555502527-03>>.

HOCHBAUM, A. I.; YANG, P. Semiconductor nanowires for energy conversion. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 1, p. 527–546, 2010. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1021/cr900075v>>.

HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003. ISSN 0266-3538. Disponível em: <[https://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)>.

JARUSUWANNAPOOM, T. et al. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 3, p. 409–421, 2005. ISSN 0014-3057. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.010>>.

KASOUNI, A. I. et al. Citric acid-based carbon dots: From revealing new insights into their biological properties to demonstrating their enhanced wound healing potential by in vitro and in vivo experiments. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 102019, 2021. ISSN 2352-4928. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102019>>.

Knauf Isopor®. **Como é feito o EPS Isopor® ?** 2020. Disponível no YouTube. Acessado em: 07 mar. 2025. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=A5nh8LONRi0>>.

KONG, J. et al. Carbon quantum dots: Properties, preparation, and applications. **Molecules**, v. 29, n. 9, 2024. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.3390/molecules29092002>>.

KSIAŹEK, E. Citric acid: Properties, microbial production, and applications in industries. **Molecules**, v. 29, n. 1, 2024. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/molecules29010022>>.

LI, M. et al. A review of carbon and graphene quantum dots for sensing. **ACS sensors**, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acssensors.9b00514>>.

LIM, S. Y. et al. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 362–381, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C4CS00269E>>.

LUDMERCZKI, R. et al. Carbon dots from citric acid and its intermediates formed by thermal decomposition. **Chemistry – A European Journal**, v. 25, n. 51, p. 11963–11974, 2019. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201902497>>.

LUZ, M. S. d. et al. Reciclagem de poliestireno expandido (eps) recycling: Um processo ambientalmente favorável para a recuperação do poliestireno (ps) usando óleo de soja residual. **HOLOS**, v. 5, n. 39, dez. 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.15628/holos.2023.16351>>.

LYNWOOD, C. **POLYSTYRENE SYNTHESIS, CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS**. nova, 2021. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/292359791_Polystyrene_Synthesis_characteristics_and_applications>.

MACHADO, C. E. et al. Pontos quânticos de carbono: Síntese química, propriedades e aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1306–1346, 2015. Disponível em: <<https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/912>>.

Mais Polímeros. **Poliestireno (PS)**. 2019. Acessado em: 07 mar. 2025. Disponível em: <<https://maispolimeros.com.br/2019/02/25/poliestireno-ps/>>.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2th , ver e ampl. ed. [S.l.]: Editora Edgard Blucher Ltda, 1999.

MARQUES, F. A. d. M. et al. Instrumentation applied to the teaching of optics and photonics: revitalizing and automating a spectrophotometer. **Physics Education**, v. 60, p. 035021, 2025. Disponível em: <<http://doi.org/10.1088/1361-6552/adc4ae>>.

MEDEIROS, E. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, 08 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.30275>>.

MERCANTE, L. A. et al. Eletrofição: Parâmetro e configurações de sistema, tipos de fibras e métodos de modificação. In: _____. **Eletrofição e nanofibras: fundamentos e aplicações**. Atena, 2023. cap. 2, p. 13–51. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.22533/at.ed.5282313122>>.

MIAO, X. et al. Photoluminescence: Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization (adv. mater. 1/2018). **Advanced Materials**, v. 30, n. 1, p. 1870002, 2018. Disponível em: <<https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201704740>>.

MOHAMMAD-JAFARIEH, P. et al. Solvent effect on the absorption and emission spectra of carbon dots: evaluation of ground and excited state dipole moment. **BMC Chemistry**, Springer, v. 15, n. 1, p. 53, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s13065-021-00779-6>>.

MOLAEI, M. A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence. **Talanta**, v. 196, p. 456–478, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.042>>.

MONTENEGRO, R. S. P.; SERFATY, M. E. Aspectos gerais do poliestireno. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2002. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2350/1/BS%2016%20Aspectos%20Gerais%20do%20Poliestireno_P.pdf>.

Mundo Isopor. **Mundo Isopor - Informações sobre Poliestireno Expandido (EPS)**. 2024. Acessado em: 07 mar. 2025. Disponível em: <<https://www.mundoisopor.com.br/>>.

MUNSON, C. A. et al. Chapter 10 - laser-based detection methods of explosives. In: YINON, J. (Ed.). **Counterterrorist Detection Techniques of Explosives**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2007. p. 279–321. ISBN 978-0-444-52204-7. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444522047500298>>.

NATARELLI, C. V. L. et al. Introdução aos materiais poliméricos. In: _____. **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2022. cap. 2, p. 50–90. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.5151/9786555502527-02>>.

Neocort. **A diferença entre Poliestireno Expandido e Poliestireno**. 2024. Acessado em: 07 mar. 2025. Disponível em: <<https://www.neocort.com.br/posts/?dt=a-diferenca-entre-poliestireno-expandido-e-poliestireno-emxxU1JZWmtvajahPajhRc2pDeG91Zz09>>.

OLIVEIRA, J. E. et al. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: a comparative study. **Advances in Materials Science and Engineering**, Wiley Online Library, v. 2013, n. 1, p. 409572, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/409572>>.

PARTOVI, A. et al. Electrospun nanofibrous wound dressings with enhanced efficiency through carbon quantum dots and citrate incorporation. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 14, p. 19256, 2024.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 2. ed. Porto Alegre: A Educação - Cengage Learning Brasil, 2016. E-book, p. 560. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788522123391/>>. Acesso em: 20 jan. 2025. ISBN 9788522123391.

PERIN, M. **Atividade Empresarial e Sustentabilidade Ambiental: Estudo da Utilização do Calço de Embalagem dos Aparelhos Eletroeletrônicos pelas Empresas do Polo Industrial de Manaus**. Dissertação (Mestrado) — Instituto Superior de Gestão, 2013. Disponível em: <<https://comum.rcaap.pt/entities/publication/06667253-39d2-4eda-8813-d63a880d1748>>.

REZAEI, A.; HASHEMI, E. A pseudohomogeneous nanocarrier based on carbon quantum dots decorated with arginine as an efficient gene delivery vehicle. **Scientific Reports**, v. 11, p. 13790, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-93153-4>>.

SAADH, M. J. et al. Emerging pathways in environmentally friendly synthesis of carbon-based quantum dots for exploring antibacterial resistance. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 161, p. 112012, 2024. ISSN 1387-7003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700323016246>>.

SCHIAVON, M. A.; MACHADO, W. S.; LIMA, L. C. de O. Pontos de carbono: Síntese química, propriedades e aplicações—uma revisão: Carbon dots: Chemical synthesis, properties and applications—a review. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 6, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20230010>>.

SILVA, D. da et al. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (pla) in medical implants and theranostic systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 340, p. 9–14, 2018. ISSN 1385-8947. Smart nanomaterials and nanostructures for diagnostic and therapy. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471830010X>>.

SILVA, R. F. da. **Carbon Nanoparticles from 2-Aminophenol: Synthesis, Characterization and Adsorption Study**. Dissertação (Tese de Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 2022. Orientador: Volodymyr Zaitsev; Coorientadora: Albina Mikhraliieva. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.17771/PUCRio.acad.59040>>.

SILVEIRA, K. P. **Produção de nanofibras adsorventes de poliestireno através de fiação por jato de ar**. Dissertação ((Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/193151/001088910.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.

SOW, P. K. et al. Sustainable approach to recycle waste polystyrene to high-value submicron fibers using solution blow spinning and application towards oil-water separation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier, v. 8, n. 2, p. 102786, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.031>>.

STRAUSS, V. et al. Carbon nanodots: Toward a comprehensive understanding of their photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 49, p. 17308–17316, 2014. PMID: 25372278. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja510183c>>.

SUN, Y.-P. et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, p. 7756–7757, 2006. PMID: 16771487. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja062677d>>.

SZYPER, M.; ZUMAN, P. Electronic absorption of carboxylic acids and their anions. **Analytica Chimica Acta**, v. 85, n. 2, p. 357–373, 1976. ISSN 0003-2670. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267001847024>>.

TAUDUL, B.; TIELENS, F.; CALATAYUD, M. Raman characterization of plastics: A dft study of polystyrene. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 128, n. 17, p. 4243–4254, 2024. PMID: 38632700. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08453>>.

WANG, R. et al. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 3717–3734, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6TA08660H>>.

WU, H. et al. Recent advance in carbon dots: From properties to applications. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 1364–1388, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjoc.202000609>>.

WU, Z. et al. Carbon dots: materials, synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry B**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 20, p. 3794–3809, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7TB00363C>>.

ZHENG, X. et al. Glowing graphene quantum dots and carbon dots: properties, syntheses, and biological applications. **Small**, v. 11, n. 14, p. 1620–1636, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/sml.201402648>>.

ZHU, S. et al. Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. **Angewandte Chemie**, v. 125, n. 14, p. 4045–4049, 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201300519>>.

ZHU, S. et al. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. **Nano Research**, v. 8, p. 355–381, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>>.