

LUANA VENTURA DUTRA

**SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO E HETEROESTRUTURAS A
PARTIR DE RESÍDUO DE BIOMASSA: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientadores: André Fernando de Oliveira
Mayra Aparecida Nascimento

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

D978s
2022
Dutra, Luana Ventura, 1996-
Síntese de pontos quânticos de grafeno e heteroestruturas a partir de resíduo de biomassa: caracterização e aplicação / Luana Ventura Dutra. – Viçosa, MG, 2022.
1 dissertação eletrônica (90 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f.82-90.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.137>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Carbonização. 2. Semicondutores. 3. Biomassas.
4. Fotocatálise. 5. Reação de oxidação-redução. I. Moreira, Renata Pereira Lopes, 1979-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 22. ed. 661.0681

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fátima Alves CRB6/2578


LUANA VENTURA DUTRA

**SÍNTESE DE PONTOS QUÂNTICOS DE GRAFENO E HETEROESTRUTURAS A
PARTIR DE RESÍDUO DE BIOMASSA: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

APROVADA: 24 de fevereiro de 2022

Assentimento:



Luana Ventura Dutra
Autora



Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e todas as graças derramadas para que eu chegasse até este momento, à Maria Santíssima e o Glorioso São José pelo exemplo de trabalho e consolo nas aflições.

Aos meus pais, Itamar e Maria Creuza, que sempre estiveram ao meu lado e não medem esforços e orações para que seus filhos alcancem seus objetivos.

Ao meu amado noivo, Filipe, por todo carinho, atenção, companheirismo e paciência ao longo dessa jornada. Por se fazer presente todos os dias ao longo desse trabalho e desejar estar todos os outros dias ao meu lado.

Aos meus irmãos, Islã e Natã, por serem exemplos de filhos, irmãos e profissionais e por me ajudarem a superar todos os obstáculos de forma alegre e divertida.

À minha querida orientadora, Renata, por me receber em seu laboratório com toda simpatia e por me dar a oportunidade de aprender coisas novas com um time muito competente.

Aos meus coorientadores, Mayra e André Fernando, pelos sábios conselhos e auxílios nos experimentos.

Aos amigos do LANAQUA pelo companheirismo, sugestões, trocas de experiências e auxílios ao longo do mestrado, em especial à Camilla, Luiza, Gustavo e Tiago. Sem vocês não haveria este trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos.

Aos professores do Departamento de Física da UFV e ao Prof. Tótola da Microbiologia por me auxiliarem e disponibilizarem seus laboratórios para realização das análises de material.

Aos Professores e demais funcionários do Departamento de Química da UFV pelo suporte necessário.

Aos amigos que o JSC me presenteou no tempo de grupo e que estão sempre comigo.

Aos padres Paulo Dionê, José Evangelista, Lucas Germano, Cassimiro Cônego Vidigal por me acolherem na Paróquia Santa Rita todos esses anos em Viçosa, principalmente nesse tempo de pandemia, em que, mesmo com a porta do Santuário fechada, não deixaram de pastorear seus fiéis e dar-lhes o que é essencial.

Aos demais familiares, amigos e a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão desta etapa.

“Que a tua vida não seja uma vida estéril. - Sê útil. - Deixa rasto. - Ilumina com o resplendor da tua fé e do teu amor”.
(São Josemaria Escrivá)

RESUMO

DUTRA, Luana Ventura, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Síntese de pontos quânticos de grafeno e heteroestruturas a partir de resíduo de biomassa: caracterização e aplicação.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadores: Mayra Aparecida Nascimento e André Fernando de Oliveira.

Neste trabalho, foram sintetizados pontos de carbono (CDs), especificamente pontos quânticos de grafeno (GQDs), via síntese verde, empregando-se carbonização hidrotérmica (HTC) do bagaço de malte. Para isso, realizou-se um delineamento experimental (DOE), baseado na matriz de Doehlert, para se investigar a influência da temperatura e do tempo de residência HTC na fotodegradação do corante alaranjado de metila, totalizando 9 tratamentos. As suspensões coloidais contendo os CDs resultante do processo ($n = 9$) foram caracterizadas e apresentaram valores de pH menores que 3,13, elevada condutividade elétrica na faixa de 1,0-3,0 mS cm^{-1} e cargas superficiais positivas identificadas pelo potencial zeta. A correlação negativa entre potencial redox e a temperatura HTC indicaram formação de espécies mais reduzidas com o aumento da temperatura. Os espectros de FTIR também identificaram essa tendência, além de indicar uma possível autodopagem dos CDs com nitrogênio. As imagens de MET permitiram a identificação de anéis hexagonais característicos de GQDs. Uma coloração azul foi visualizada ao se emitir luz UV de 365 nm sobre a amostra, dando mais um indício de autodopagem com nitrogênio. O rendimento quântico (QY) das suspensões variou de 0,3 a 4,9 %, sendo a excitação e emissão máximas para o ponto experimental 150 °C por 14h em 327 e 400 nm, respectivamente. Nos ensaios de fotodegradação, verificou-se melhor porcentagem de degradação do AM (70%) pela suspensão tratada a 150 °C por 14 h em 7 h de reação, cuja curva cinética foi dividida em duas etapas com constantes de velocidades iguais a $1,0 \times 10^{-3}$ e $4,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. As principais espécies reativas que contribuem para o processo são o radical $\cdot\text{O}_2^-$ e os elétrons fotogerados (e_{BC}^-). Ensaios realizados com agitação no escuro antes da irradiação com luz UV indicaram que, ocorre um recobrimento dos CDs por parte das moléculas do AM, impedindo a ativação dos CDs pela luz. Foi possível se construir uma heteroestrutura CDs/ZnO que, na proporção de 2,00 mL de CDs/ g de ZnO apresentou uma constante de velocidade de $5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Com isso, foi possível destacar a importância dos CDs na área de fotocatalise e o potencial do material sintetizado a partir de resíduos de biomassa, colaborando para uma dinâmica de resíduo zero e economia sustentável nos processos industriais.

Palavras-chave: Síntese hidrotérmica. Semicondutor. Degradação. Biomassa. Fotocatálise. Alaranjado de metila.

ABSTRACT

DUTRA, Luana Ventura, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, February, 2022. **Synthesis of graphene quantum dots and heterostructures from biomass waste: characterization and application.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-advisers: Mayra Aparecida Nascimento and André Fernando de Oliveira.

In this work, carbon dots (CDs) were green synthesized, especially graphene quantum dots (GQDs), by hydrothermal carbonization (HTC) using brewer's spent grains. To this end, a Doehlert matrix-based experimental design (DOE) was performed to investigate the influence of temperature and HTC residence time on the photodegradation of methyl orange (MO) dye, totaling 9 treatments. The colloidal suspension containing CDs resultant from this process (n=9) was characterized resulting in pH values minor than 3,13, high electric conductivity in a range of 1,0-3,0 mS cm⁻¹ and positive superficial charges identified by zeta potential. The negative correlation between redox potential and HTC temperature indicates a formation of lowered species under higher temperatures. The FTIR spectrums also identified this tendency, and also indicated a possible CD's autodoping with nitrogen. TEM images allowed to identify hexagonal rings which are characteristics of GQDs. A blue color was seen when using emissions of 365nm light UV giving one more sign of nitrogen autodoping. The suspensions quantum yield ranged from 0,3 to 4,9 %. For the experimental point 150 °C for 14 h the maximum excitation and emission occurs at 327 nm and 400 nm, respectively. The photodegradation tests showed a better percentage degradation of MO by the suspension treated at 150 °C for 14h (70%) in 7 h of reaction, whose kinetic curve was divided into two steps with velocity constants equal to 1,0 x 10⁻³ min⁻¹ and 4,7 x 10⁻³ min⁻¹. The reactive species that contribute most to the process are the ·O₂⁻ radical and the radical e_{BC}⁻. Tests performed with shaking in the dark before irradiation with UV light indicated that there is a masking of the CDs by the MO molecules preventing activation of the CDs by the light. It was possible to build a CDs/ZnO heterostructure, which for an intermediate ratio of 2,00 mL of CDs /g of ZnO obtained a speed constant of 5,1 x 10⁻³ min⁻¹. With this it was possible to highlight the importance of CDs in the area of photocatalysis and the potential of the material synthesized from biomass waste, contributing to a dynamic of zero waste and sustainable economy in industrial processes.

Keywords: Hydrothermal synthesis. Semiconductor. Degradation. Biomass. Photocatalysis. Methyl orange.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.2.1. Esquema das propriedades e aplicações dos pontos de carbono. Fonte: próprio autor.....	19
Figura 2.2.2. Classificação dos tipos de pontos de carbono (CDs) em pontos quânticos de grafeno (GQDs), nanopontos de carbono (CNDs) e pontos poliméricos (PDs). Fonte: Zhu et al. (2015).	20
Figura 2.2.3. Demonstração esquemática das abordagens de síntese top-down e bottom-up dos pontos de carbono (CDs). Fonte: Adaptada de (DE; KARAK, 2017)	21
Figura 2.2.4. Esquema da síntese hidrotérmica de biochar e pontos de carbono. Fonte: adaptada de Wu et al. (2014).....	24
Figura 2.2.5. a) Esquema de síntese de pontos de carbono (CDs) por método de carbonização hidrotérmica (HTC). b) Representação da degradação fotocatalítica do azul de metileno por pontos de carbono (CDs) suportados em nanofibras de TiO ₂ (TYAGI et al., 2016).....	25
Figura 2.2.6. a) Imagens de MET e b) HRMET de pontos de carbono produzidos a partir de resíduos de palma em pó (ZHU et al., 2020), c) Difratoograma de raios X de pontos de carbono provindos de resíduo de casca de arroz (WONGSO et al., 2020), d) Imagens fotográficas de CDs sob luz UV em luz natural, 254, 302 e 365 nm e) Espectro Raman de pontos de carbono autodopados com nitrogênio produzidos com casca de banana (ATCHUDAN et al., 2020), f) Espectro de FTIR de pontos de carbono (ZHAO et al., 2015)	27
Figura 2.2.7. Espectros de absorção UV-Visível de pontos de carbono autodopados com nitrogênio derivados de a) C-CDs (baseados em celulose), P-CDs (baseados em proteínas), PS-CDs (baseados em casca de amendoim), b) CS-CDs (baseados em talos de algodão CDs) e S-CDs (baseados em farinha de soja) (LIU et al., 2020). c) Espectro de absorção UV-Visível de pontos de carbono de fruto de durian sem dopagem de enxofre, d) Espectros de absorção UV-Visível, fotoluminescência (PL) e de excitação de fotoluminescência (PLE) de pontos de carbono autodopados com enxofre (WANG et al., 2018).....	30
Figura 2.2.8. Fluxograma do processo de produção de cerveja e geração de resíduos sólidos. Adaptada de Mathias; Mello; Sérvulo (2014)	32
Figura 2.2.9. Representação esquemática dos pontos do planejamento de Doehlert para duas variáveis. Fonte: adaptada de Gomes et al. (2019).....	34
Figura 2.2.10. Processo fotocatalítico utilizando pontos de carbono como semicondutor e as possíveis aplicações. Fonte: Adaptada de Han et al. (2018)	35
Figura 2.2.11. Mecanismo geral de fotoativação de catalisadores. Fonte: Teixeira, Jardim (2004)	36
Figura 3.1.1. Estrutura química do corante Alaranjado de Metila.	40
Figura 3.2.1. Representação do reator de fotocatalise com luz UV	44

Figura 3.3.1. Relação do pH e potencial redox com a temperatura absoluta das suspensões coloidais contendo CDs provindas do tratamento HTC do bagaço de malte com tempo de residência de 14h	48
Figura 3.3.2. Relação entre condutividade e pH das suspensões coloidais contendo CDs provindas do tratamento HTC do bagaço de malte com tempo de residência de 14h.....	49
Figura 3.3.3. Imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos CDs.....	51
Figura 3.3.4. Espectro FTIR da dispersão coloidal contendo CDs a partir do tratamento hidrotérmico ativado com H ₃ PO ₄ do bagaço de malte.	52
Figura 3.3.5. a) Espectros de absorção UV-vis, emissão e excitação da dispersão coloidal contendo CDs do tratamento HTC 150 °C, 14 h. b) Suspensão contendo CDs sob irradiação de luz natural, UV com 254 nm e UV com 365 nm.	53
Figura 3.3.6. a) Espectros de fluorescência para as suspensões coloidais contendo CDs provindas do tratamento hidrotérmico do bagaço de malte; b) linearidade entre intensidade de fluorescência e absorbância de alíquotas de 25 a 50 µL da suspensão tratada a 150 °C por 14 h diluídas em balão de 10,00 mL para cálculo do rendimento quântico.	54
Figura 3.3.7. Relação linear entre: a) intensidade de fluorescência e a temperatura de síntese HTC dos CDs com tempo de residência de 14 h; b) comprimento de onda máximo de emissão e a temperatura de síntese HTC dos CDs com tempo de residência de 14 h.....	55
Figura 3.3.8. a) Espectro de absorção UV-Vis do alaranjado de metila em concentrações de 1,00 -10 mg L ⁻¹ ; b) Curva analítica do alaranjado de metila.....	56
Figura 3.3.9. Representação gráfica da influência da agitação do sistema no escuro antes de iniciar a reação com luz UV da fotodegradação do alaranjado de metila pela suspensão contendo CDs	57
Figura 3.3.10. Fotodegradação do corante alaranjado de metila (AM, 50 mg L ⁻¹) com dispersões coloidais de CDs provindo do tratamento HTC do bagaço de malte em diferentes temperaturas e tempo de reação.....	59
Figura 3.3.11. Superfície de resposta para porcentagem de fotodegradação do alaranjado de metila pela suspensão contendo CDs em função da temperatura e do tempo do tratamento HTC.	60
Figura 3.3.12. Espectros de absorção UV/vísivel em diferentes tempos da fotodegradação corante alaranjado de metila por dispersão coloidal contendo CDs provindos da biomassa do bagaço de malte	61
Figura 3.3.13. Curva cinética da reação de fotodegradação do alaranjado de metila pela suspensão de CDs, tratada por HTC a 150 °C por 14 dividida em duas etapas no ajuste de pseudo- primeira ordem.....	62
Figura 3.3.14. Remoção do corante AM por dispersão coloidal contendo CDs sem inibidor e com os inibidores Na ₂ EDTA, p-BZN, nitrato de prata (AgNO ₃) e álcool t-butílico (TBA). Os ensaios foram realizados com repetição.	63

Figura 4.3.1. FTIR do ZnO, ZnO com acetona e das heteroestruturas CDs/ZnO.....	71
Figura 4.3.2. Imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da heteroestrutura CDs/ZnO.....	72
Figura 4.3.3. Difratoograma de raios-X do ZnO, ZnO com acetona e das heteroestruturas CDs/ZnO.....	73
Figura 4.3.4. Fotodegradação do alaranjado de metila por ZnO e ZnO-Acetona ao longo do tempo de reação.....	75
Figura 4.3.5. Fotodegradação do alaranjado de metila utilizando ZnO, ZnO-Acetona e as heteroestruturas formadas com suspensões de CDs dialisadas e a heteroestrututa H2 com a suspensão de CDs sem diálise.....	76
Figura 4.3.6. Representação geral do mecanismo da fotodegradação do alaranjado de metila pela heteroestrutura CDs/ZnO sob irradiação UV.....	76
Figura 4.3.7. Curva cinética da reação de fotodegradação do alaranjado de metila pelas heteroestruturas e ZnO-Acetona.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2.1. Processos de síntese de pontos de carbono (CDs) a partir de diferentes biomassas, as respectivas condições de processos e aplicações	22
Tabela 2.2.2. Principais bandas de grupos orgânicos encontrados nos pontos de carbono.....	28
Tabela 2.2.3. Comprimento de onda de excitação(λ_{ex}) e rendimento quântico (QY) usando sulfato de quinina como referência (QY 54%) de diferentes fontes de biomassa.....	31
Tabela 3.1.1. Classificação dos tipos de corantes de acordo como material de fixação. Fonte: Veloso (2012).....	39
Tabela 3.2.1. Níveis experimentais na matriz de Doehlert das variáveis independentes para síntese HTC de CDs.	42
Tabela 3.3.1. Respostas do planejamento experimental pelo modelo de Doehlert variando temperatura e tempo do tratamento HTC.	46
Tabela 3.3.2. Matriz de Doehlert com valores experimentais das variáveis temperatura (T) e tempo (t) do tratamento HTC do bagaço de malte, com resposta associada à porcentagem de fotodegradação do corante alaranjado de metila em 7 h de reação.	58
Tabela 4.3.1. Constantes de velocidade da reação (k) no modelo de pseudo-primeira ordem e o coeficiente de correlação (R^2) obtidos da fotodegradação do AM.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

QY Rendimento Quântico

CDs Pontos de carbono

GQDs Pontos quânticos de grafeno

CNDs Nanopontos de carbono

PDs Pontos poliméricos

HTC Carbonização hidrotérmica

DOE Delineamento experimental

FTIR Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

MET Microscopia Eletrônica de Transmissão

DRX Difração de raios X

AM Alaranjado de Metila

TBA álcool t-butílico

p-BZN *p*-benzoquinona

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	15
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS E REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1. OBJETIVOS	18
2.2. REVISÃO DE LITERATURA	19
2.2.1. Pontos de Carbono	19
2.2.2. Métodos de síntese	20
2.2.3. Propriedades e aplicações	26
2.2.4. Bagaço de Malte	31
2.2.5. Delineamento experimental	33
2.2.6. Fotocatálise	35
CAPÍTULO 3: SÍNTESE DE PONTOS DE CARBONO E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE	38
RESUMO	38
3.1. INTRODUÇÃO	39
3.2. METODOLOGIA	41
3.2.1. Reagentes.....	41
3.2.2. Obtenção da biomassa	41
3.2.3. Síntese HTC de CDs a partir de resíduo de bagaço de malte	41
3.2.4. Caracterização	42
3.2.4.1. Caracterização físico-química.....	42
3.2.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	42
3.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
3.2.4.4. Espectroscopia de absorção Molecular UV/Vis.....	43
3.2.4.5. Espectroscopia de Fluorescência.....	43
3.2.5. Fotodegradação do alaranjado de metila.....	44
3.2.6. Estudo cinético.....	45
3.2.7. Investigação do mecanismo de fotodegradação do alaranjado de metila	45
3.3. RESULTADOS	46
3.3.1. Síntese e caracterização dos pontos de carbono	46
3.3.2. Fotodegradação do alaranjado de metila.....	55
3.3.2.1. Ensaio preliminares	55
3.3.2.2. Aplicação dos CDs na fotodegradação do alaranjado de metila.....	57

3.3.2.3.	Estudo cinético.....	60
3.3.2.4.	Estudo do mecanismo de fotodegradação do AM	62
3.4.	CONCLUSÃO PARCIAL	64
	CAPÍTULO 4: SINTESE DE CDS/ZnO E APLICAÇÃO	65
	RESUMO	65
4.1.	INTRODUÇÃO	66
4.2.	METODOLOGIA	68
4.2.1.	Reagente	68
4.2.2.	Preparação da heteroestrutura CDs/ZnO.....	68
4.2.3.	Caracterização	68
4.2.3.1.	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	68
4.2.3.2.	Difração de raios X (DRX)	69
4.2.3.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	69
4.2.4.	Fotodegradação do alaranjado de metila.....	69
4.2.5.	Estudo cinético.....	70
4.3.	RESULTADOS.....	71
4.3.4.	Caracterização do ZnO e das heteroestruturas CDs/ZnO	71
4.3.5.	Fotodegradação do alaranjado de metila.....	74
4.4.	CONCLUSÃO PARCIAL	78
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIA.....	82

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

Dentre os impactos causados pelo avanço da modernidade estão a geração de resíduos sólidos, agroindustriais, têxtil, alimentares e a dificuldade da gestão ambiental correta do que é descartado. Estima-se que aproximadamente 140 bilhões de toneladas de resíduos de biomassa são gerados anualmente no planeta (TRIPATHI et al., 2019). Esse crescente índice de poluição ambiental despertou o interesse na busca por alternativas que minimizem os impactos e proponham novos destinos aos resíduos gerados (PEREIRA L.; ASTRUC, 2021). Nesse sentido, pesquisas se direcionam para a utilização de resíduos de biomassa para geração de produtos com valor agregado via síntese verde, visando sustentabilidade e baixo custo, promovendo uma economia circular, que garanta um sistema com resíduo zero. O destaque do uso dessa matéria-prima, em diversas áreas, têm sido os materiais constituídos a base carbono, graças às propriedades de superfície, alta condutividade, estabilidade, estrutura maleável e baixa toxicidade. Essas características permitem potenciais aplicações como adsorventes, em reações catalíticas, na área da biologia celular e biomedicina, entre outras (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018).

Um material à base de carbono, descoberto em 2004, são os promissores pontos de carbono (CDs). Esses compostos consistem em nanopartículas com dimensão zero, tamanho variando entre 2 e 10 nm, superfície funcionalizada por grupos como hidroxila, epóxi e ácido carboxílico, os quais apresentam capacidade de emitir fluorescência (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; PEREIRA L.; ASTRUC, 2021; ZAHEDIFAR et al., 2020). Esses CDs, bem como outros materiais à base de carbono, foram inicialmente produzidos por meio de fontes como carvão mineral (YE et al., 2013) e coque de petróleo (KAWANO et al., 2008). Porém, tais recursos são não renováveis, além de se encontrarem em processo de escassez, inviabilizando o atendimento à demanda.

Neste contexto, surge-se a necessidade de se encontrar outro tipo de matéria prima. Dessa forma, os resíduos de biomassa surgem como alternativa atraente, pois são renováveis, com teor de carbono considerável de cerca de 50% em peso, menor custo e ecológicos (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; MENG et al., 2019). Essa biomassa residual pode ser obtida a partir de resíduos do agronegócio, de restos de alimentos ou de resíduos sólidos urbanos. O uso de tais resíduos para preparação de CDs torna possível a transformação de um material de baixo valor, ou que requer investimento para manejo adequado e que ocasiona impactos ambientais negativos, em materiais com propriedades muito interessantes (PEREIRA

L.; ASTRUC, 2021; WANG et al., 2019; YANG et al., 2014a).

Por ser um país com destaque na produção agrícola, a geração de resíduos no Brasil advém, principalmente, deste setor, com destaque para a indústria cervejeira, que é responsável por cerca de 2% do PIB nacional, sendo o Brasil o terceiro maior produtor de cerveja do mundo (MARCUSO; MULLER, 2017). Da produção cervejeira, o bagaço de malte é o principal resíduo sólido, compondo cerca de 85% do total de resíduo gerado, o que corresponde a 1,7 milhões de toneladas por ano de bagaço (FIGUEIRA; SILVA, 2020; RODRIGUES et al., 2015). A destinação final desse resíduo comumente é a ração animal. Contudo, a alta umidade, elevado teor de matéria orgânica e manejo inadequado são desafios encontrados nesta aplicação. Por isso, há uma necessidade de estudos para novas aplicações dessa biomassa, principalmente aquelas que tirem proveito do considerável teor de carbono, bem como da heterogeneidade do bagaço.

Os CDs apresentam propriedades como fotoluminescência, biocompatibilidade, estabilidade química, transferência eletrônica fotoinduzida, boa solubilidade em água, sendo de fácil funcionalização (WANG et al., 2019; YANG et al., 2014a). Essas propriedades proporcionam a sua aplicação em áreas como biomedicina (JALEEL; PRAMOD, 2018), sensores (WANG et al., 2016c), células solares (GHADARI et al., 2020) e, recentemente, em reações fotocatalíticas (HAN et al., 2018; ZAHEDIFAR et al., 2020). Um dos motivos dessa aplicação na fotocatalise, que pode ocorrer com os CDs puros ou com formação de heteroestruturas, deve-se ao fato de os pontos de carbono serem capazes de absorver fótons de radiação ultravioleta, visível e no infravermelho próximo, além de defeitos de superfície que atuam como sequestradores de e^- , retardando a recombinação dos pares e^-/h^+ (DAS et al., 2019; HENG et al., 2021).

Existem diferentes metodologias de síntese dos CDs, que serão citadas no decorrer deste trabalho. Contudo, o método de carbonização hidrotérmica (HTC), que consiste na degradação termoquímica de moléculas orgânicas ou polímeros na presença de água ou solvente orgânico em sistema fechado, com moderadas temperaturas e pressão por um determinado tempo (KANG et al., 2020; LIU et al., 2020; MENG et al., 2019; PEREIRA L.; ASTRUC, 2021; WANG et al., 2019; WU et al., 2014) tem atraído grande atenção. Esse processo apresenta vantagens como maior eficiência energética, simplicidade e versatilidade de processo, resultando em partículas de tamanho quase uniformes, baixo custo e, por ser um processo verde,

é considerado ambientalmente amigável (GUIOTOKU; HANSEL; NOVOTNY, 2012; PEREIRA L.; ASTRUC, 2021; KANG et al., 2020; WANG et al., 2019).

Diante do exposto, este trabalho visou sintetizar CDs a partir resíduos de biomassa de bagaço de malte, por um processo sustentável, verde, visando aplicar os CDs na fotodegradação de corante têxtil, bem como a construção de uma heteroestrutura de pontos de carbono com ZnO. Esta dissertação foi dividida em quatro capítulos, sendo a **Introdução Geral** descrita no Capítulo 1. No Capítulo 2 são descritos os **Objetivos** do trabalho, geral e específicos, juntamente com uma revisão da literatura. No Capítulo 3 é abordada a **Metodologia**, contendo o delineamento experimental da síntese dos CDs a partir do tratamento HTC da biomassa de bagaço de malte, a caracterização do material obtido e a aplicação na fotodegradação do corante têxtil alaranjado de metila. No Capítulo 4, partindo-se da melhor condição de síntese dos CDs determinadas no capítulo anterior, o material foi utilizado na construção de uma heteroestrutura com o óxido de zinco, formando CDs/ZnO, que também foi aplicada na fotodegradação do alaranjado de metila. Ao final são apresentadas a **Conclusão** geral e as **Perspectivas** para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS E REVISÃO DE LITERATURA

2.1. OBJETIVOS

2.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho consistiu em sintetizar pontos de carbono (CDs) a partir de resíduos do bagaço de malte via carbonização hidrotérmica *one-pot*, caracterizá-los, aplicá-los na remoção de corantes têxteis, empregando o corante alaranjado de metila como molécula modelo, e, por fim, utilizá-los para a construção de uma heteroestrutura com outro semiconductor, o ZnO.

2.1.2. Objetivos específicos

- Produzir CDs a partir da biomassa bagaço de malte;
- Determinar as condições adequadas de temperatura e tempo de residência do tratamento hidrotermal da biomassa para obtenção de CDs;
- Caracterizar os CDs obtidos nas diferentes condições experimentais quanto ao pH, condutividade elétrica, potencial redox, potencial zeta, rendimento quântico (QY), por Microscopia Eletrônica de Transmissão e pela Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Aplicar os CDs na fotodegradação da molécula modelo alaranjado de metila;
- Avaliar a cinética do processo de fotodegradação da molécula modelo na presença dos CDs;
- Investigar os agentes ativadores para a reação de fotodegradação com os CDs.
- Construir uma heteroestrutura composta por CDs e ZnO
- Caracterizar a heteroestrutura por Microscopia Eletrônica de Transmissão e pela Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Aplicar a heteroestrutura na fotodegradação da molécula modelo.

2.2. REVISÃO DE LITERATURA

2.2.1. Pontos de Carbono

Durante a análise de eletroforese e purificação de fragmentos da síntese de nanotubos de carbono, Xu *et al.* (2004) identificaram duas impurezas, sendo uma delas carbono tubular curto e a outra carbono fluorescente, que despertou o interesse dos pesquisadores para novos estudos. Esse material, os pontos de carbono (CDs) apresentam propriedades promissoras e distintas aplicações, como ilustrado na Figura 2.2.1 (MENG *et al.*, 2019; SEMENIUK *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2004). CDs é a classificação dada a novos materiais de carbono com dimensões zero, tamanho de partícula entre 2-20 nm, hibridização sp^2 e/ou sp^3 , alta capacidade de fluorescência e com grande quantidade de grupos funcionais de superfície contendo oxigênio, tais como, hidroxila, epóxi e ácido carboxílico (PEREIRA L.; ASTRUC, 2021; SEMENIUK *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2004).

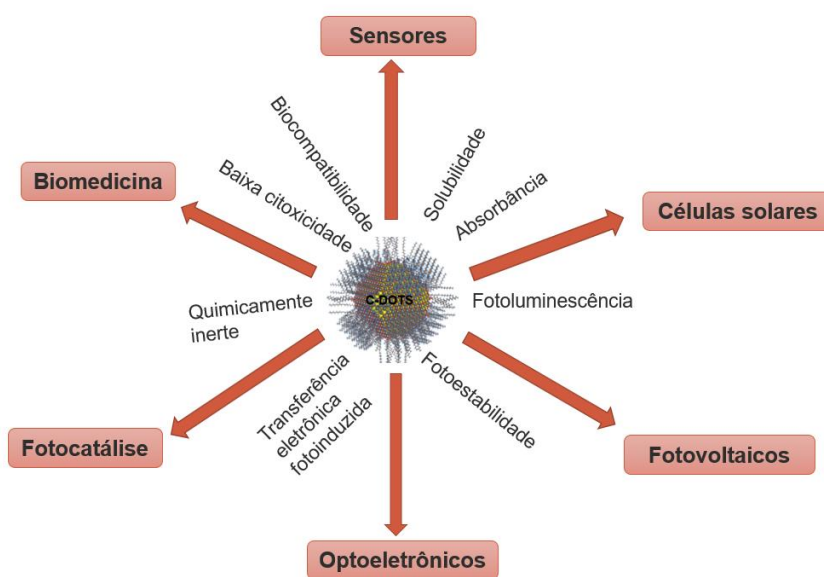


Figura 2.2.1. Esquema das propriedades e aplicações dos pontos de carbono. Fonte: próprio autor.

Como a maioria dos materiais de carbono, os CDs foram inicialmente produzidos a partir de matérias-primas como carvão (YE *et al.*, 2013) e coque de petróleo (KAWANO *et al.*, 2008). Porém, isso vem mudando com as pesquisas, as quais têm utilizado resíduos de biomassa como precursores do CDs, o que tem feito com que, além do carbono (C), eles apresentem nitrogênio (N), oxigênio (O), hidrogênio (H) e, dependendo da fonte de biomassa, enxofre (S) (MENG *et al.*, 2019).

Estruturalmente, os pontos de carbono (CDs) possuem diferenças por isso, geralmente, são classificados em pontos quânticos de grafeno (GQDs), pontos quânticos de carbono (CQDs) e pontos poliméricos (PDs), como esquematizado na Figura 2.2.2. Os GQDs possuem uma faixa de tamanho de 2-20 nm e são compostos majoritariamente por átomos de carbonos com hibridização sp^2 envolvidos por domínios cristalinos, que formam uma rede de cerca de 0,24 nm, sendo o lado horizontal maior que o vertical e com poucas camadas de grafeno, por vezes apenas uma. Os CQDs possuem distribuição de tamanho de 2-10 nm e um núcleo grafítico com carbono de hibridização sp^2 rodeado por uma matriz de carbono sp^3 , exibindo menor cristalinidade que os GQDs. Já os PDs são constituídos de um núcleo de carbono envolto com polímeros reticulados provindos de polímeros lineares ou monômeros (HENG et al., 2021; SEMENIUK et al., 2019; ZHU et al., 2015).

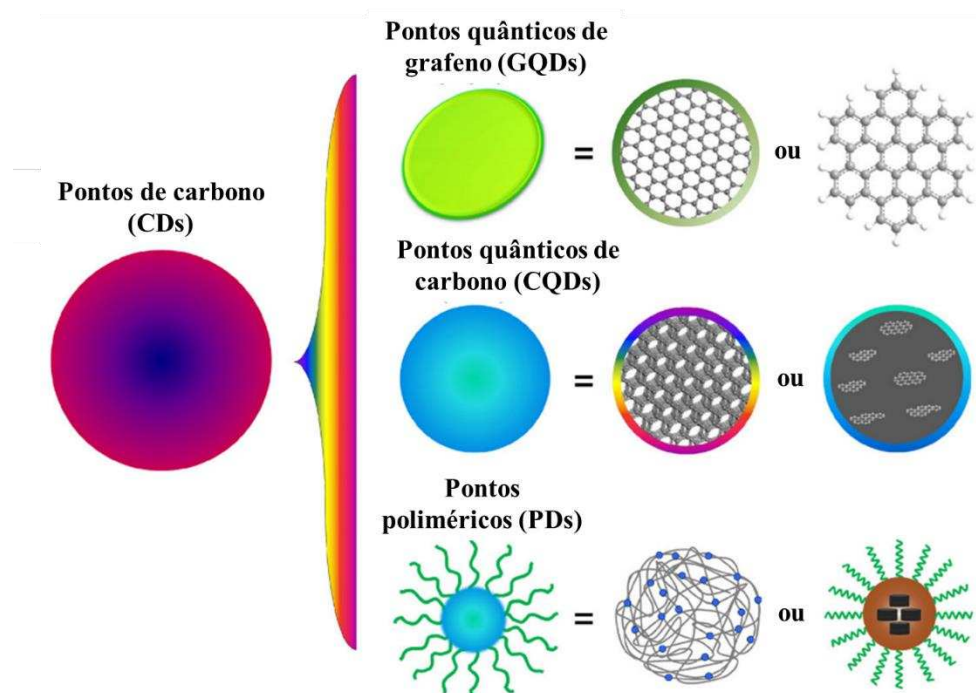


Figura 2.2.2. Classificação dos tipos de pontos de carbono (CDs) em pontos quânticos de grafeno (GQDs), nanopontos de carbono (CNDs) e pontos poliméricos (PDs). Fonte: Zhu et al. (2015).

2.2.2. Métodos de síntese

A síntese dos CDs pode ocorrer de diversos modos, contudo, são classificadas em duas abordagens conforme o mecanismo de reação, sendo elas a *top-down* (de cima para baixo) e a *bottom-up* (de baixo para cima) (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; KANG et al., 2020;

MENG et al., 2019; WANG et al., 2019). Conforme representado na Figura 2.2.3, na técnica *top-down* ocorre a fragmentação de estruturas ou macromoléculas constituídas de carbono, por meio de processos físicos ou químicos. Assim, grandes domínios sp^2 são convertidos em moléculas infinitesimalmente menores, por meio de oxidação ácida, ablação a laser, discagem de arco e métodos eletroquímicos. Na técnica *bottom-up* ocorre a fusão de pequenas moléculas orgânicas precursoras por meio de reações de polimerização, carbonização ou acoplamento, seja por processo hidrotérmico, assistido por ultrassom ou micro-ondas (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; MENG et al., 2019).



Figura 2.2.3. Demonstração esquemática das abordagens de síntese top-down e bottom-up dos pontos de carbono (CDs). Fonte: Adaptada de (DE; KARAK, 2017)

Atualmente, há a preferência por se utilizar a segunda técnica. Primeiramente, devido à disponibilidade de matéria-prima, uma vez que no modelo *top-down* ela está restrita a materiais à base de carbono, tais como grafite, grafeno, nanotubos de carbono, fibra de carbono, carbono negro e carvão mineral, que são fontes não renováveis. Por outro lado, na abordagem *bottom-up* pode-se utilizar diversas biomassas como precursoras para os diversos métodos, abrangendo as possibilidades de síntese verde dos CDs. Além disso, no modelo ascendente obtém-se maior rendimento e tem-se a possibilidade de se controlarem características como tamanho e morfologia e realizarem processos de dopagem com heteroátomos. Na Tabela 2.2.1 estão exemplificados alguns processos de síntese de CDs a partir de biomassa e suas aplicações.

1 **Tabela 2.2.1.** Processos de síntese de pontos de carbono (CDs) a partir de diferentes biomassas, as respectivas condições de processos e aplicações

Matéria-prima	Processo	Condições de processo	Aplicação	Referência
Casca de laranja	Hidrotérmico	190 °C, 24h	Adsorção do corante azul de metileno	(NGUYEN et al., 2019)
Casca de limão	Hidrotérmico	200°C, 12h	Fotocatálise	(TYAGI et al., 2016)
Folhas de ginkgo biloba	Hidrotérmico	200 °C, 8h	Detecção de íons Fe ³⁺	(WANG et al., 2020a)
Batata inglesa	Hidrotérmico	170 °C, 12h	Sonda fluorescente de bioimagem	(MEHTA et al., 2014)
Casca de banana nanica	Hidrotérmico	200 °C, 24h	Tinta fluorescente e bioimagem	(ATCHUDAN et al., 2020)
Suco de limão e cebola	Hidrotérmico	240 °C, 12h	Detecção de íons V ⁵⁺	(HOAN et al., 2019)
Resíduo de soja	Hidrotérmico	200 °C, 3h, 200 rpm	Detecção de íons Hg ²⁺ e Fe ³⁺	(ZHANG et al., 2019c)
Casca de nozes	Hidrotérmico	180-260 °C, 10 min, pH 4; 5,9; 7, 10 e 13	Produção de biocombustível	(YANG; SHIMANOUCI; KIMURA, 2015)
Palma em pó	Hidrotérmico	200 °C, 7h	Degradação fotocatalítica de corantes orgânicos	(ZHU et al., 2020)
Extrato da folha de Pistache	Hidrotérmico	3h de sonicação, dissolução em HNO ₃ , autoclave a 100 °C por 24h	Catálise	(ZAHEDIFAR et al., 2020)
Gramma	Hidrotérmico	180 °C, 3h	Detecção de íons Cu ²⁺	(LIU et al., 2012)
Iogurte	Pirólise/ Hidrotérmico	Carbonização: 200 °C, 8h HTC: HCl 0,5M, 200 °C, 8h	Detecção de vapor de ácido fórmico e íons metálicos	(MOONRINTA et al., 2018)
Cabelo	Pirólise	300 °C, 2h em atmosfera de nitrogênio	Padrões fluorescentes, monitores de tela plana, rotulagem	(LIU et al., 2014)
Folhas de plantas	Pirólise	250, 300, 350 e 400 °C, 2h em atmosfera de nitrogênio	Tintas fluorescente e detecção de Fe ³⁺	(ZHU et al., 2013)

Urina	Pirólise	Desidratação de urina, carbonização a 200 °C por 12h, diálise, filtração	Detecção de Cu ²⁺ e Hg ²⁺	(ESSNER et al., 2016)
Sementes de Lichia	Pirólise	300 °C, 2h	Detecção de azul de metileno e bioimagem	(XUE et al., 2015)
Sementes de kiwi e gergelim	Pirólise	350 °C, 10 h	Sensor eletroquímico	(LI et al., 2019)
Resíduos de mamão	Pirólise	200 °C, 15 min	Detecção de cromo	(POOJA et al., 2019)
Lã	Pirólise assistida por Microondas	Digestão de microondas a 200 °C por 1h.	Detecção de glifosato	(WANG et al., 2016c)
Casca de ovo	Assistido por Microondas	Dissolução em NaOH, 560 W, por 20 s, 1 min e 2 min	Fotocatálise	(JUSUF et al., 2018)
Água de coco	Assistido por Microondas	Solução de água de coco e etanol (1:1 v/v) 800 W, 1 min	Detecção de tiamina (Vit. B)	(PURBIA; PARIA, 2016)
Pena de ganso	Assistido por Microondas	180 °C, 40 min, potência máxima de 2 kW	Detecção de íons Fe ³⁺	(LIU et al., 2015)
Amido da batata	Assistido por Ultrassom	400 W, 25 °C, 6h	Detecção de íons Zn ²⁺	(QIANG et al., 2019)
Restos de comida	Assistido por Ultrassom	40 kHz, 45 min	Bioimagem	(PARK et al., 2014)
Fibra de cabelo	Oxidação química	H ₂ SO ₄ concentrado, sonicação de 30min, agitação por 24h a 40, 100 e 140 °C	Biomarcação e bioimagem	(SUN et al., 2013)
Fruta <i>Manilkara zapota</i>	Oxidação química	Liofilização, dissolução em H ₂ SO ₄ / H ₃ PO ₄ , sonicação de 5 min, aquecimento a 100 °C por 1h, diálise 24h	Bioimagem de bactérias e fungos	(BHAMORE et al., 2019)

Dentre os processos de síntese, a carbonização hidrotérmica (HTC) é o mais utilizado na síntese de CDs. Isso ocorre devido à sua simplicidade e versatilidade, exigindo menores temperaturas, comparada a outras abordagens. Além disso, a HTC favorece a formação de partículas de tamanho quase uniformes, com mais grupos funcionais, com rendimento quântico (QY) relativamente maior quando comparada a outras técnicas. Outra vantagem é que se trata de um processo de baixo custo e ambientalmente amigável, considerado verde (KANG et al., 2020; WANG et al., 2019). Essa técnica consiste, basicamente, na degradação termoquímica de moléculas orgânicas ou polímeros na presença de água ou solvente orgânico, contidos em uma autoclave de aço inoxidável revestida, preferencialmente, de Teflon. O processo ocorre em temperaturas e pressão moderadas por um determinado tempo, que se dá em quatro etapas de reação: desidratação, polimerização, aromatização e carbonização, conforme representado na Figura 2.2.5 (KANG et al., 2020; LIU et al., 2020; MENG et al., 2019; PEREIRA L.; ASTRUC, 2021; WANG et al., 2019; WU et al., 2014).

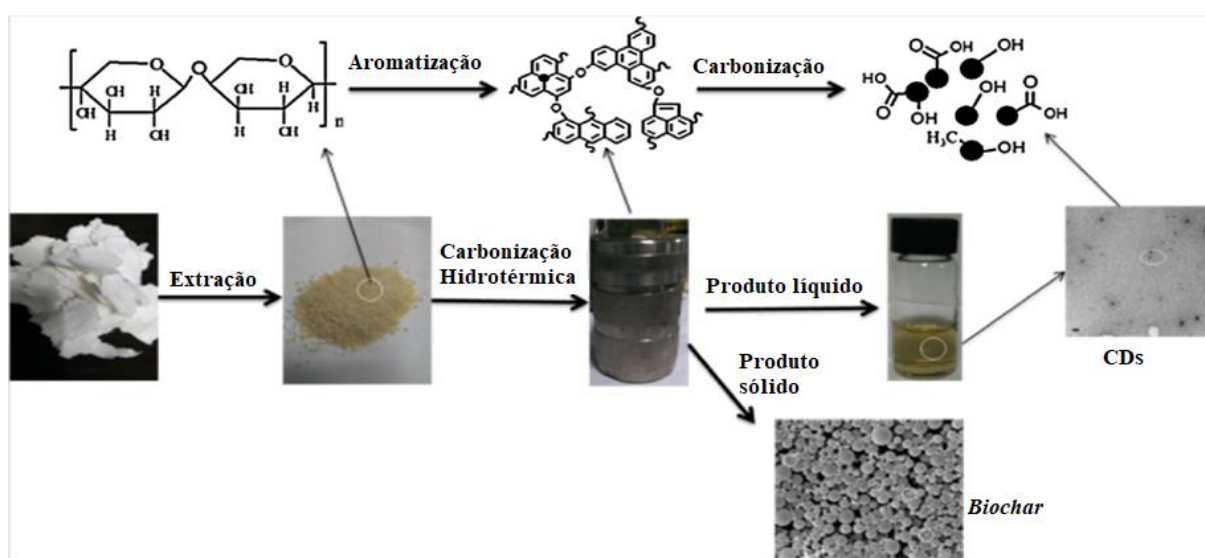


Figura 2.2.4. Esquema da síntese hidrotérmica de *biochar* e pontos de carbono. Fonte: adaptada de Wu et al. (2014).

A pirólise é outro processo comumente utilizado na síntese de CDs. O processo ocorre em ambientes com baixo teor de oxigênio, em forno tipo mufla ou em reatores específicos revestidos de quartzo, com temperatura de reação entre 350-900 °C (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; THANGARAJ et al., 2021). Apesar de apresentarem rendimento quântico fotoluminescente maior que os CDs produzidos por outras técnicas, na maioria das vezes, são utilizados ácidos e bases fortes como material de partida e, em caso de precursores de biomassa,

exigem longo tempo de reação em altas temperaturas, o que torna o tratamento hidrotérmico o caminho mais utilizado (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; JORNS; PAPPAS, 2021)

Um estudo foi realizado com cascas de limão que, após a secagem, passaram por um processo hidrotérmico em uma autoclave revestida de Teflon por 12 h, a uma temperatura de 200 °C (Figura 2.2.5a). Os CDs obtidos apresentaram distribuição de tamanho na faixa de 1-3 nm e QY de 15%. Após ser suportado em nanofibras de dióxido de titânio (TiO_2), os materiais foram aplicados na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, conforme ilustrado na Figura 2.2.5b (TYAGI et al., 2016).

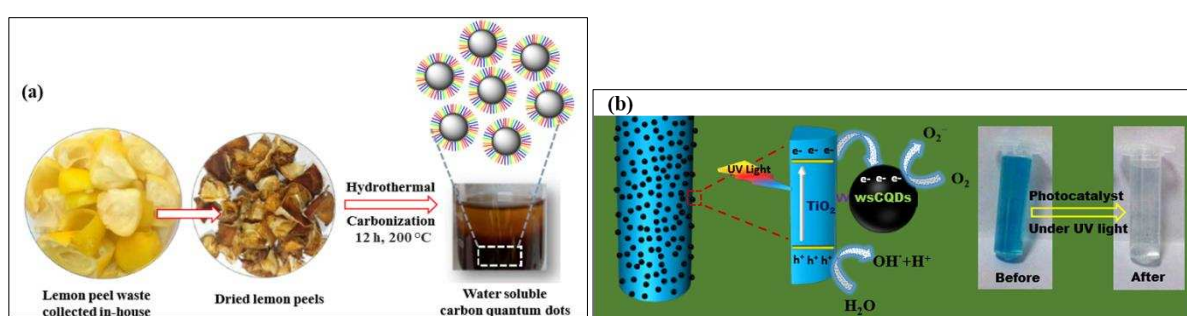


Figura 2.2.5. a) Esquema de síntese de pontos de carbono (CDs) por método de carbonização hidrotérmica (HTC). b) Representação da degradação fotocatalítica do azul de metileno por pontos de carbono (CDs) suportados em nanofibras de TiO_2 (TYAGI et al., 2016).

Em outro estudo, CDs foram produzidos a partir de casca de laranja, folhas de ginkgo biloba, folhas de paulownia e de magnólia por processo HTC em autoclave de Teflon, contendo água deionizada por 8 h a 200 °C. Os materiais foram aplicados na detecção de íons Fe^{3+} em água de lagoa, sendo os resultados satisfatórios, com recuperação entre 94 e 108% entre as amostras estudadas (WANG et al., 2020a).

Assim como no tratamento da biomassa para síntese de outros materiais carbonáceos, como o *biochar*, por exemplo, a ativação e a funcionalização auxiliam na melhora das propriedades do material obtido. Tais modificações podem ser realizadas em uma única etapa, colaborando para redução dos custos de produção e economia no gasto energético (OZA et al., 2015; WANG et al., 2015). Uma vez que as propriedades de superfície dos CDs são importantes para designar a sua aplicação, a ativação química auxilia no aumento da área superficial e na anexação de grupos funcionais na superfície (PEREIRA L.; ASTRUC, 2021). Os ativadores mais utilizados são KOH, NaOH, H_3PO_4 e ZnCl_2 , com destaque para o H_3PO_4 , que é menos corrosivo aos equipamentos, sendo também menos nocivo ao ambiente. (PEREIRA L.; ASTRUC, 2021; SUO et al., 2019)

No trabalho de Oza et al. (2015), a utilização do hidróxido de sódio como ativador causou a clivagem hidrolítica dos ácidos carboxílicos presentes na biomassa precursora, levando à formação de uma suspensão de coloração amarronzada característica, contendo CDs altamente luminescentes e com potencial aplicação como sondas ópticas. Em outros trabalhos, foram testados ativadores ácidos como HNO_3 , H_3PO_4 e H_2SO_4 com o intuito de se verificar a modulação dos grupos funcionais nas bordas dos CDs, identificando-se melhorias nas propriedades eletrônicas e ópticas do material, bem como a possível aplicação em bioimagem e na detecção de Fe^{3+} (TAN et al., 2017; TANG et al., 2019; WANG et al., 2020b).

2.2.3. Propriedades e aplicações

As diversas características dos CDs são investigadas para melhor conhecimento do material, seus mecanismos de síntese e para designar suas potenciais aplicações para o seu uso. Para isso, são empregadas diferentes técnicas analíticas. A morfologia, o tamanho e a dispersão de CDs provindos de resíduo de palma (Figura 2.2.6a-b) foram caracterizadas por Zhu et al. (2020) por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET). Os CDs apresentaram forma quase esféricas, com franjas de rede padronizadas com 0,21 nm (Figura 2.2.6b), que está correlacionada com a natureza cristalina dos CDs produzidos por processo hidrotérmico, sendo semelhante ao carbono grafitico (ZHU et al., 2020).

Mais informações estruturais podem ser obtidas por Difração de Raios X (DRX) (Figura 2.2.6c), como no trabalho de Wongso et al. (2020). Os autores identificaram dois picos de difração em 22° e 42° , que pertencem aos planos (002) e (100) do grafite, confirmando o distanciamento da rede de 0,22 a 0,24 nm. Além disso, o desaparecimento do pico de 42° , com o aumento da temperatura de 150°C para 250°C , indica transição para fase amorfa na etapa de polimerização (WONGSO et al., 2020). Resultados semelhantes foram obtidos por Liu et al. (2020), em que encontraram padrões 2θ em cerca de 23° e 42° de CDs autodopados com nitrogênio, produzidos a partir de biomassa de casca de amendoim, caule de algodão e farelo de soja.

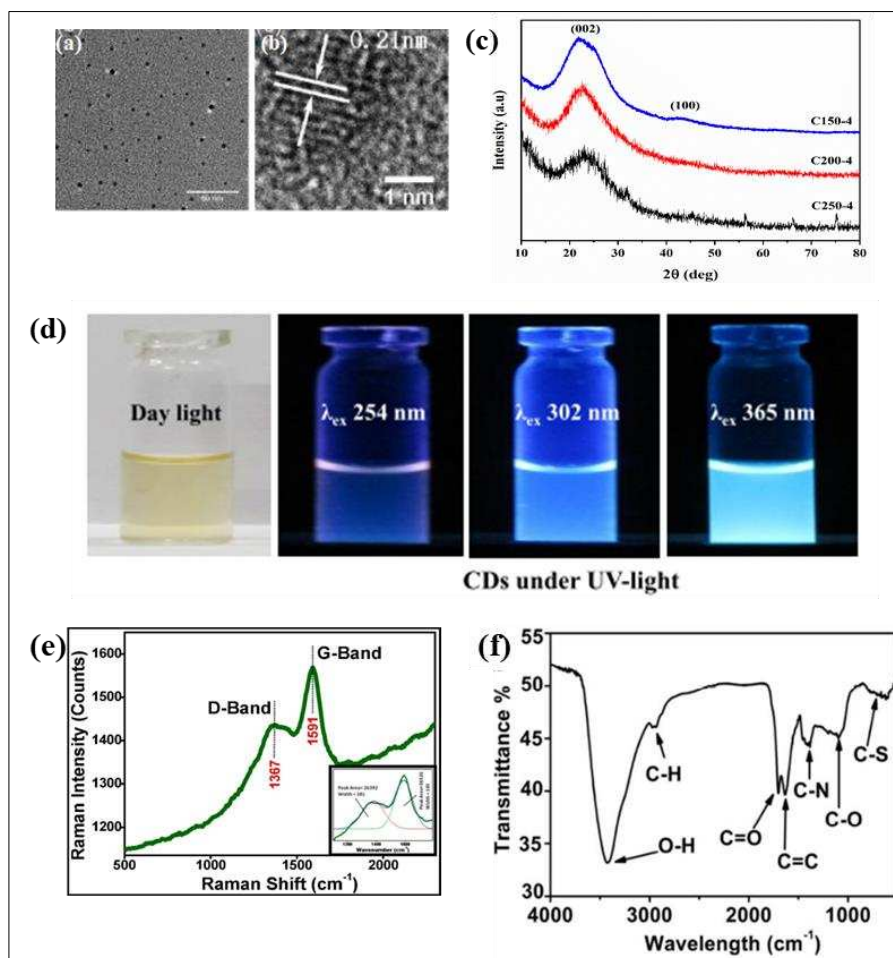


Figura 2.2.6. a) Imagens de MET e b) HRMET de pontos de carbono produzidos a partir de resíduos de palma em pó (ZHU et al., 2020), c) Difratoograma de raios X de pontos de carbono provindos de resíduo de casca de arroz (WONGSO et al., 2020), d) Imagens fotográficas de CDs sob luz UV em luz natural, 254, 302 e 365 nm e) Espectro Raman de pontos de carbono autodopados com nitrogênio produzidos com casca de banana (ATCHUDAN et al., 2020), f) Espectro de FTIR de pontos de carbono (ZHAO et al., 2015)

Mehta et al. (2014) sinterizaram CDs por um processo verde empregando HTC a 170 °C por 12 h, utilizando batata inglesa como biomassa. Os autores obtiveram CDs na faixa de 0,2 a 2,2 nm, com QY de cerca de 6,14% e com fortes emissões de azul e azul brilhante, em comprimentos de onda de excitação de 302 nm e 365 nm (Figura 2.2.6d). Tais propriedades possibilitaram a aplicação destes materiais como sondas fluorescentes em bioimagem (MEHTA et al., 2014).

No trabalho de Atchudan et al. (2020), a espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a grafitação de CDs autodopados com nitrogênio hidrofílico, produzidos a partir de resíduos de casca de banana. Pode-se observar a presença de dois picos (Figura 2.2.6e), o da

banda *D*, em aproximadamente 1367 cm^{-1} , referente à desordem na superfície, e o da banda *G* em 1591 cm^{-1} , atribuído às redes de carbono sp^2 . A razão entre as bandas (I_D/I_G) indicam o grau de grafitação e as áreas das bandas representam a concentração de defeitos na estrutura (ATCHUDAN et al., 2020). Wang et al. (2018) obtiveram picos próximos a 1350 e 1580 cm^{-1} , com razão I_D/I_G igual a 0,32 para pontos quânticos de grafeno (GQDs) autodopados com enxofre produzidos a partir da fruta durian (do gênero *Durio*). Zhang et al. (2019) observaram picos de 1361 e 1578 cm^{-1} , com razão I_D/I_G semelhante à do grafite, com valor de 0,89 (WANG et al., 2018; ZHANG et al., 2019a).

Os diferentes grupos funcionais de superfície dos CDs podem ser identificados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ilustrada no espectro da Figura 2.2.6f. Normalmente, são encontradas bandas em aproximadamente 3427 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} e 680 cm^{-1} , que se referem a vibrações de -OH, presença de C=O do ácido carboxílico e vibrações de alongamento de C=C de anéis aromáticos, alongamento de vibrações de C-H e C-N e presença de grupos C-S, respectivamente, conforme apresentado no Tabela 2.2.2 (MENG et al., 2019; ZHAO et al., 2015).

Tabela 2.2.2. Principais bandas de grupos orgânicos encontrados nos pontos de carbono.

Número de onda / cm^{-1}	Tipo de vibração	Referências
3400-3430	Alongamento de -OH	(LIU et al., 2020; MENG et al., 2019; ZHAO et al., 2015)
2940	Alongamento de C-H	(LIU et al., 2020; MENG et al., 2019)
1023	Vibrações de C-O	(QIANG et al., 2019)
1660-1720	Vibrações de C=O	(MENG et al., 2019; QIANG et al., 2019)
1620	Vibrações de C=C	(MENG et al., 2019; ZHAO et al., 2015)
3270	Vibração de -NH	(LIU et al., 2020)
680	Vibrações de C-S	(MENG et al., 2019; ZHAO et al., 2015)
1400	Vibrações de C-N	(LIU et al., 2020; MENG et al., 2019; ZHAO et al., 2015)

O espectro de absorção molecular UV-Visível dos CDs é caracterizado por uma banda mais intensa na região do ultravioleta, localizada próximo a 250 nm , referentes à transição $\pi-\pi^*$ de carbonos conjugados sp^2 e bandas na faixa de 300 a 330 nm , caracterizadas pela transição $n-\pi^*$ de hibridização com heteroátomos de N, S ou P (ANWAR et al., 2019; MENG et al., 2019; WANG et al., 2019).

Liu et al. (2020) compararam os espectros de absorção (Figura 2.2.7a-b) de pontos de carbono com diferentes precursores: C-CDs (CDs baseados em celulose), P-CDs (CDs baseados em proteínas), os-CDs (CDs baseados em casca de amendoim), CS-CDs (baseados em talos de algodão) e S-CDs (CDs à base de farinha de soja). Eles observaram dois picos para o P-CDs em 273 nm e 322 nm, sendo esses picos relacionados a grupos fluoróforos da superfície dos CDs. Os picos de 272 nm, 281 nm (C-CDs), 278 nm (PS-CDs) e 299 nm (CS-CDs) correspondem à transição π - π^* da ligação C=C, situada no núcleo de carbono. Os picos de 322 nm e 328 nm (S-CDs) estão associados à transição n- π^* de orbitais não ligantes de N pirimídico e pirrólico (LIU et al., 2020). Wang et al. (2018) estudaram CDs autopados com S provindos da biomassa de durian. Eles também encontraram picos aproximados aos típicos de pontos quânticos, mas ao compararem os espectros de absorção UV-Vis (Figura 2.2.7c-d) com e sem o S autodopante foi possível observar-se o deslocamento do segundo pico de ~350 nm para ~450, o que pode ser atribuído à transição n- π^* entre S e C sp^2 (WANG et al., 2018).

A fotoluminescência é um parâmetro de destaque dentre as propriedades dos CDs, uma vez que ela é um fator chave para determinação da aplicação desse material. Esses materiais possuem, geralmente, um extenso espectro de excitação, um curto espectro de emissão com dependência do tamanho e do comprimento de onda de excitação, fluorescência estabilizada, boa resistência à fotodegradação e fotoluminescência de conversão ascendente (KANG et al., 2020; MENG et al., 2019; WANG et al., 2019). O mecanismo completo da fotoluminescência dos CDs ainda não é conhecido, embora muitos avanços tenham ocorrido em estudos sobre a influência de efeitos de passivação de superfície, confinamento quântico, tamanho quântico, defeitos de superfície, estado de armadilha, efeitos de núcleo de carbono, presença de grupos contendo O, N, S ou estruturas aromáticas (HUAN YUANA et al., 2015; KANG et al., 2020; LIAO et al., 2020; MENG et al., 2019; WANG et al., 2016a); WONGSO et al., 2020).

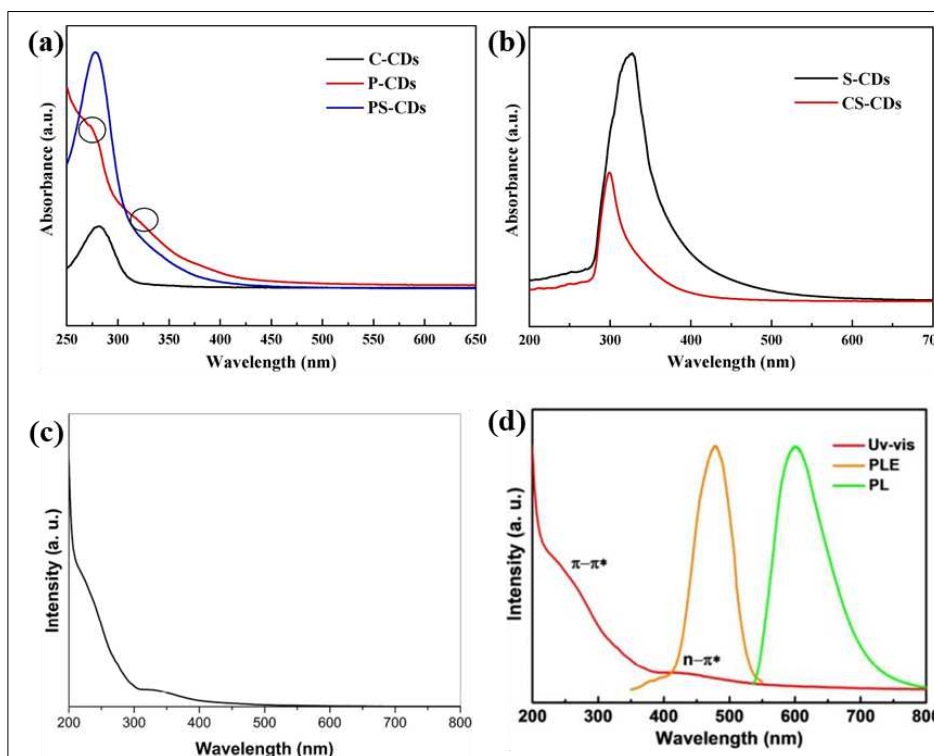


Figura 2.2.7. Espectros de absorção UV-Visível de pontos de carbono autodopados com nitrogênio derivados de a) C-CDs (baseados em celulose), P-CDs (baseados em proteínas), PS-CDs (baseados em casca de amendoim), b) CS-CDs (baseados em talos de algodão CDs) e S-CDs (baseados em farinha de soja) (LIU et al., 2020). c) Espectro de absorção UV-Visível de pontos de carbono de fruto de durian sem dopagem de enxofre, d) Espectros de absorção UV-Visível, fotoluminescência (PL) e de excitação de fotoluminescência (PLE) de pontos de carbono autodopados com enxofre (WANG et al., 2018).

Wang et al. (2018) relataram que o principal modo de excitação de CDs autodopados com S produzidos a partir de fruto de durian é a transição $n-\pi^*$, exibindo um comprimento de onda máximo de excitação (λ_{ex}) em ~ 477 nm e de emissão (λ_{em}) ~ 600 nm (Figura 8d). Eles demonstraram que existia uma clara dependência do comprimento de onda de excitação com a intensidade de emissão causada por grupos de borda, de superfície, defeitos de rede e heteroátomos. Contudo, diferentemente de outro estudo realizado pelo mesmo grupo, a dependência do λ_{em} com relação ao λ_{ex} é desprezível, uma vez que com uma variação de 160 nm no λ_{ex} , tem-se um deslocamento de apenas 5 nm no λ_{em} (WANG et al., 2018). O rendimento quântico (QY) obtido por Wang et al. (2018) e em outros trabalhos estão apresentados na Tabela 2.2.3 com valores de QY usando sulfato de quinina como referência (QY 54%). QY é definido como uma propriedade intrínseca do material fluorescente, o fluoróforo. Sendo representado como a razão de fótons absorvidos pelos fótons emitidos e calculado, geralmente, pelo método

de comparação com uma amostra padrão com valores conhecidos de QY (ALLEN, 2010; WANG et al., 2016b; YVON, 2014).

Tabela 2.2.3. Comprimento de onda de excitação(λ_{ex}) e rendimento quântico (QY) usando sulfato de quinina como referência (QY 54%) de diferentes fontes de biomassa.

Biomassa fonte de carbono	λ_{ex} (nm)	QY (%)	Referência
Casca de banana nanica	345	23	(ATCHUDAN et al., 2020)
Farinha de soja	420	4,9	(LIU et al., 2020)
Fruto de durian	477	79	(WANG et al., 2018)
Palma em pó	340	0,9	(ZHU et al., 2020)
Casca de laranja	360	4,2	(WANG et al., 2020a)
Flor de magnólia	350	8,1	(WANG et al., 2020a)
Alho	360	17,5	(ZHAO et al., 2015)
Bagaço de cana	283	18,7	(THAMBIRAJ; SHANKARAN, 2016)
Suco de limão e cebola	340	23,6	(HOAN et al., 2019)
Resíduo de soja	346	3,7	(ZHANG et al., 2019c)
Casca de arroz	325	4,74	(WONGSO et al., 2020)

2.2.4. Bagaço de Malte

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja (SINDICERV), o Brasil é o terceiro maior fabricante de cerveja no mundo, com uma produção anual de cerca de 13 bilhões de litros. A importância econômica desse setor se deve por ele representar 2 % do PIB do país, pela geração de mais de 2 milhões de empregos e por contribuir com cerca de 25 bilhões de reais em impostos (SINDICERV, 2019).

No processo de fabricação da cerveja, o malte é importante para definir os aromas, a coloração e os sabores da bebida (LEICHTWEIS et al., 2021). Contudo, o bagaço de malte gerado na produção da cerveja é o maior subproduto da cadeia produtiva (LEICHTWEIS et al., 2021). Ele consiste na parte sólida que sai da etapa de clarificação antes de se iniciar a fervura do mosto (Figura 2.2.8) e representa cerca de 85 % do total de resíduos sólidos gerados no processo (MATHIAS; MELLO; SÉRVULO, 2014).

A composição do bagaço de malte se baseia, geralmente, em: 15-25% de celulose, 28-30 % de hemicelulose, 20-28 % lignina, 15-26% de proteínas e o restante de pequenas porcentagens de lipídios, vitaminas, aminoácidos e compostos fenólicos (MASSARDI; MASSINI; SILVA, 2020; QIN; JOHANSEN; MUSSATTO, 2018; WILKINSON; SMART; COOK, 2014). Essa composição, rica em carbono, juntamente com a disponibilidade e facilidade de obtenção, tornam essa biomassa uma potencial matéria prima para síntese de materiais carbonáceos (HU et al., 2010; KWON et al., 2020; MATHIAS; MELLO; SÉRVULO, 2014).

A principal aplicação do bagaço de malte é na fabricação de ração animal, juntamente com outros cereais e forragens, podendo ser utilizado na alimentação de bovinos, caprinos, suínos e aves (MASSARDI; MASSINI; SILVA, 2020; THIAGO; PEDRO; ELIANA, 2014). Contudo, essa prática de aplicação, principalmente na bovinocultura, apresenta desafios quanto ao tratamento correto da biomassa, uma vez que ela possui elevada umidade e alto teor de matéria orgânica. Portanto, o manejo e armazenamento incorretos facilitam a proliferação de microrganismos, podendo causar intoxicação do rebanho por fungos, micotoxinas, etanol e por toxina botulínica (BRUST et al., 2015). Além disso, o descarte inadequado desse subproduto pode resultar em impactos ambientais e sua decomposição é dificultada pela alto teor de umidade (MASSARDI; MASSINI; SILVA, 2020; RODRIGUES et al., 2015).

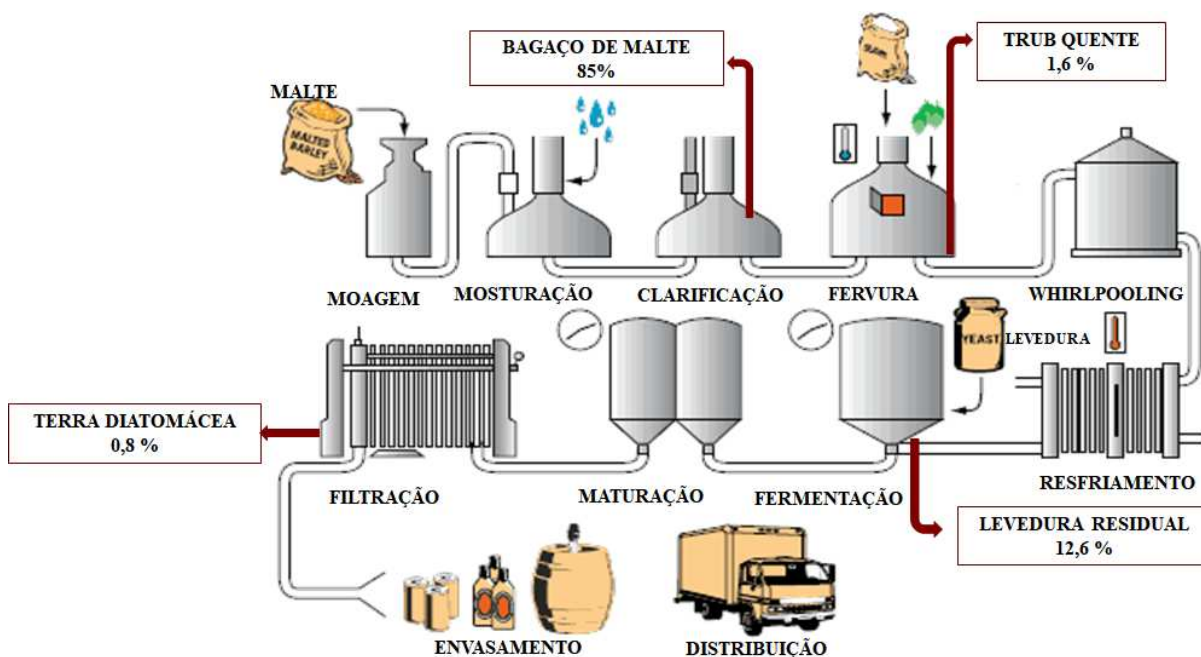


Figura 2.2.8. Fluxograma do processo de produção de cerveja e geração de resíduos sólidos.

Adaptada de Mathias; Mello; Sérvulo (2014)

Esses desafios impulsionaram pesquisas no sentido de se aproveitar bagaço de malte como matéria prima para geração de produtos com valor agregado e possibilitar novas aplicações. Assim, estudos já foram conduzidos para utilização dessa biomassa para produção de etanol de segunda geração (PINHEIRO et al., 2019), de biogás (KIM; KIM; KIM, 2017), carvão hidrotérmico (POERSCHMANN et al., 2015), síntese de ácido láctico (MUSSATTO et al., 2008), síntese de 5-hidroximetilfurfural (HMF) (NGUYEN et al., 2016), obtenção de concentrado proteico (TREIMO et al., 2008) e para nutrição humana (STOJCESKA et al., 2008). O fato de a biomassa do bagaço de malte ser de baixo custo desperta o interesse para sua utilização na síntese de novos materiais com valor agregado e novas tecnologias.

2.2.5. Delineamento experimental

O estudo de várias propriedades que são afetadas por múltiplos fatores pode ser facilitado com a utilização de planejamentos experimentais, segundo os quais é possível retirar o máximo de informações úteis com o menor número de experimentos possível (NETO; SCORMINIO; BRUNS, 2001). Para a realização de um delineamento experimental, faz-se necessário determinar os fatores (ou variáveis) e as respostas a serem analisadas para melhor definir e quantificar a relação das variáveis com as respectivas respostas. Dessa forma, torna-se possível perceber os efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis de interesse, facilitando a obtenção de respostas e a avaliação do erro experimental (BEZERRA et al., 2008).

Apesar da necessidade de muitas ferramentas de cálculos matemáticos e estatísticos, o planejamento experimental possui a vantagem de reduzir o número de procedimentos e repetições, além de melhorar a qualidade da informação obtida com os resultados. Além disso, existe a possibilidade de se monitorar de forma univariada, observando um fator por vez, ou de forma multivariada, observando dois ou mais fatores de uma vez, assim como as interações entre eles (NOVAES et al., 2017).

Um exemplo de planejamento experimental, amplamente utilizado, consiste na metodologia de superfícies de resposta (ou RSM, do *Response Surface Methodology*). Essa metodologia contempla análises de regressão e métodos de otimização, que buscam aproximar as superfícies de resposta a um modelo empírico apropriado, que correlaciona as variáveis de processo à resposta, podendo fornecer um valor máximo, mínimo ou intermediário (MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, 2009; NOVAES et al., 2017).

Dentre os modelos de ajuste e análise da superfície de resposta, o planejamento de Doehlert tem chamado a atenção pela praticidade e economia nos experimentos e a vantagem de os fatores terem diferentes níveis. Uma matriz Doehlert com dois fatores é composta por sete experimentos, distribuídos uniformemente nos vértices e centro de um hexágono como mostrado na Figura 2.2.9, podendo-se realizar repetições no ponto central (PIŃKOWSKA; WOLAK; OLIVEROS, 2013).

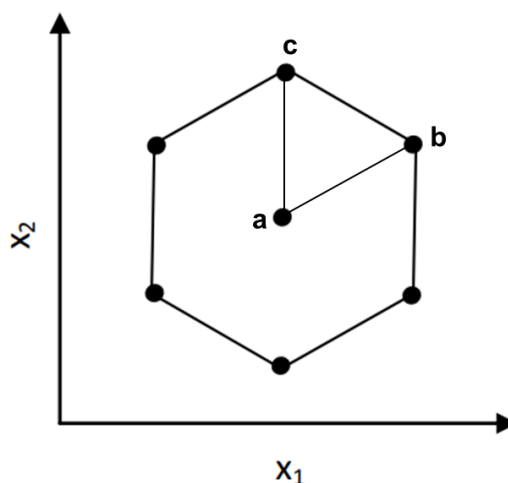


Figura 2.2.9. Representação esquemática dos pontos do planejamento de Doehlert para duas variáveis. Fonte: adaptada de Gomes et al. (2019)

Dessa forma, o planejamento é associado à equação polinomial quadrática a seguir:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que b_0 , b_1 , b_2 e b_{12} são os coeficientes do modelo, x_1 e x_2 se referem às variáveis codificadas temperatura e tempo, respectivamente, e y é referente à resposta experimental.

Esse delineamento foi escolhido neste trabalho por ter uma variância constante em relação ao ponto central, permitindo a possibilidade de investigação de domínios adjacentes, adição de novas variáveis de forma gradual e por necessitar de menos experimentos quando comparado com outros modelos, mantendo precisão semelhante na determinação dos coeficientes do modelo quadrático (PIŃKOWSKA; OLIVEROS, 2014; GOMES et al., 2019).

2.2.6. Fotocatálise

A fotocatalise consiste no processo de interação entre catalisadores e luz ultravioleta, visível ou radiação infravermelha, que visa acelerar reações (HAN et al., 2018; RODRÍGUEZ; RAFAEL; BATISTA, 2020).

Como apresentado no esquema da Figura 2.2.10, de forma geral, a incidência de luz sobre um material semiconductor, como os pontos de carbono, induz a separação de cargas. Essa movimentação é o ponto de partida para reações de oxidação e redução, importantes nos processos de hidrólise da água, na degradação de poluentes, na conversão de CO₂ e em outros processos químicos (DAS et al., 2019; HAN et al., 2018).

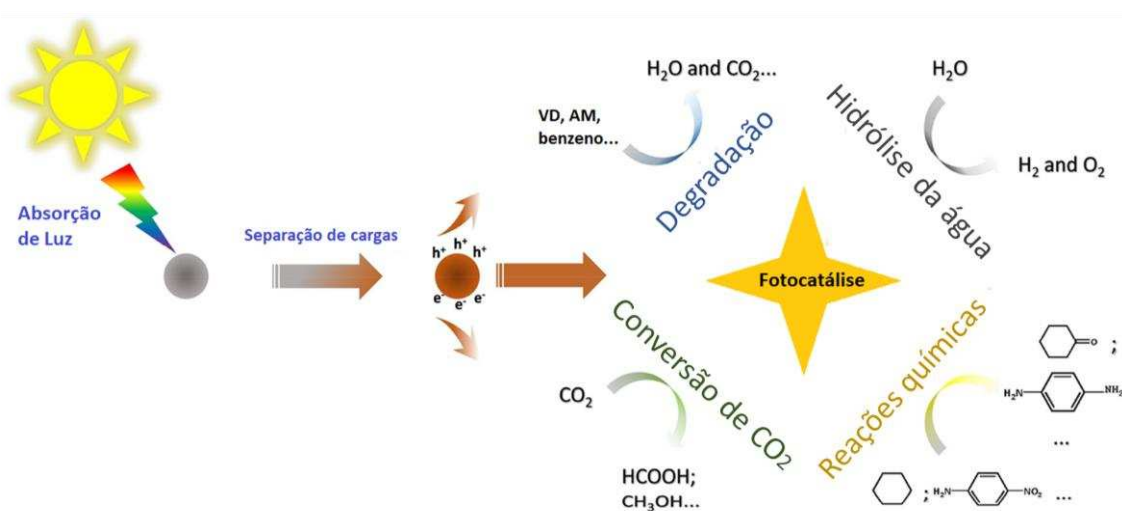


Figura 2.2.10. Processo fotocatalítico utilizando pontos de carbono como semicondutor e as possíveis aplicações. Fonte: Adaptada de Han et al. (2018)

O que ocorre intrinsicamente com a absorção de fótons é que os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, gerando portadores de carga, os elétrons (e⁻) e as lacunas (h⁺), conforme apresentado no mecanismo da Figura 2.2.11.

Esse par de cargas possui dois caminhos, realizar recombinação interna ou se direcionar para a superfície do semicondutor. Na superfície, as cargas podem se recombinarem ou serem utilizadas em reações de oxidação e redução (DAS et al., 2019; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Uma alta taxa de recombinação interna diminui a eficiência fotocatalítica do semicondutor, uma vez que menos pares e⁻/h⁺ se direcionarão para superfície. Por isso um bom fotocatalisador precisa possuir uma ampla faixa de absorção de luz e alta eficiência de separação dos portadores de carga (HAN et al., 2018).

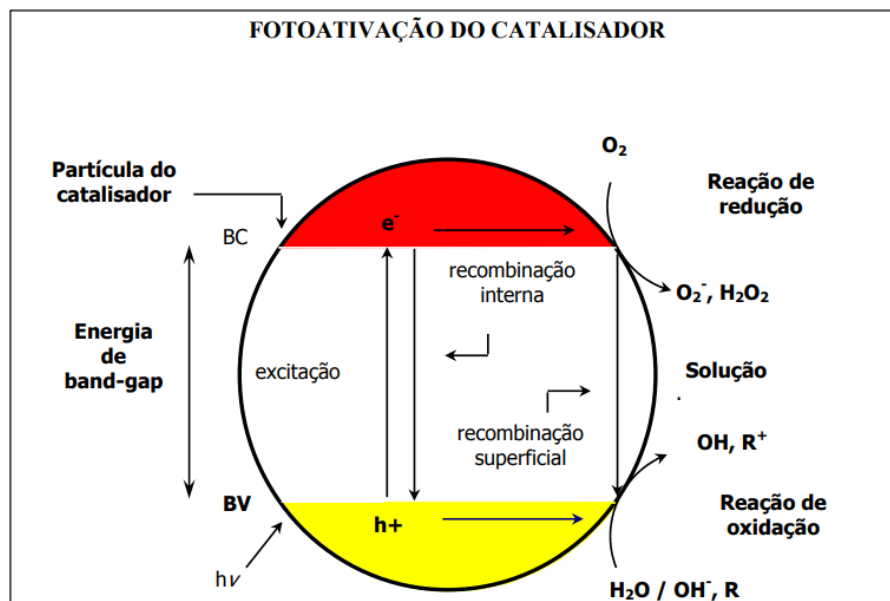


Figura 2.2.11. Mecanismo geral de fotoativação de catalisadores. Fonte: Teixeira, Jardim (2004)

Nesse sentido, os pontos de carbono têm capacidade de absorção de luz ultravioleta, visível e no infravermelho próximo, além de defeitos de superfície que atuam como sequestradores de e^- , retardando a recombinação dos pares e^-/h^+ (DAS et al., 2019; HENG et al., 2021). Esses fatores despertam o interesse na aplicação dos CDs como fotocatalisadores. No estudo de Das et al. (2019) foram produzidos CQDs por um processo verde a partir de suco de pera, com eficiência de degradação de cerca de 100% do corante azul de metileno em 130 min.

Nem sempre um semicondutor tem todas as características necessárias para um alta eficiência de fotocatalise, seja por não apresentar uma ampla faixa de absorção de luz, por apresentar uma alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas ou por não ter uma grande área superficial com sítios ativos. Isso ocorre com muitos semicondutores utilizados, tais como $SrTiO_3$, TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Cu_2O , gC_3N_4 (HAN et al., 2018; HUMAYUN; WANG; LUO, 2021). Por isso, muitos estudos estão sendo realizados na busca de estratégias de adaptação de material para se melhorar a eficiência fotocatalítica.

Uma dessas estratégias é a construção de heteroestruturas, nome dado a um sistema formado por mais de um material, normalmente semicondutores, formando uma só partícula, sendo que a junção entre eles recebe o nome de heterojunção (HENG et al., 2021; HUMAYUN; WANG; LUO, 2021; MENDONÇA et al., 2019).

Como os CDs possuem a capacidade de retenção de e^- em seus defeitos de superfície, são bons receptores de e^- e são capazes de absorver fótons no espectro visível, ultravioleta e infravermelho próximo, eles se tornaram um potencial material para compor as heteroestruturas com os semicondutores conhecidos (HAN et al., 2018; HENG et al., 2021). No caso de heteroestruturas como CDs/TiO₂ e CDs/ZnO, os pontos de carbono atuam no sentido de suprir as limitações de alta taxa de recombinação e na diminuição da energia de *band-gap* deles de 3,2 eV para o TiO₂ e de 3,37 eV para ZnO (HASIJA et al., 2019; ZHANG et al., 2019b). A energia de *band-gap* equivale à energia necessária para excitar o elétron da banda de valência para a banda de condução do semicondutor (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Thuan et al. (2017) sintetizaram um compósito GQD/ZnO por método químico-hidrotérmico com excelente desempenho fotocatalítico para redução seletiva de nitroarenos, compostos prejudiciais e perigosos presentes em agroquímicos. Eles observaram que, com a irradiação UV, a atividade catalisadora do GQD/ZnO quadriplicou, o tempo de redução completa dos nitroarenos variou de 18 a 50 min de acordo com a posição e o número de grupos -NO₂. Também verificaram que a taxa de reação aumentou com o aumento de razão GQD: ZnO até 2:1, diminuindo com um novo aumento dessa razão (THUAN et al., 2017). Em outro trabalho, Li et al. (2013) sintetizaram uma heteroestrutura de CQDs/ZnO pelo método de sol-gel. Os autores testaram a atividade fotocatalítica do material na degradação do corante Rodamina B e revelaram que a heteroestrutura é três vezes mais eficiente do que o ZnO puro e que a taxa de reação aumenta com a deposição de camadas de CQDs até 4 camadas (LI et al., 2013).

CAPÍTULO 3: SÍNTESE DE PONTOS DE CARBONO E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

RESUMO

Suspensões coloidais contendo CDs foram obtidas por tratamento HTC, avaliando-se o efeito da temperatura e tempo de processamento, de acordo com um delineamento experimental utilizando a matriz de Doehlert. Os valores de pH das soluções foram menores que 3,13, resultado da utilização do ácido fosfórico como ativador da biomassa. A elevada concentração de H^+ foi confirmada pela condutividade do meio, variando de 1,0 a 3,0 $mS\ cm^{-1}$, e valores positivos de potencial zeta indicaram uma superfície carregada positivamente. Imagens de MET permitiram a identificação de anéis hexagonais e as estruturas de arestas em formato ziguezague, que caracterizam um tipo específico de CDs, os GQDs. Nos espectros de FTIR foi possível observar uma composição diferente para as diferentes suspensões. A diminuição da banda referente ao grupo -OH foi relacionada com os valores de pH, condutividade elétrica e potencial redox, devido à presença de espécies dissociadas no meio. O pico referente à ligação C-N sugere uma autodopagem dos CDs com átomos de nitrogênio. Essa autodopagem também pode ser confirmada pela coloração azul emitida pela suspensão ao se incidir sobre ela uma luz UV de 365 nm. Nos ensaios de fotodegradação do corante alaranjado de metila, catalisada pelas suspensões contendo CDs, verificou-se que as regiões de maior degradação se referiam aos tratamentos com temperaturas próximas de 150 °C e que o tempo de residência de HTC não influencia diretamente na fotodegradação. A cinética da reação foi dividida em duas etapas com constantes de velocidades iguais a $1,0 \times 10^{-3}\ min^{-1}$ e $4,7 \times 10^{-3}\ min^{-1}$. As principais espécies reativas que contribuíram para o processo são o radical $\cdot O_2^-$ e os elétrons fotogerados (e_{BC}^-).

3.1. INTRODUÇÃO

Corantes são substâncias utilizadas em larga escala em diversos setores, como na indústria farmacêutica, de cosméticos, têxtil, alimentícia, de produção de papel e curtimento de couro (NABIL; EL-MALLAH; MAHMOUD, 2014). Eles são compostos por dois grupos característicos: os cromóforos, constituídos pelos grupos funcionais azo (-N=N-), carbonila (=C=O), metino (=CH-) e nitro (-NO₂), responsáveis pela coloração; e os auxocromos, constituídos pela hidroxila (-OH) e amina (NR₂), que proporcionam a afinidade com as fibras têxteis e torna possível a solubilidade dos corantes em água (CHRISTIE, 2015). Essa afinidade com as fibras determina o modo de fixação dos corantes e os classifica em grupos, conforme apresentado na Tabela 3.1.1 (TRUSKEWYCZ; SHUKLA; BALL, 2016; VELOSO, 2012).

Tabela 3.1.1. Classificação dos tipos de corantes de acordo como material de fixação. Fonte: Veloso (2012).

Classificação do Corante	Material
Ácidos	Couro, fibra sintética, fibra natural de lã e papel
Azóicos	Fibra natural de algodão e fibra sintética de poliéster
Básicos	Papel e fibra sintética acrílica
Diretos	Fibra natural de algodão, fibra artificial de viscose, couro e papel
Dispersos	Fibra sintética de poliéster e nylon e fibra artificial de acetato e viscose
Reativos	Fibra natural de algodão, fibra artificial de viscose, couro e papel
Sulfurosos	Fibra natural de algodão
Pré-metalizados	Tinta, plástico, couro e papel

Dentre os diversos corantes, os do tipo azo representam cerca de 50% do mercado das indústrias têxteis e de curtimento de couro, devido à simplicidade na aplicação. O alaranjado de metila (AM), representado na Figura 2.2.12, é um corante aniônico azo sulfonado, utilizado para tingimento e como indicador de pH. Ele possui intensa coloração e baixa fixação na fibra têxtil, por isso está presente em altas concentrações em águas residuárias (CAROLIN; KUMAR; JOSHIBA, 2021; ZHAI et al., 2018).

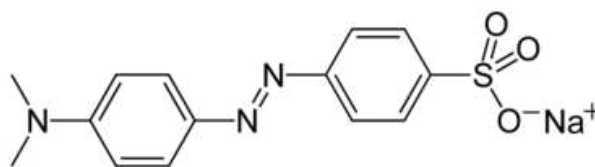


Figura 3.1.1. Estrutura química do corante Alaranjado de Metila.

A indústria têxtil no Brasil consome cerca de 20 toneladas por ano de corante, sendo que aproximadamente 20% deles não são fixados pela fibra e são descartados (HONORATO et al., 2015). Os corantes sintéticos possuem alta solubilidade em água, não são biodegradáveis e podem ser incorporados à cadeia alimentar rapidamente (KHATTAB; ABDELRAHMAN; REHAN, 2020; VAKILI et al., 2015). Esses fatores fazem com que os efluentes tenham intensa coloração e elevada carga orgânica, altamente recalcitrante, o que dificulta a penetração de luz nos recursos hídricos, impedindo os processos de fotossíntese, podendo intoxicar os organismos aquáticos (ARSHADI, 2015; BOUAZIZ et al., 2015; KHATTAB; ABDELRAHMAN; REHAN, 2020). Além disso, a ingestão de corantes pode causar dor de cabeça, alergias, irritações na pele e, no caso dos corantes azo pode haver liberação de grupos cancerígenos nos corpos hídricos (CAROLIN; KUMAR; JOSHIBA, 2021; ZHAI et al., 2018). Assim, é muito importante desenvolver processos eficazes de remoção destes compostos de água.

A remoção de corantes presentes em efluentes pode ocorrer por adsorção (KUNDU; CHOWDHURY; NASKAR, 2017), precipitação (ANUSHREE; PHILIP, 2019), biodegradação (BIBI et al., 2019) e degradação química (WONGSO et al., 2020). O processo de degradação utilizando materiais carbonáceos, como os CDs, tem se tornado uma alternativa promissora. Zhu et al. (2020) produziram CDs por processo hidrotérmico a partir de resíduos de pó de palma com potencial propriedade fotocatalítica, que foram aplicados na degradação de corantes orgânicos. Tyagi et al. (2016) utilizaram resíduos de casca de limão para produzir CDs por processo hidrotérmico. Os CDs foram imobilizados sobre TiO_2 e tiveram atividade fotocatalítica demonstrada pela remoção do corante azul de metileno (TYAGI et al., 2016).

O trabalho descrito neste capítulo teve por intuito sintetizar CDs pelo processo hidrotérmico a partir do bagaço de malte, realizando um delineamento experimental para se avaliarem os efeitos da temperatura e do tempo de residência sobre a atividade fotocatalítica para degradação do corante AM pelos CDs, bem como analisar o mecanismo e cinética de degradação.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Reagentes

Ácido fosfórico 85 % (CAS 7664-38-2) e acetato de sódio (CAS 127-09-3) foram obtidos da Alphatec. Fluoresceína sódica (CAS 518-47-8) foi obtida da Synth. O alaranjado de metila (CAS 547-58-0) foi obtido da Pro-Analysi. EDTA dissódico foi obtido da Dinâmica. Nitrato de prata (CAS 7761-88-8) foi obtido da Neon. Álcool *t*-butílico (CAS 75-65-0) foi obtido da Vetec. *p*-benzoquinona (CAS 106-51-4) foi obtida do laboratório de Manejo Integrado de Plantas Daninhas.

Uma solução estoque de alaranjado de metila de 1000 mg L⁻¹ foi preparada e utilizada no preparo das soluções de trabalho do corante. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (Millipore Corporation) e armazenadas sob refrigeração a 9 °C.

3.2.2. Obtenção da biomassa

O bagaço de malte foi obtido da produção de cerveja do tipo Pilsen (Agrária) do Laboratório de Bebidas Fermentadas e Destiladas, coordenado pelo professor Alexandre Fontes do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Cerca de 500 g do material foram previamente secos em estufa a 100 °C por 24 h e, posteriormente, triturados em liquidificador. O material processado foi armazenado em frasco de vidro do tipo âmbar à temperatura ambiente até as etapas posteriores.

3.2.3. Síntese HTC de CDs a partir de resíduo de bagaço de malte

O procedimento de carbonização hidrotérmica (HTC) do bagaço de malte foi conduzido de acordo com adaptações do procedimento realizado por El Korhani et al. (2013). A reação foi realizada em autoclave de aço inoxidável forrada com Teflon, com capacidade de cerca de 80 mL. Foram acrescentados 6,25 g da biomassa, juntamente com 50 mL de solução de ácido fosfórico (0,100 mol L⁻¹), usado como agente de ativação (KORHANI et al., 2013).

A influência dos parâmetros temperatura e tempo de reação foi avaliada para aplicação em fotocatalise, cujos parâmetros de reação serão descritos mais adiante, utilizando-se uma metodologia de delineamento experimental (DOE) pela Matriz Doehlert com duas variáveis e três experimentos no ponto central, como mostrado na Tabela 3.2.1.

Tabela 3.2.1. Níveis experimentais na matriz de Doehlert das variáveis independentes para síntese HTC de CDs.

Variáveis	Níveis da variável 1				
	-1	-0,5	0	0,5	1
Temperatura /°C	100	125	150	175	200
	Níveis da variável 2				
	-0,866	0	0,866		
Tempo /h	4	14	24		

Foram realizados nove ensaios. Após o processo de HTC e resfriamento do sistema à temperatura ambiente, os produtos da autoclave foram centrifugados (FANEM, Excelsa Baby II, 206R) a 4000 rpm por 30 min e coletou-se a parte líquida. Esta foi filtrada qualitativamente e armazenada sob refrigeração a 9 °C para futuras análises e aplicação. Todos os dados foram tratados utilizando-se o software Statistica 7.0.

3.2.4. Caracterização

3.2.4.1. Caracterização físico-química

O pH das suspensões foi medido utilizando-se o pHmetro de bancada LAB1000 trabalhando com um eletrodo combinado de vidro selado AF405 MS TECNOPON. A condutividade elétrica (CE) foi determinada utilizando-se o condutivímetro Digimed - DM32. O potencial Redox foi medido à temperatura ambiente de 25 °C utilizando-se um aparelho KASVI – K39-1014B e o potencial Zeta foi determinado utilizando-se um equipamento Zetasizer 7.11 da Malvern localizado na Divisão de Água e Esgoto da Universidade Federal de Viçosa (UFV)

3.2.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais das suspensões foram analisadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em um instrumento Bruker VERTEX 70, utilizando-se o método Attenuated Total Reflectance (ATR) na faixa de 350-4000 cm⁻¹. O equipamento se encontra no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

3.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e o tamanho dos CDs foram analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em um microscópio Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV. O equipamento se encontra no Departamento de Química da (Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)). O preparo de amostra foi realizado adicionando-se uma gota da suspensão à uma grid de cobre e deixando-se secar.

3.2.4.4. Espectroscopia de absorção Molecular UV/Vis

As dispersões contendo CDs foram analisadas no Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV-Vis (Thermo scientific - Evolution Array), com fonte de tungstênio (Ocean Optics). A cubeta utilizada era constituída de quartzo, com 10,0 mm de caminho óptico e volume de cerca de 2,0 mL. Para a leitura foi necessária uma diluição de 50 μ L da suspensão em balão volumétrico de 10,00 mL. O equipamento se encontra no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

3.2.4.5. Espectroscopia de Fluorescência

As propriedades de fotoluminescência, bem como o rendimento quântico (QY) foram analisadas em um espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse Agilent, empregando-se uma cubeta de 3,5 mL, com caminho ótico de 10 mm. O equipamento se encontra no Departamento de Microbiologia da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Para obtenção dos espectros de emissão e excitação, realizou-se uma diluição da suspensão coloidal de 200 vezes, empregando-se um balão volumétrico de 10,00 mL.

Para determinação do rendimento quântico (QY), utilizou-se uma solução referência de fluoresceína (QY= 79%) (KIM et al., 2008), na faixa de emissão de 500-550 nm, excitada em 324 nm, conforme metodologia adaptada de Aydin et al. (2009). Assim, foi construída uma curva analítica com valores de fluorescência por absorbância da fluoresceína, variando-se a concentração de 0,010 a 0,050 mg L⁻¹.

Para cada ponto amostral do planejamento, foi construída outra curva analítica, com diluições contendo 50, 40, 33, 28 e 25 μ L das suspensões contendo CDs em balão de 10,00 mL.

Os parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas referentes à fluoresceína e CDs

foram de acordo com a Eq. 3.1, para cálculo do rendimento quântico (QY).

$$QY_x = QY_{ref} \frac{m_x}{m_{ref}} \frac{\eta_x^2}{\eta_{ref}^2} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Em que m_x e m_{ref} correspondem à inclinação da curva analítica das amostras e da fluoresceína, respectivamente, η_x e η_{ref} são os índices de refração dos solventes e QY_{ref} é o rendimento quântico da fluoresceína em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, que equivale a 0,79 (AYDIN et al., 2009; YVON, 2014).

3.2.5. Fotodegradação do alaranjado de metila

A atividade fotocatalítica foi avaliada por fotodecomposição do corante alaranjado de metila (AM), usada como molécula modelo, sob irradiação de luz ultravioleta ($\lambda = 100\text{-}280 \text{ nm}$) com temperatura controlada. Foram utilizadas 4 lâmpadas UV (LUCMAT LAMPS, lâmpada fluorescente germicida, 15W GL, $\lambda = 100\text{-}280 \text{ nm}$) contidas em uma câmara fechada equipada com dois refrigeradores de ventilação (GC 8025, 12V, 0.15A). A distância entre as lâmpadas e o reator foi fixada em aproximadamente 15 cm e a representação do reator está na Figura 3.1.1.



Figura 3.2.1. Representação do reator de fotocatalise com luz UV

Conforme metodologia adaptada de Zhu et al. (2020) e Jusuf et al. (2018), 20,00 mL das suspensões contendo CDs, obtidas a partir do bagaço de malte, foram adicionados a uma solução aquosa de AM (20,00 mL, 100 mg L^{-1}), de forma que a concentração final do corante na reação fosse 50 mg L^{-1} . Utilizou-se um reator cilíndrico de 250 mL, com diâmetro de 7,4 cm, revestido com mangueiras refrigeradas ligadas a um banho termostático, para manter a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para avaliar a eficiência do processo de fotodegradação foram conduzidos experimentos de três formas: (1) sistema sob agitação no escuro por 30 min antes de serem ligadas lâmpadas

UV; (2) sistema sob agitação no escuro *overnight* e depois as lâmpadas UV foram ligadas; (3) sistema submetido à luz UV, sem etapa de agitação no escuro.

Iniciada a irradiação pelas lâmpadas UV, alíquotas de 1,00 mL foram coletadas em intervalos de 1 h, adicionadas a 6,00 mL de solução tampão de acetato (0,10 mol L⁻¹), filtradas em membranas de celulose 0,45 µm de porosidade e analisadas por Espectrofotometria UV/Vis.

A concentração remanescente de AM foi monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis (Thermo scientific - Evolution Array). A análise foi realizada no modo varredura na faixa de comprimento de onda entre 200-800 nm, sendo monitorado o comprimento de onda de 465 nm. Utilizou-se uma cubeta de quartzo de 10,0 mm de caminho óptico e volume de cerca de 2,0 mL. Para garantir uma melhor confiabilidade dos dados analíticos, foi construída uma curva analítica do corante na faixa de concentração 1-10 mg L⁻¹. A eficiência de degradação foi calculada de acordo com a Eq. 3.2.

$$\text{Degradação}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100, \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Em que C_0 é a concentração inicial de AM e C a concentração residual de AM após um certo tempo de irradiação.

3.2.6. Estudo cinético

Os estudos cinéticos foram realizados em réplicas usando o material com melhor desempenho catalítico obtido pelo planejamento da matriz de Doehlert, de acordo com as condições descritas no item anterior. O modelo utilizado para o ajuste foi o de Langmuir-Hinshelwood para reações fotocatalíticas pela equação de cinética de primeira ordem, Eq. 3.3 (ZHU et al., 2020).

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que, C e C_0 correspondem à concentração de corante (mg L⁻¹) ao longo do tempo de reação t (min) e k é a constante de velocidade da reação (min⁻¹).

3.2.7. Investigação do mecanismo de fotodegradação do alaranjado de metila

Determinados os CDs de melhor eficiência na fotodegradação do AM a 100 mg L⁻¹, ensaios de fotodegradação foram realizados com réplicas, nas mesmas condições

relatadas no item 3.1.5, na presença de inibidores de espécies reativas do sistema, sabidamente importantes para degradação do corante, sendo eles o álcool t-butilico (TBA), AgNO_3 , Na_2EDTA e p-benzoquinona (p-BZN), todos a uma concentração de 10 mmol L^{-1} , que atuam como inibidores de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), elétrons na banda de condução (e_{BC}^-), vacâncias fotogeradas na banda de valência (h_{BV}^+) e radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), respectivamente (DAS et al., 2019; LIANG et al., 2016)

3.3. RESULTADOS

3.3.1. Síntese e caracterização dos pontos de carbono

Os pontos de carbono foram obtidos a partir de bagaço de malte empregando-se planejamento multivariado de experimentos, sendo obtidas sete suspensões diferentes mais duas repetições no ponto central. As suspensões foram aplicadas na fotodegradação de corante, como será discutido posteriormente. Adicionalmente foram determinados os parâmetros de pH, condutividade, potencial redox, potencial zeta e rendimento quântico, como mostrado na Tabela 3.2.1.

Tabela 3.3.1. Respostas do planejamento experimental pelo modelo de Doehlert variando temperatura e tempo do tratamento HTC.

Ensaio	Temperatura / °C	Tempo / h	pH	Condutividade / mS cm^{-1}	Eh* / mV	ζ^{**} / mV	QY*** / %
1	100	14	2,02	3,723	357	3,23	1,29
2	125	24	2,56	2,220	344	22,2	0,23
3	125	4	2,18	2,938	319	17,5	0,64
4	150	14	2,55	2,774	313	11,3	0,29
5	175	24	2,76	2,884	253	14,8	4,36
6	175	4	2,50	2,823	266	18,7	0,45
7	200	14	3,13	1,525	244	3,23	4,99
8	150	14	2,56	2,807	324	10,7	0,43
9	150	14	2,54	2,789	325	14,1	0,30

* Potencial Redox; ** Potencial Zeta; ***Rendimento Quântico

Pode-se observar que os valores de pH foram inferiores a 3,13, devido à concentração usada de ácido fosfórico ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$), empregado como agente ativador no processo de carbonização. O composto influencia na decomposição da biomassa e diminuindo a formação de alcatrão no processo de carbonização (PEREIRA L.; ASTRUC, 2021). O H_3PO_4 colabora

para a fixação de grupos funcionais contendo oxigênio nas paredes da biomassa e no processo de aromatização, formando -COOH, -OH, C=C, -PO, P-OOH e estruturas aromáticas (LIU; LI; FAN, 2019; PENG; XING, 2017).

Para compreender melhor o processo envolvido durante os tratamentos hidrotérmicos, avaliou-se a equação cinética de pseudo primeira ordem (Eq 3.4):

$$\text{Ln}\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Considerando-se que o processo envolveu o consumo de prótons e devido à grande quantidade disponível desse íon, sua concentração pode ser estimada pelo pH do meio:

$$pH \sim -\log c(H^+)$$

, tem-se a Eq. 3.5:

$$pH - pH_0 = k't \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Assim, para um mesmo tempo, o pH do meio será proporcional à constante de velocidade (k) de carbonização. Dessa maneira, para avaliar o comportamento da constante k' com a temperatura absoluta (descrito pela Equação de Arrhenius), foi utilizado o pH dos tratamentos nos tempos de residência de 14 h em função da recíproca da temperatura absoluta (Figura 3.3.1).

O comportamento linear observado indica que a suposição da Equação 3.5 é adequada, ou seja, que há uma constante de pseudo-primeira ordem que descreve todos os tratamentos hidrotérmicos. Dito de outra maneira, a mesma reação (relacionada ao consumo de prótons) ocorreu em todos os tratamentos. Além disso, pode-se concluir que os diferentes tempos de tratamento hidrotérmico não afetaram de maneira acentuada o consumo de prótons, mas sim a temperatura do meio.

A relação do potencial redox medido a 25 °C com a temperatura absoluta do tratamento HTC também é mostrada na Figura 3.3.1. A correlação negativa entre a temperatura e o potencial redox pode sugerir a formação de espécies mais reduzidas com o aumento da temperatura, que é compatível com a formação de materiais carbonados, como carvão (Nox

zero) e grafeno, pelo consumo de carbonilas e carboxilas (carbono com Nox iguais a +2 e +3), por exemplo.

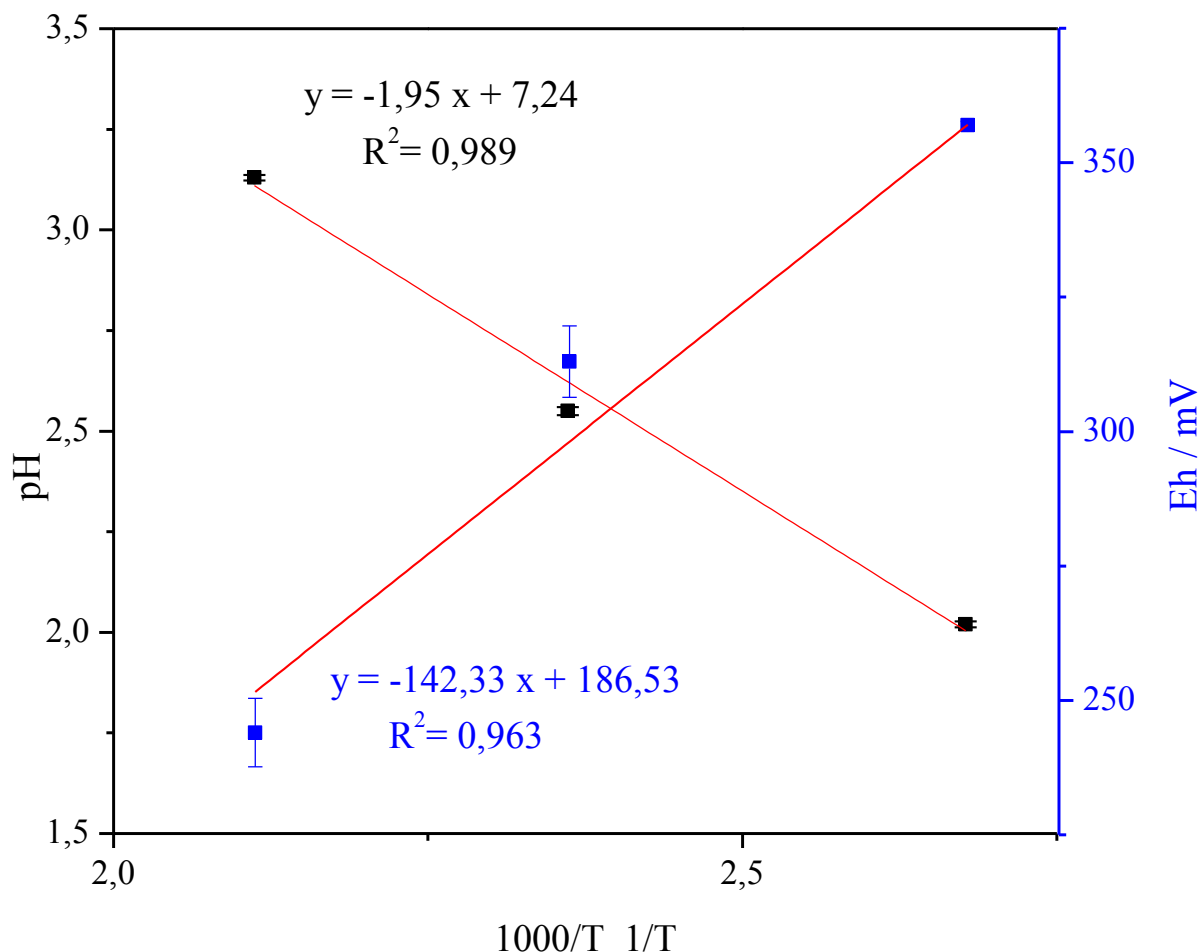


Figura 3.3.1. Relação do pH e potencial redox com a temperatura absoluta das suspensões coloidais contendo CDs providas do tratamento HTC do bagaço de malte com tempo de residência de 14h

A elevada condutividade elétrica observada no meio (ordem de 1-3 mS cm⁻¹) é devida tanto à elevada concentração de íons H⁺ no meio quanto à sua elevada condutividade molar (349,8 S cm² mol⁻¹) (OHLWEILER, 1981). A relação da condutividade com o pH da suspensão de CDs com tempo de residência de 14h são mostrados na Figura 3.3.2. Pode-se verificar uma relação linear entre o pH e a condutividade, em que se verifica uma maior condutividade nas suspensões mais ácidas.

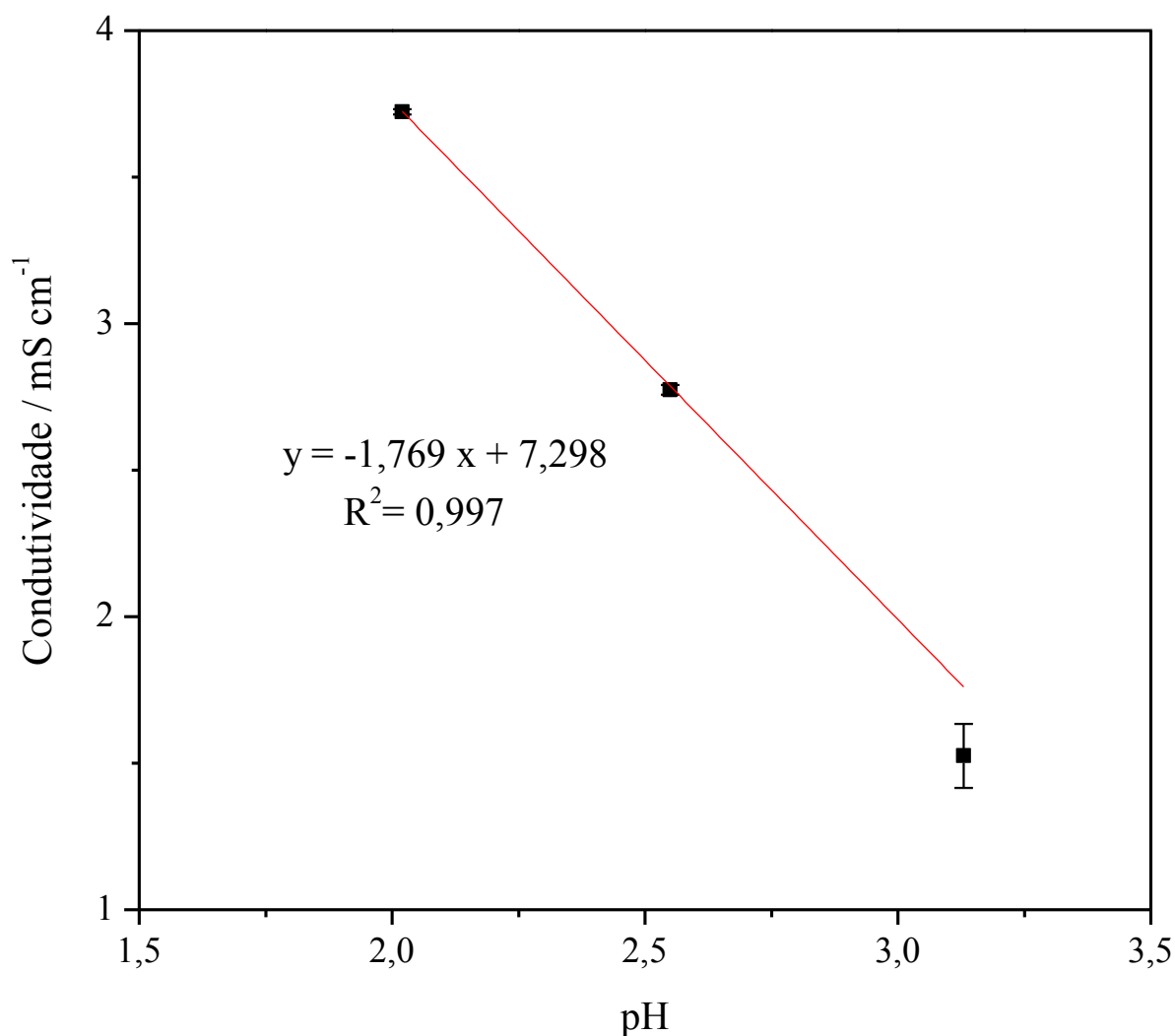


Figura 3.3.2. Relação entre condutividade e pH das suspensões coloidais contendo CDs provindas do tratamento HTC do bagaço de malte com tempo de residência de 14h

Foram observados valores positivos de Potencial Zeta, variando de 3 a 23 mV. Quanto ao potencial zeta, os valores maiores que zero indicam a presença de cargas positivas na superfície dos pontos de carbono presentes nas suspensões. Vale ressaltar que o pH do meio também é bastante baixo (entre 2 e 3), sugerindo que os grupos ácido-base de Brønsted presentes nos CDs estão protonados e estão, em sua maioria, neutros, como ocorre com os grupos carboxílicos. Nessa faixa de pH, dentre os grupos protonados que apresentam carga positiva, pode-se citar os amínicos, que podem estar presentes em baixa concentração no meio. É interessante lembrar que uma camada superficial carregada positivamente favorece a interação com materiais carregados negativamente, como a molécula modelo alaranjado de metila, que é um corante aniônico, como será abordado nos próximos itens.

As imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) podem ser visualizadas nas Figuras 3.2.3a-c. É possível observar uma heterogeneidade na amostra, que pode ter ocorrido pelo fato de ser um material provindo de biomassa, uma matriz complexa, e também pela tendência dos CDs de formarem aglomerados (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; ZHENG et al., 2015). Os anéis hexagonais e as estruturas de arestas em formato zig-zague são normalmente reconhecidos em pontos quânticos de grafeno (GQDs) (EBRAHIMI et al., 2017; THUAN et al., 2017). Portanto, o material contido nas suspensões resultantes do tratamento HTC do presente estudo é caracterizado como sendo esse tipo específico de CDs.

Foram obtidos espectros na região do infravermelho para cada amostra, que são mostrados na Figura 3.2.4. Pode-se observar grupos funcionais típicos de pontos de carbono nas amostras, tais como vibrações geradas pelas ligações dos grupos O-H (3250 cm^{-1}), C-H (2900 cm^{-1}), C=O (1630 cm^{-1}), C-N (1440 cm^{-1}), C-O (1030 cm^{-1}) e deformação de C-H (510 cm^{-1}) de anéis aromáticos (BARBOSA, 2013; KORHANI et al., 2013; PRETSCH; BÜHLMANN; BADERTSCHER, 2009; ZHU et al., 2020). Segundo El Korhani et al. (2013), as vibrações oriundas dos grupos hidroxila e ácido carboxílico provêm de uma fração de carboidratos contidos no resíduo de malte, que em suspensão aquosa durante o HTC, colaboram na formação de nanopartículas.

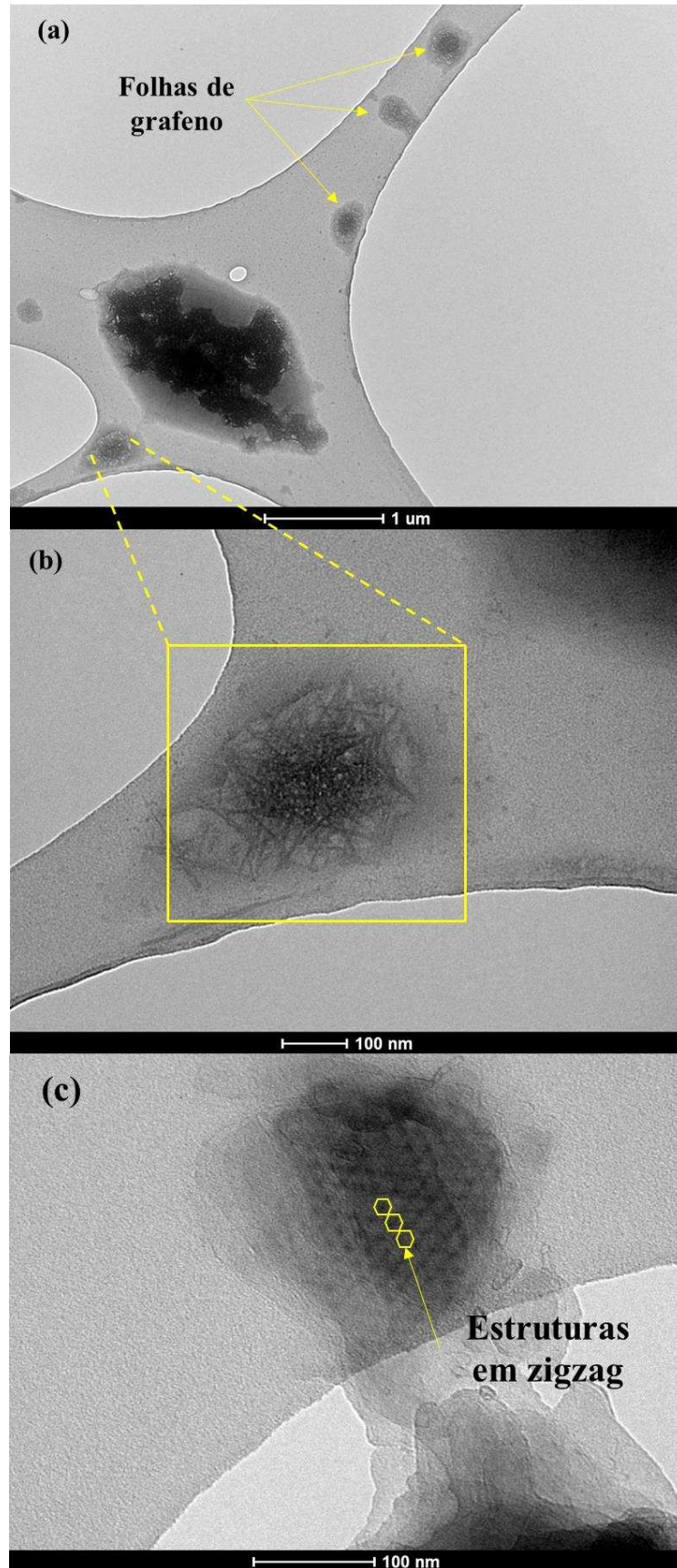


Figura 3.3.3. Imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos CDs.

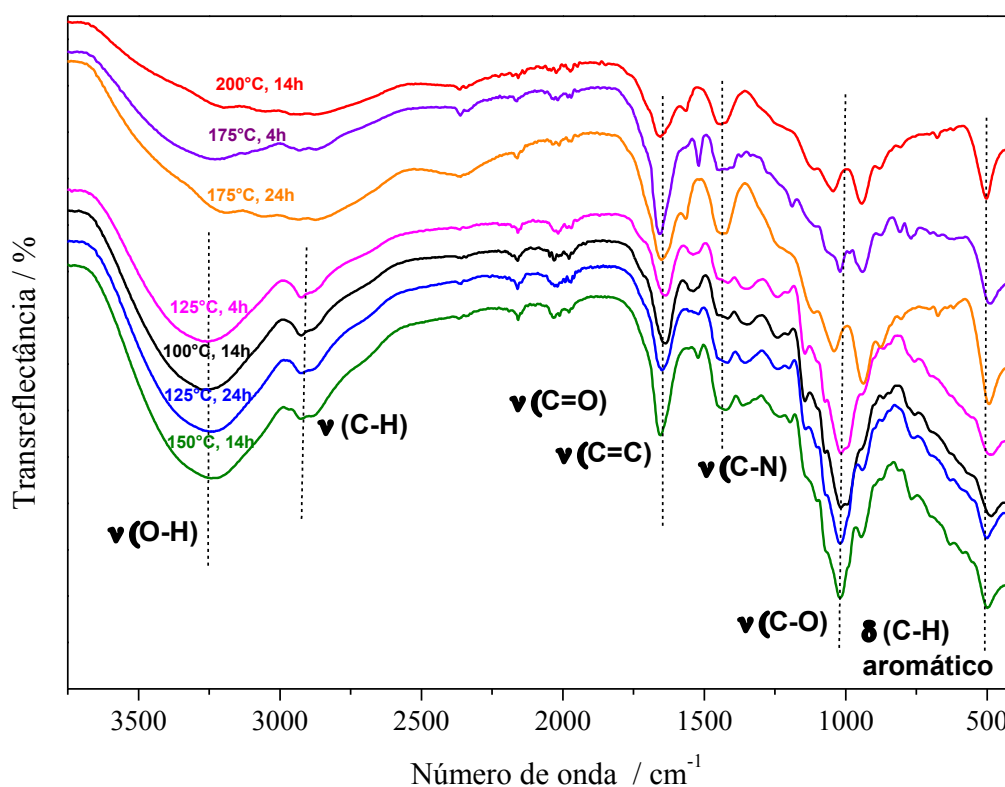


Figura 3.3.4. Espectro FTIR da dispersão coloidal contendo CDs a partir do tratamento hidrotérmico ativado com H_3PO_4 do bagaço de malte.

Pode-se observar que a banda característica de ligação O-H (3250 cm^{-1}) diminui a intensidade com o aumento da temperatura e tempo de reação. Essas bandas podem estar associadas à presença de ácidos carboxílicos (HU et al., 2014; WONGSO et al., 2020). A diminuição dessa banda pode corroborar aos resultados obtidos nas análises físico-químicas, em que se obtiveram maiores valores de pH, menores valores de condutividade e potencial redox menos positivo. Os picos atribuídos à ligação C-H (2900 cm^{-1}) são atribuídos às ligações de alcanos ou ao grupo alquila (BARBOSA, 2013).

Por outro lado, o pico referente à ligação C-N (1430 cm^{-1}) é mais pronunciado nas amostras que foram obtidas a maiores temperaturas. Isso sugere que há uma aut dopagem dos CDs com átomos de nitrogênio e que, com o aumento da temperatura há maior quebra das estruturas de proteína no sistema (LIU et al., 2020).

Observa-se uma diminuição do pico atribuído à ligação C-O (1010 cm^{-1}), além do aparecimento de um pico adjacente (935 cm^{-1}), indicando a diminuição de grupos oxidados com

o aumento da temperatura do tratamento HTC, o que corrobora com os resultados obtidos de potencial redox.

As suspensões contendo CDs foram também analisadas por técnicas espectroscópicas: espectrofotometria molecular e espectrometria de fluorescência molecular. Na Figura 3.2.5a, observam-se dois picos no espectro de absorção, um de baixa intensidade em 227 nm e outro mais intenso em 281 nm. O primeiro é usualmente atribuído à transição $\pi-\pi^*$ de ligações C=C e o segundo à transição n- π^* de hibridização com heteroátomos como C=O ou C-N (ANWAR et al., 2019; MENG et al., 2019). Tais resultados corroboram os resultados obtidos por FTIR. Na Figura 3.2.5b observa-se a emissão de azul brilhante sob luz UV de 365 nm.

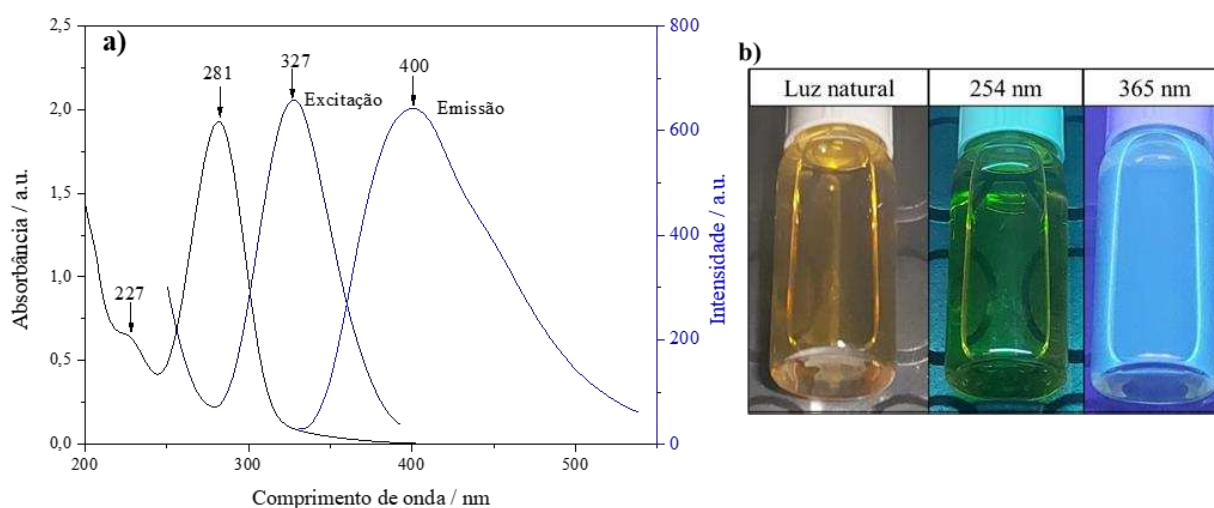


Figura 3.3.5. a) Espectros de absorção UV-vis, emissão e excitação da dispersão coloidal contendo CDs do tratamento HTC 150 °C, 14 h. b) Suspensão contendo CDs sob irradiação de luz natural, UV com 254 nm e UV com 365 nm.

A coloração emitida pelos pontos de carbono pode estar relacionada com o comprimento de onda irradiado, o tamanho das partículas e as características de superfície do material. No caso do tamanho de partícula, outros estudos atestaram que um aumento no tamanho de partícula numa faixa de cerca de 1,2 a 70 nm provoca a mudança de cor emitida de azul para vermelho (LI et al., 2010; YE et al., 2015). A emissão da cor azul foi atribuída em outros trabalhos à dopagem com nitrogênio (WANG et al., 2016b; YANG et al., 2014b)

Quanto às propriedades de fluorescência, os CDs provindos do tratamento HTC a 150 °C por 14 h do bagaço de malte apresentaram excitação máxima em 327 nm, sob emissão de luz fixada no comprimento de onda de 403 nm, e emissão máxima em 400 nm sob excitação

de luz fixada em 324 nm, faixa aproximada a encontrada em outros trabalhos (ANWAR et al., 2019; MENG et al., 2019). Esse comportamento fluorescente pode vir a ser explorado analiticamente em outros trabalhos.

A partir dos espectros obtidos para cada amostra (Figura 3.2.6a), construíram-se curvas analíticas das diferentes suspensões e comparou-se com a curva analítica da fluoresceína. A Figura 3.2.6b retrata a curva analítica obtida para a amostra tratada a 150 °C e 14 h. A curva apresentou um R^2 de 0,99 e inclinação de 299,46, valor utilizado no cálculo de rendimento quântico.

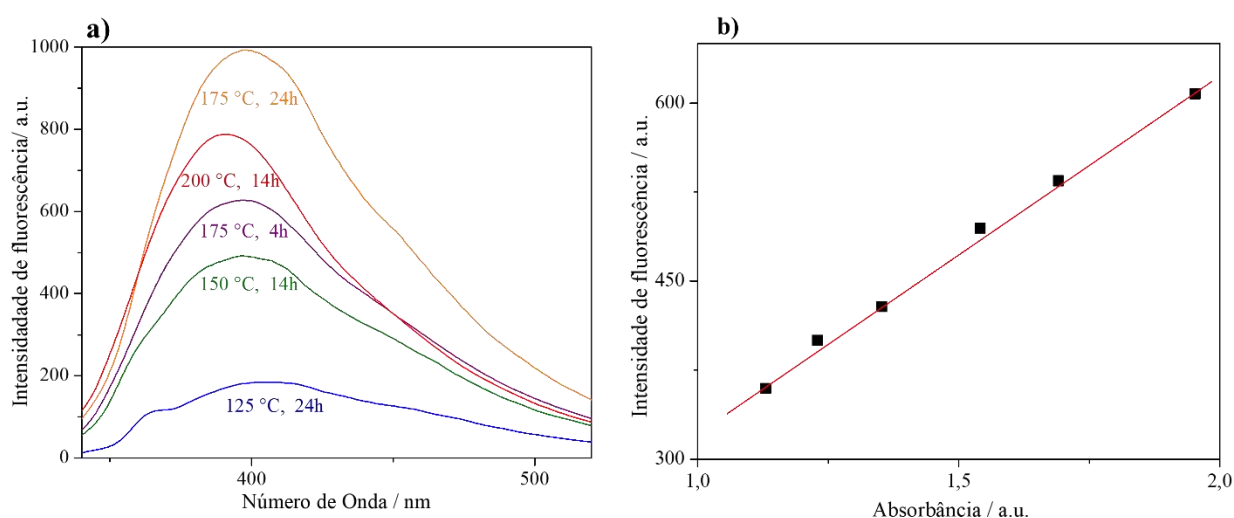


Figura 3.3.6. a) Espectros de fluorescência para as suspensões coloidais contendo CDs provindas do tratamento hidrotérmico do bagaço de malte; b) linearidade entre intensidade de fluorescência e absorvância de alíquotas de 25 a 50 μL da suspensão tratada a 150 °C por 14 h diluídas em balão de 10,00 mL para cálculo do rendimento quântico.

Com o auxílio da Figura 3.2.7a-b é possível observar que, com o aumento da temperatura de síntese, há uma tendência de aumento na intensidade de fluorescência e que o comprimento de máxima emissão se desloca mais para o azul. Esse aumento de intensidade decorre do fato de que a fluorescência fica mais intensa à medida em que se avança no processo de carbonização (SHEN et al., 2019; WONGSO et al., 2020). No caso das duas suspensões tratadas a 175 °C, observa-se que a amostra com tempo de residência de 24 h teve maior intensidade de fluorescência do que a com tempo de residência de 4h, o que pode indicar que houve um avanço nas reações de carbonização e maior produção de CDs.

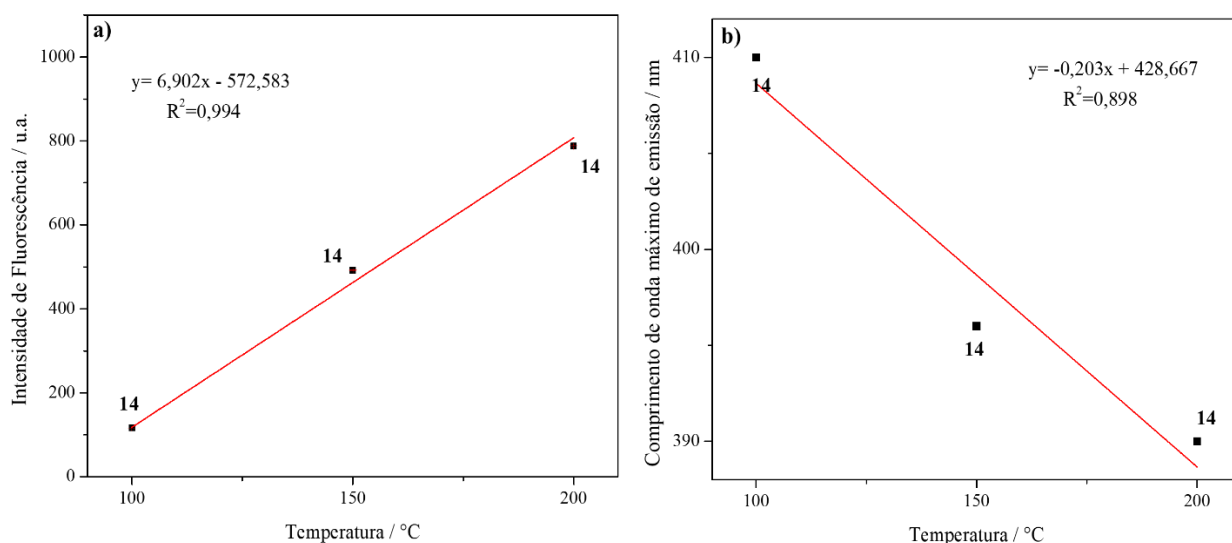


Figura 3.3.7. Relação linear entre: a) intensidade de fluorescência e a temperatura de síntese HTC dos CDs com tempo de residência de 14 h; b) comprimento de onda máximo de emissão e a temperatura de síntese HTC dos CDs com tempo de residência de 14 h.

Os rendimentos quânticos observados (Tabela 3.2.1.) variaram entre 0,3 e 0,6% para a maioria das suspensões, com exceção dos tratamentos a 175° C (por 14 h) e a 200 °C, cujos valores foram maiores (4,4 e 4,9 %, respectivamente). A descontinuidade no comportamento do QY com a temperatura sugere que a formação de grupos mais conjugados e rígidos (que favorecem um maior QY) ocorre de maneira lenta e exige uma maior quantidade de energia.

Os valores de QY indicam a proporção de fótons absorvidos pelos emitidos e tende a aumentar com o aumento da temperatura e do tempo de reação. Isso ocorre, pois, a fluorescência é intensificada à medida que a carbonização tende para o fim. Além disso, valores mais baixos de QY podem estar associados ao baixo pH das suspensões (WONGSO et al., 2020).

3.3.2. Fotodegradação do alaranjado de metila

3.3.2.1. Ensaios preliminares

O alaranjado de metila possui pKa igual a 3,45 e é um corante aniônico muito utilizado como indicador de pH, uma vez que, em $\text{pH} < 3,1$ ele apresenta a cor vermelha, em valores entre $3,1 < \text{pH} < 4,4$ ele se torna laranja e em $\text{pH} > 4,4$ ele fica amarelo (ZHAI et al., 2018). O fato dele ser aniônico despertou o interesse para que fosse utilizado no presente trabalho, uma vez que as características de pH ácido e potencial zeta positivo, apresentadas no item 3.2.1, conferem uma tendência de atração dos CDs com o AM. Contudo, é importante considerar que as

suspensões contendo CDs são matrizes complexas, por serem originadas do tratamento de biomassa, por isso outros fatores podem influenciar o processo de fotodegradação.

A mudança de coloração do alaranjado de metila de acordo com o pH do meio, exigiu que fosse realizado um ajuste do pH na faixa entre 5,5- 6,5 para obtenção dos espectros UV-Visível. Isso foi realizado com a adição da solução tampão de acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Foram obtidos os espectros de absorção UV-Vis (Figura 3.3.8a) para construção da curva analítica (Figura 3.3.8b) utilizando-se os valores de absorbância em 465 nm. O ajuste do modelo linear foi de 0,998 e os limites de detecção e quantificação foram estimados em $0,067 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,204 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

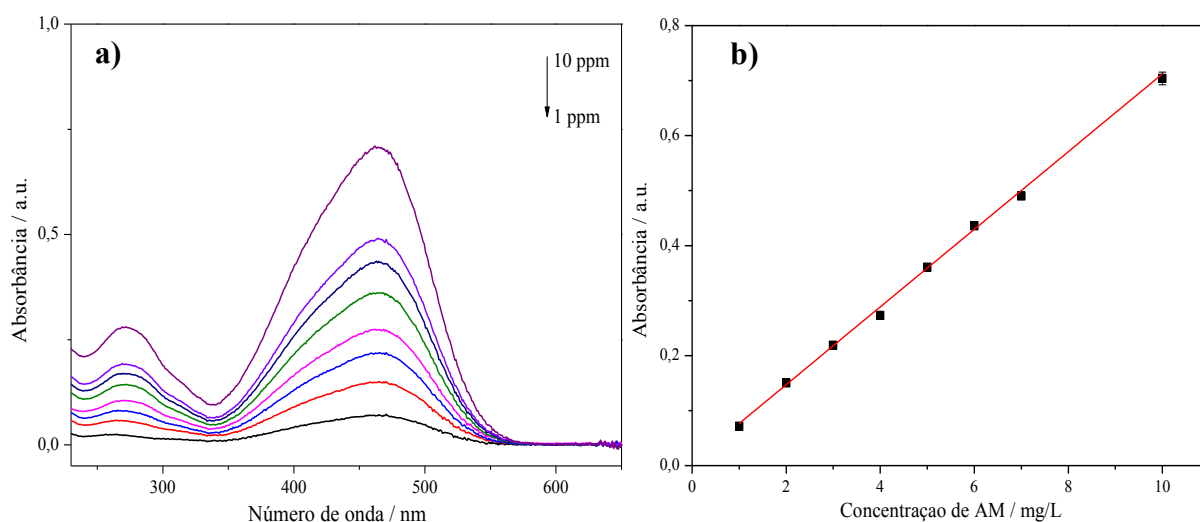


Figura 3.3.8. a) Espectro de absorção UV-Vis do alaranjado de metila em concentrações de $1,00 - 10 \text{ mg L}^{-1}$; b) Curva analítica do alaranjado de metila.

Os experimentos de fotodegradação foram conduzidos de três formas distintas para avaliar a influência de se agitar o sistema no escuro antes de ativar a reação com a luz UV na fotodegradação do corante, conforme mostrado na Figura 3.3.9. Pode-se observar que com agitação no escuro, tanto por 30 min quanto *overnight*, ocorre um aumento e variação disforme nos valores de absorbância ao longo do tempo de reação, diferentemente do que ocorre quando se liga a luz UV diretamente no sistema sem agitação no escuro. Uma hipótese para o observado é que durante a agitação no escuro as moléculas do corante tenham sido adsorvidas sobre a superfície dos CDs, impedindo a absorção de luz no comprimento de onda adequado para o processo fotoquímico. (DAS et al., 2019; JAMILA et al., 2020).

Os ensaios realizados no escuro comprovam que os CDs são menos efetivos na remoção do AM nas condições utilizadas. Tais resultados também sugerem que o processo de degradação é mais importante que o de adsorção, o que também foi relatado em estudos semelhantes (DAS et al., 2019).

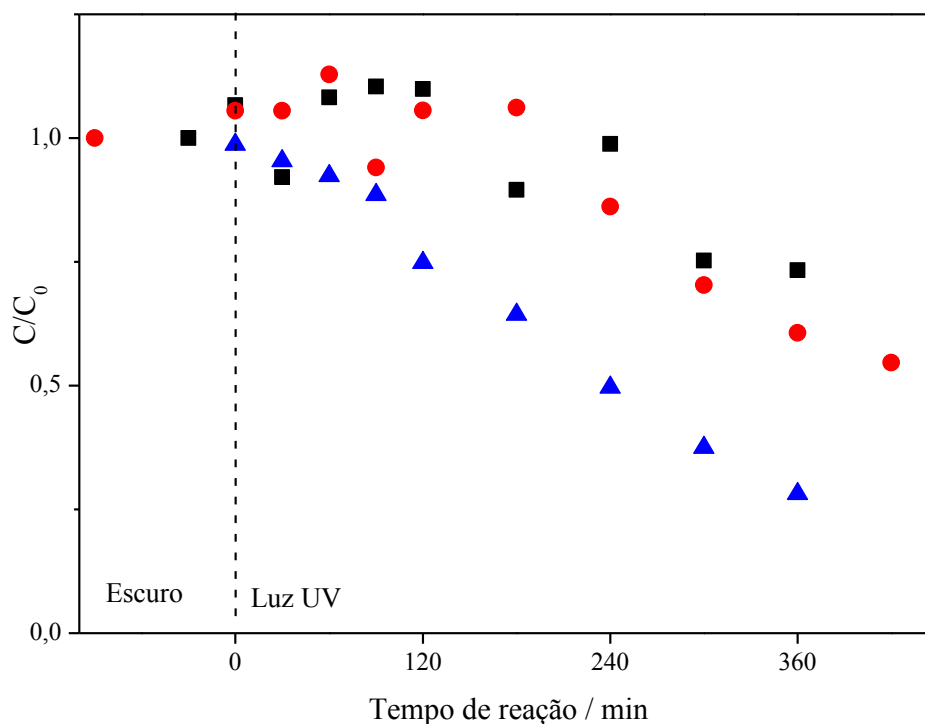


Figura 3.3.9. Representação gráfica da influência da agitação do sistema no escuro antes de iniciar a reação com luz UV da fotodegradação do alaranjado de metila pela suspensão contendo CDs. Legenda: 30 min de agitação no escuro antes de acender a luz UV (■); agitação no escuro *overnight* antes de acender a luz UV (●); Irradiação da luz UV sem agitação no escuro (▲)

Portanto, nos demais experimentos, a luz UV foi ligada para iniciar a degradação do corante AM sem deixar previamente o sistema em agitação no escuro.

3.3.2.2. Aplicação dos CDs na fotodegradação do alaranjado de metila

Os CDs obtidos pelo delineamento experimental baseado na matriz de Doehlert foram utilizados na fotodegradação do corante alaranjado de metila para averiguar a influência da temperatura (T) e o tempo (t) de síntese HTC dos CDs a partir do bagaço de malte, conforme mostrado na Tabela 3.2.2 com os valores correspondentes das variáveis codificadas e decodificadas.

Tabela 3.3.2. Matriz de Doehlert com valores experimentais das variáveis temperatura (T) e tempo (t) do tratamento HTC do bagaço de malte, com resposta associada à porcentagem de fotodegradação do corante alaranjado de metila em 7 h de reação.

Ensaio	Variáveis Codificadas		Variáveis Decodificadas		Resposta
	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	%Fotodegradação
1	1	0	200	14	14
2	0,5	0,866	175	24	17
3	-1	0	100	14	38
4	-0,5	-0,866	125	4	49
5	0,5	-0,866	175	4	44
6	-0,5	0,866	125	24	72
7	0	0	150	14	62
8	0	0	150	14	73
9	0	0	150	14	75

O perfil de fotodegradação com o tempo de reação para cada amostra do planejamento experimental e para o corante exposto à luz UV é mostrado na Figura 3.3.10. Como pode ser observado, tanto na Tabela 3.3.2 quanto no gráfico da Figura 3.3.10, dentre as condições testadas, o tratamento HTC a 150 °C e 14 h foi o que apresentou maior porcentagem de fotodegradação do alaranjado de metila em 7 h de reação. Isso pode ser confirmado com a análise da matriz de Doehlert, em que um modelo de segunda ordem descrito na Eq. 3.7 relaciona a porcentagem de fotodegradação no tempo de reação igual a sete horas em função da temperatura (A) e do tempo (B):

$$\%Fotodegradação = - 268,99 + 4,87A - 0,018 A^2 - 0,039 B^2 + 0,005 AB \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Pode-se observar que o termo linear referente à variável tempo não aparece no modelo, uma vez que, ele não foi significativo. Ao se avaliar o p-valor a um nível de confiança de 95% e, ao se retirar esse efeito, o desvio padrão dos resíduos foi minimizado para a 7,39%, tornando todos os outros efeitos significativos, com um R² ajustado igual 0,91. Esse tipo de ajuste de modelo é conhecido como *stepwise* e auxilia na simplificação do modelo de superfície de resposta pela adição ou remoção de variáveis com base na significância estatística delas (ANDRADE et al., 2016; MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, 2009).

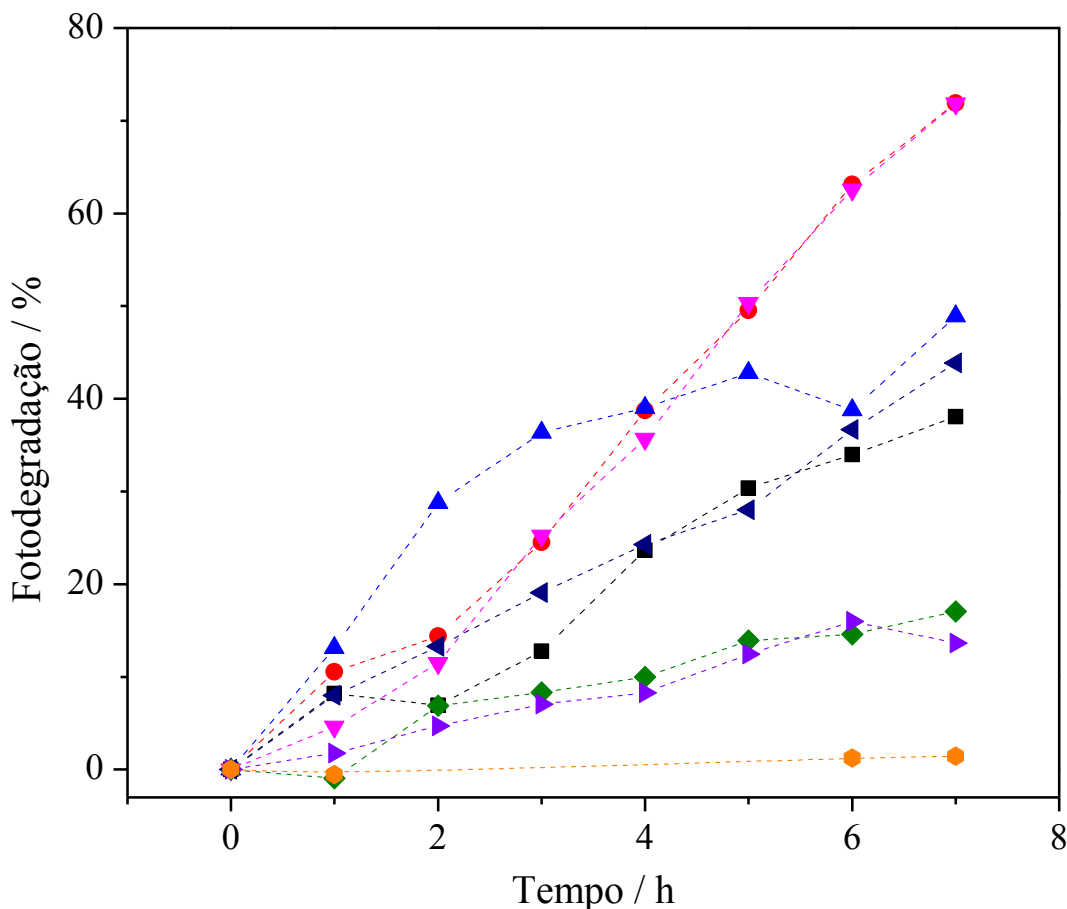


Figura 3.3.10. Fotodegradação do corante alaranjado de metila (AM, 50 mg L⁻¹) com dispersões coloidais de CDs provindo do tratamento HTC do bagaço de malte em diferentes temperaturas e tempo de reação. Legenda: 100 °C, 14 h (■); 125 °C, 24 h (●); 125 °C, 4 h (▲); 150 °C, 14 h (▼); 175 °C, 24 h (◆); 175 °C, 4 h (◄); 200 °C, 14 h (►); AM 50 ppm (●).

Fazendo-se o tratamento *stepwise*, obteve-se a superfície da Figura 3.3.11, que demonstra que há uma região de máxima degradação do corante, quando se utiliza suspensões de CDs obtidas em temperatura na faixa 130-150 °C, ocasionada pelos coeficientes negativos das interações quadráticas da temperatura e do tempo descritas na equação do modelo.

O fato dessa região de máxima fotodegradação ocorrer em temperaturas intermediárias de HTC pode ser relacionado com a intensidade de fluorescência das amostras. As suspensões providas do tratamento em temperatura maiores tiveram maior intensidade de fluorescência, o que indica que muitos fótons foram emitidos durante a reação de fotodegradação muito rapidamente, aumentando a taxa de recombinação e diminuindo a disponibilidade de elétrons e lacunas para as reações de oxi-redução. Já as suspensões provenientes do tratamento em menores temperaturas tiveram baixa intensidade de fluorescência, indicando pouca emissão de

fótons e geração lenta de pares de cargas fotogeradas e movimentação lenta de elétrons, o que também diminui a eficiência da fotodegradação

Por essa razão, a suspensão contendo CDs que foi tratada em temperatura intermediária, 150 °C com tempo de residência de 14 h, pode ter resultado em melhor eficiência de fotodegradação. Portanto, essa condição foi escolhida para dar seguimento nas análises do estudo cinético e do mecanismo de reação.

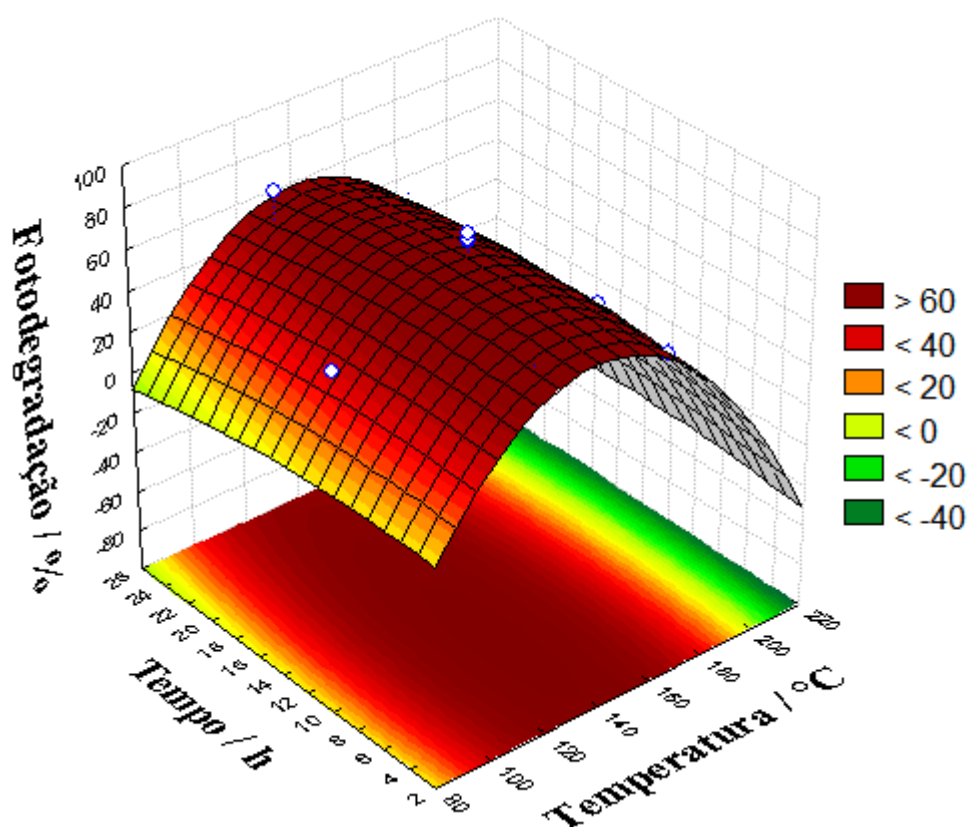


Figura 3.3.11. Superfície de resposta para porcentagem de fotodegradação do alaranjado de metila pela suspensão contendo CDs em função da temperatura e do tempo do tratamento HTC.

3.3.2.3. Estudo cinético

Foi realizado um estudo cinético com o material com melhor desempenho catalítico obtido pelo planejamento da matriz de Doehlert, ou seja, a dispersão coloidal contendo CDs provinda do processo HTC a 150 °C por 14 h da biomassa bagaço de malte. A degradação do AM foi monitorada por Espectroscopia UV/Vis, no comprimento de onda de 465 nm. Os espectros das alíquotas retiradas ao longo do tempo são mostrados na Figura 3.3.12. Pode-se

observar uma diminuição da intensidade de absorção do corante até bem próximo da curva referente somente à suspensão contendo CDs, na cor laranja.

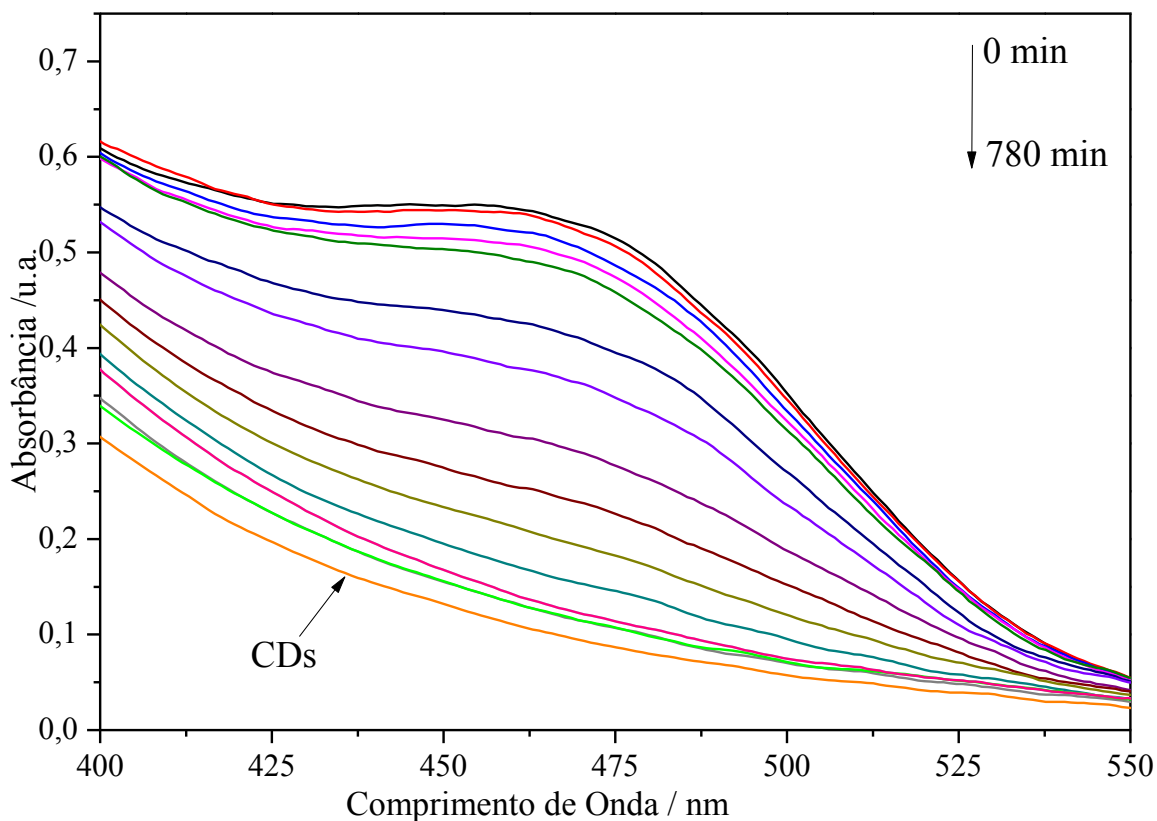


Figura 3.3.12. Espectros de absorção UV/vísivel em diferentes tempos da fotodegradação corante alaranjado de metila por dispersão coloidal contendo CDs provindos da biomassa do bagaço de malte

Com base nos valores de absorbância no comprimento de onda de 465 nm, foram obtidas as concentrações correspondentes para construção do gráfico da Figura 3.3.13, em que é possível observar a presença de duas etapas no mecanismo de pseudo-primeira-ordem da reação pela mudança de inclinação das retas obtidas. Dessa forma, a curva foi dividida em uma primeira etapa de 0 a 120 min (Etapa 1), que pode ser atribuída à adsorção do AM na superfície dos CDs e em que se obteve um valor de k igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ com R^2 de 0,97. A segunda, de 180 a 600 min (Etapa 2), pode indicar a fotodegradação, propriamente dita, do AM. Nela se obteve um valor de k equivalente a $4,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ com R^2 de 0,99.

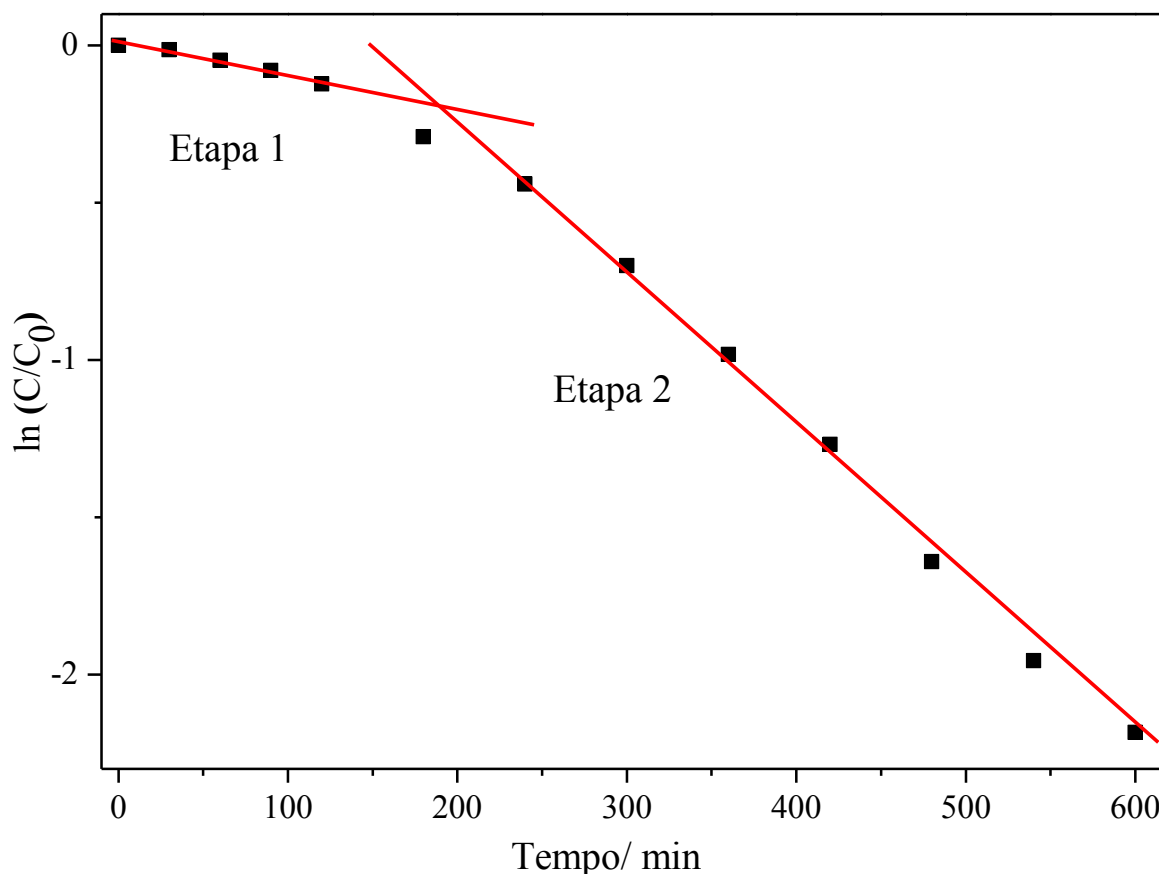


Figura 3.3.13. Curva cinética da reação de fotodegradação do alaranjado de metila pela suspensão de CDs, tratada por HTC a 150 °C por 14 dividida em duas etapas no ajuste de pseudo- primeira ordem.

3.3.2.4. Estudo do mecanismo de fotodegradação do AM

Para investigar o mecanismo de fotodegradação do AM pelos CDs contidos na dispersão coloidal provinda do tratamento HTC a 150°C por 14 h do bagaço de malte, foram realizados ensaios de inibição para avaliar a influência de espécies ativas que podem contribuir na remoção do corante. Sendo assim, podem ser usados o álcool t-butílico (TBA), AgNO₃, Na₂EDTA e *p*-benzoquinona (*p*-BZN), todos a uma concentração de 10 mmol L⁻¹, que atuam como inibidores de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), elétrons na banda de condução (e_{BC}^-), vacâncias fotogeradas na banda de valência (h_{BV}^+) e radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), respectivamente (DAS et al., 2019; LIANG et al., 2016).

No caso da fotodegradação do AM pela dispersão coloidal contendo CDs, percebe-se, como mostrado na Figura 3.3.14, que a maior contribuição para reação é devido à espécie

reativa $\cdot\text{O}_2^-$ (devido à forte inibição da fotodegradação na presença do p-BZN), seguida dos e_{BC}^- (devido à inibição de 15% pelos íons prata). A presença da espécie e_{BC}^- confirma o comportamento semicondutor dos CDs.

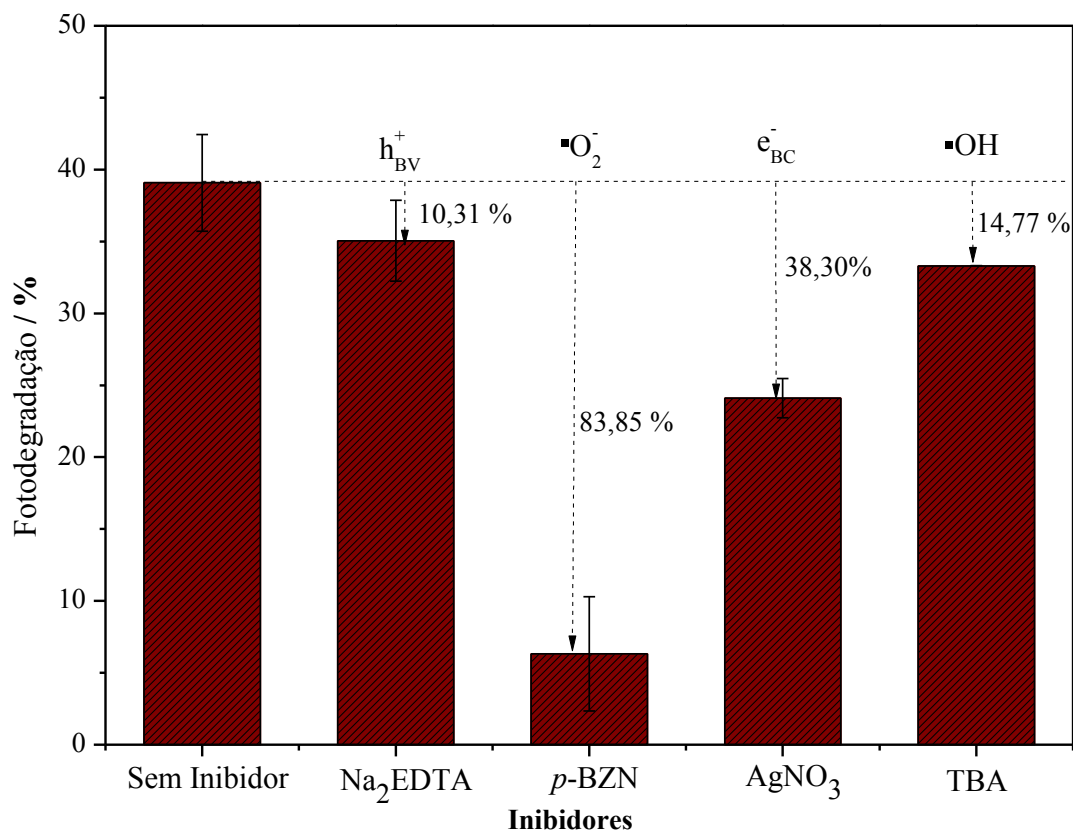
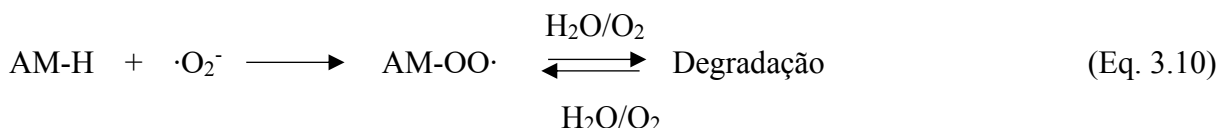


Figura 3.3.14. Remoção do corante AM por dispersão coloidal contendo CDs sem inibidor e com os inibidores Na₂EDTA, p-BZN, nitrato de prata (AgNO₃) e álcool t-butilico (TBA). Os ensaios foram realizados com repetição.

Muitos estudos se direcionam para investigação e total compreensão da estrutura interna e mecanismos de degradação dos CDs. Contudo, é sabido que, de forma geral, a absorção da luz pelos CDs ao longo do espectro visível colabora na excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-lacuna (e_{BC}^-/h^+). Além disso, os defeitos de superfície dos CDs funcionam como sequestradores de elétrons, diminuindo drasticamente a recombinação (e_{BC}^-/h^+), liberando carga eficiente para que ocorressem reações fotocatalíticas. Dessa forma, os e^- podem agir diretamente na redução do corante ou eles serem capturados pelo oxigênio de grupos funcionais, seguindo uma via indireta de redução por meio da formação de radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) (CHEN et al., 2021). Analogamente, o h^+ participa tanto da oxidação do grupo hidroxila presente na solução aquosa para formar radicais hidroxila

(·OH), quanto na interação direta com o corante para gerar radicais orgânicos, colaborando para a degradação juntamente com os radicais ·O₂⁻ e ·OH (DAS et al., 2019; ZHU et al., 2020). Um mecanismo simplificado pode ser visualizado nas Eqs. 3.8-3.10.



Sendo assim, os CDs estudados apresentam a característica de serem bons doadores de e⁻, uma vez que prevalecem reações em que se formaram radicais a partir de redução, indicadas pela maior inibição por *p*-BZN e AgNO₃. Esse resultado corrobora com a literatura no fato de quem os CDs funcionam como sítios de elétrons, podendo ser comparados com metais de valência zero (FERRARI et al., 2019; LI et al., 2013)

3.4.CONCLUSÃO PARCIAL

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que foi possível sintetizar pontos quânticos de grafeno a partir da biomassa do bagaço malte por uma via hidrotérmica. Os nanomateriais apresentaram atividade fotocatalítica, capazes de degradar o corante alaranjado de metila, revelando-se como bons doadores de elétrons. As principais espécies reativas envolvidas na degradação do AM foram o radical ·O₂⁻ e os e_{BC}⁻.

As análises de FTIR e a cor azul emitida pela suspensão coloidal obtida permitiram concluir que ocorreu uma autodopagem dos CDs com nitrogênio. As análises de pH, condutividade e potencial zeta permitiram identificar características favoráveis para a interação do material com o alaranjado de metila degradado.

O conjunto dos resultados obtidos neste trabalho demonstram a obtenção de CDs com atividade fotocatalisadora, sintetizadas por uma via de química verde. Destaca-se com isso a importância de se investir em estudos que se proponham a contribuir com redução de resíduos, transformando resíduos em novos materiais com valor agregado.

CAPÍTULO 4: SÍNTESE DE CDS/ZnO E APLICAÇÃO

RESUMO

Nanofolhas de ZnO foram sintetizadas pelo método de precipitação e funcionalizadas com CDs provindos do tratamento HTC do bagaço de malte, formando a heteroestrutura CDs/ZnO. As análises de FTIR, DRX e MET confirmaram a deposição dos CDs na superfície do ZnO. A utilização da acetona como solvente na construção da heteroestrutura mostrou que a acetona é adsorvida pelo ZnO e ocupa os sítios ativos da superfície, o que diminui a eficiência de degradação do corante AM. Contudo, comparando-se a fotodegradação utilizando as heteroestruturas de diferentes proporções com o ZnO adsorvido com a acetona, foi possível verificar uma melhora na eficiência de degradação, com exceção da proporção 6,66 mL de CDs por g de ZnO. O melhor resultado foi obtido com a proporção 2,00 mL de CDs por g de ZnO, que proporcionou a degradação de 74 % do alaranjado de metila em cinco horas de reação, com constante de velocidade da reação igual a $5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Ao se comparar a fotodegradação do corante com o material formado com a suspensão de CDs dialisada antes da construção da heteroestrutura e com o material em que não houve diálise, observou-se um aumento de quase o dobro na fotodegradação. Isso permite concluir que impurezas e aglomerados formados na suspensão coloidal recobrem os sítios ativos e atrapalham a ativação do fotocatalisador.

4.1. INTRODUÇÃO

A escassez de energia e a crescente poluição ambiental causada pelo crescimento industrial, consumo desenfreado de mercadorias e de bens de consumo não duráveis, são desafios inerentes da sociedade atual. Aliados à essa necessidade, tem-se observado o crescente interesse em energias renováveis, especificamente a energia solar, a busca pelo tratamento de efluentes e o aproveitamento de resíduos para geração de novos materiais com valor agregado (EBRAHIMI et al., 2017; PEREIRA L.; ASTRUC, 2021). Nesse sentido, destacam-se os estudos na área de fotocatalise, uma vez que a luz solar utilizada é abundante, limpa e fonte de radiação ultravioleta (UV), apresentando-se como potencial solução para degradação de poluentes orgânicos em águas residuárias (HAN et al., 2018; HENG et al., 2021).

A escolha do fotocatalisador é de suma importância para o processo. Nas últimas décadas, os estudos se direcionaram para aplicação de catalisadores formados por óxidos metálicos como SrTiO₃, TiO₂, ZnO, SiO₂, AgPO₄, Fe₂O₃, e Cu₂O (HAN et al., 2018; HUMAYUN; WANG; LUO, 2021). Dentre eles, os mais utilizados são o TiO₂ e o ZnO devido às boas propriedades óticas e eletrônicas. Contudo, o ZnO possui as vantagens de ter baixa toxicidade, alta biocompatibilidade, fotossensibilidade, boa estabilidade físico-química, menor custo de produção e tem maior eficiência na degradação de alguns corantes (HENG et al., 2021; LI et al., 2013).

Para ser um bom fotocatalisador, o semicondutor utilizado precisa possuir uma ampla faixa de absorção de luz e alta eficiência de separação dos portadores de carga. Nem sempre isso ocorre, seja por não apresentar uma ampla faixa de absorção de luz, por apresentar uma alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas ou por não ter uma grande área superficial com sítios ativos (HAN et al., 2018; HENG et al., 2021). No caso do ZnO, ele possui uma alta taxa de recombinação de cargas fotogeradas, retardando o direcionamento dos elétrons e das lacunas para a superfície do semicondutor para iniciar as reações de oxi-redução, além de um amplo *band gap* de 3,37 eV, que dificulta a absorção de UV, sendo utilizados somente cerca de 5 % de luz solar emitida (BOZETINE et al., 2016; EBRAHIMI et al., 2017; LI et al., 2013).

Uma das estratégias estudadas para adaptação dos semicondutores para melhorar a eficiência fotocatalítica é a construção de heteroestruturas, de forma a reduzir a recombinação de portadores de carga fotogeradas e melhorar a absorção de luz do material. Nesse contexto, a integração entre materiais inorgânicos, como os óxidos metálicos, com materiais orgânicos, em especial os formados por carbono, como grafeno, pontos de carbono e nanotubos de carbono

mostra-se vantajosa para degradação de poluentes (BOZETINE et al., 2016; EBRAHIMI et al., 2017; LI et al., 2013).

Dentre esses materiais à base de carbono, destacam-se os pontos de carbono (CDs) com suas propriedades de fotoluminescência, biocompatibilidade, estabilidade química, transferência eletrônica fotoinduzida, boa solubilidade em água, fácil funcionalização e baixo custo de síntese (WANG et al., 2019; YANG et al., 2014a). Além disso, eles possuem a capacidade de retenção de e^- em seus defeitos de superfície, são bons receptores de e^- e são capazes de absorver fótons no espectro visível, ultravioleta e infravermelho próximo. Essas características tornam os CDs um potencial material para compor as heteroestruturas com os semicondutores conhecidos (HAN et al., 2018; HENG et al., 2021).

O desenvolvimento das pesquisas quanto à síntese dos CDs permitiu que se expandisse o leque de matérias-primas utilizada para além do carvão mineral, coque de petróleo, grafite, grafeno, nanotubos de carbono, fibra de carbono e carbono negro. Nesse sentido, pode-se utilizar biomassa provinda, por exemplo, de resíduos agroindustriais, que possuem teor de carbono de cerca de 50% peso, menor custo, ecologicamente amigáveis e ainda proporciona a possibilidade de autodopagem do material com N, P, O ou S, a depender dos nutrientes presentes na biomassa (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; MENG et al., 2019).

Contudo, ainda são encontrados poucos estudos sobre a aplicação de heteroestruturas formadas por CDs e ZnO, com aplicação na fotocatalise, em que se utilizaram resíduos de biomassa como precursor dos CDs. Muitos utilizam moléculas isoladas como a D-frutose (BOZETINE et al., 2016, 2021), ácido cítrico (QU et al., 2020), pireno (THUAN et al., 2017), etanol (EBRAHIMI et al., 2017) e ácido sulfúrico (LI et al., 2013), o que pode elevar o custo do processo. Nesse intuito, no presente capítulo, é abordada a construção de uma heteroestrutura formada pelo ZnO e por um tipo específico de CDs, os pontos quânticos de grafeno (GQDs), provindos do tratamento hidrotermal (HTC) do bagaço de malte, biomassa residual de indústria cervejeira. A heteroestrutura foi caracterizada quanto a morfologia e estrutura, bem como sua aplicação na fotodegradação do corante têxtil alaranjado de metila.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Reagente

Neste trabalho foram utilizados: Hidróxido de sódio (NaOH, 99%, VETEC), acetato de zinco di-hidratado [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], membrana de diálise (14 kDa, Sigma Aldrich, Alemanha), acetona (99,5%, P.A., Neon), alaranjado de metila (CAS 547-58-0, Pro Analysis).

Uma solução estoque de alaranjado de metila de 1000 mg L^{-1} foi preparada e utilizada no preparo das soluções de trabalho do corante. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (Millipore Corporation) e armazenadas sob refrigeração a 9°C .

4.2.2. Preparação da heteroestrutura CDs/ZnO

Nanofolhas de ZnO foram sintetizadas pelo método de precipitação conforme metodologia adaptada de Li et al. (2017). 2,2 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos sob agitação em 75 mL de água ultrapura. O pH foi ajustado para 10, com adição de solução previamente preparada de NaOH (3 mol L^{-1}). A mistura foi aquecida a 80°C e mantida sob agitação por 2 h. Após esse período, foi realizada uma centrifugação para separação do precipitado ZnO, que foi submetido a sucessivas lavagens até atingir pH igual a 7. Ao final, o ZnO foi seco em estufa e calcinado a 500°C por 2 h.

Para a formação da heteroestrutura CDs/ZnO, três volumes diferentes da suspensão contendo CDs sintetizada por HTC a 150°C por 14 h, cuja metodologia é descrita no capítulo anterior, foram adicionados ao ZnO. Acetona foi utilizada como solvente para formação das heteroestruturas, sendo adicionada na mesma proporção nas três heteroestruturas. O sistema foi submetido à secagem utilizando-se evaporador rotativo (2 h a 80°C). As proporções de volume de CDs por massa de ZnO das heteroestruturas obtidas são: $0,333 \text{ mL g}^{-1}$ (H1), $2,00 \text{ mL g}^{-1}$ (H2) e $6,66 \text{ mL g}^{-1}$ (H3).

4.2.3. Caracterização

4.2.3.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais de todas as suspensões obtidas foram analisadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em um instrumento Bruker VERTEX 70, utilizando o método Attenuated Total Reflectance (ATR) na

faixa de 350-4000 cm^{-1} . O equipamento está localizado no Departamento de Química Universidade Federal de Viçosa (UFV).

4.2.3.2. Difração de raios X (DRX)

A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X (DRX), em um sistema de difração D8-Discover (Bruker), do Departamento de Física da UFV, utilizando um tubo de cobre (1,5406 Å) e uma velocidade de 1°min^{-1} , na faixa angular de $2\theta = 5$ a 95° . A fase cristalina foi identificada comparando o ângulo de Bragg, equivalente ao espaço entre camadas, intensidade relativa dos picos de difração e posição do pico de Bragg com os arquivos padrão JCPDS.

4.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e o tamanho da heteroestrutura CDs/ZnO foram analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em um microscópio Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV. O equipamento está localizado na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

4.2.4. Fotodegradação do alaranjado de metila

A atividade fotocatalítica foi avaliada por fotodecomposição do corante alaranjado de metila (AM), usada como molécula modelo, sob irradiação de luz ultravioleta ($\lambda = 100\text{-}280 \text{ nm}$) com temperatura controlada. Foram utilizadas 4 lâmpadas UV (LUCMAT LAMPS, lâmpada fluorescente germicida, 15W GL, $\lambda = 100\text{-}280 \text{ nm}$) contidas em uma câmara fechada equipada com dois refrigeradores de ventilação (GC 8025, 12V, 0.15A). A distância entre as lâmpadas e o reator foi fixada em aproximadamente 15 cm.

Conforme metodologia adaptada de Bozetine et al (2021), 40 mg de fotocatalisador foram adicionados à 40 mL de solução aquosa de AM (10 mg L^{-1}). Utilizou-se um reator cilíndrico de 250 mL, com diâmetro de 7,4 cm, revestido com mangueiras refrigeradas ligadas em um banho termostático, para manter a temperatura de 25°C .

O sistema foi deixado em agitação no escuro por 30 min para equilíbrio de adsorção. Após esse tempo, foi iniciada a irradiação pelas lâmpadas UV. Alíquotas de 0,50 mL foram coletadas em intervalos de 30 min e depois de 60 min. 3,00 mL de solução tampão de acetato

(0,10 mol L⁻¹) foram adicionadas ao sistema para ajuste do pH. As soluções obtidas foram filtradas em membranas de celulose 0,45 µm de porosidade e analisadas por Espectrofotometria de Absorção UV/Vis.

A concentração remanescente de AM foi monitorada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Vis (Thermo scientific - Evolution Array). A análise foi realizada no modo varredura na faixa de comprimento de onda entre 200-800 nm, sendo monitorado o comprimento de onda de 465 nm. Utilizou-se uma cubeta de quartzo de 10,0 mm de caminho óptico e volume de cerca de 2,0 mL. A eficiência de degradação foi calculada de acordo com a Eq. 4.1.

$$\text{Degradação(\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100, \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Em que C_0 é a concentração inicial de AM e C a concentração residual de AM após um certo tempo de irradiação. Esse procedimento foi conduzido para os diferentes fotocatalisadores: ZnO, ZnO-Ac, H1, H2, H3, sendo os três últimos correspondentes às diferente heteroestruturas CDs/ZnO.

Para avaliar a necessidade de purificação da suspensão contendo CDs foi realizada uma etapa de filtração por diálise utilizando uma membrana de diálise de 14 kDa. Primeiramente, a membrana foi hidratada em água aquecida por 30 min para abertura dos poros da membrana. 1,5 mL de suspensão contendo CDs sintetizada por HTC a 150 °C por 14 h foi adicionado na parte interna da membrana e as duas extremidades foram fechadas. A bolsa de CDs formada pela membrana foi então colocada em um tubo de ensaio contendo 15 mL de água ultrapura, que foi adicionada no entorno da bolsa. O sistema foi colocado sob agitação 48 h. A solução contida no tubo externa à membrana foi coletada para aplicação.

4.2.5. Estudo cinético

Os estudos cinéticos foram realizados em réplicas usando o material com melhor desempenho catalítico dentre as heteoestruturas testadas, de acordo com as condições descritas no item anterior. O modelo utilizado para o ajuste foi o de Langmuir-Hinshelwood para reações fotocatalíticas pela equação de cinética de primeira ordem, Eq. 3.3 (ZHU et al., 2020).

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que, C e C_0 correspondem à concentração de corante (mg L^{-1}) ao longo do tempo t (min) de reação e k é a constante de velocidade da reação (min^{-1}).

4.3. RESULTADOS

4.3.4. Caracterização do ZnO e das heteroestruturas CDs/ZnO

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos para o ZnO, ZnO-Acetona e para as heteroestruturas para identificação dos grupos funcionais de superfície dos materiais, como mostrado na Figura 4.3.1.

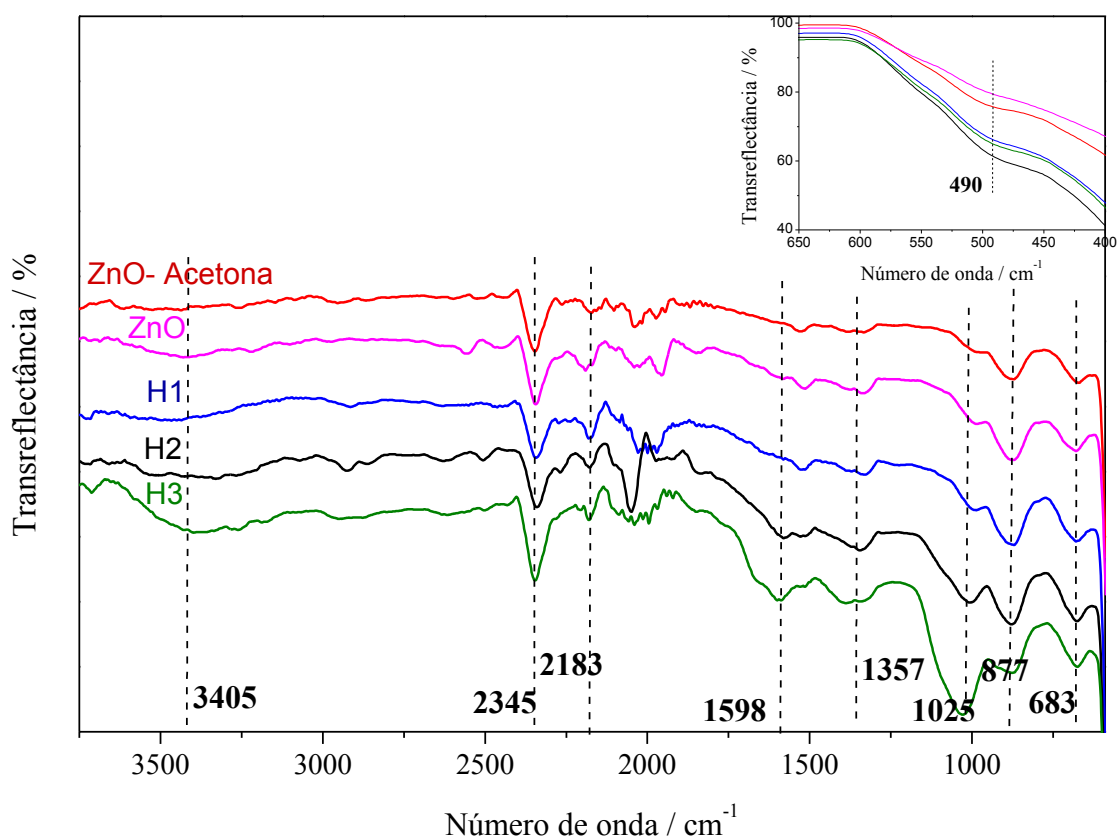


Figura 4.3.1. FTIR do ZnO, ZnO com acetona e das heteroestruturas CDs/ZnO.

A banda larga em cerca de 3405 cm^{-1} é atribuída a vibrações geradas pelas ligações dos grupos -OH das moléculas da água adsorvidas na superfície. É possível observar que essa banda praticamente não aparece no espectro referente ao ZnO-Acetona, provavelmente por uma interação da acetona com -OH. As bandas em 490 cm^{-1} que aparece no destaque à direita da figura e os picos em 877 cm^{-1} são característicos das vibrações de Zn-O (BOZETINE et al., 2016, 2021). O pico em 1025 cm^{-1} , referente ao grupo C-O, é mais expressivo no espectro de

H3, correspondente à heteroestrutura com maior quantidade de CDs (BARBOSA, 2013; BOZETINE et al., 2016). O pico em 1598 cm^{-1} , correspondente ao alongamento de $\text{C}=\text{C}$, também é mais evidente nos espectros correspondentes às heteroestruturas, confirmando a formação desses novos compostos.

As imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) para o composto CDs/ZnO podem ser visualizadas nas Figuras 4.3.2. É possível observar as partículas hexagonais características do ZnO revestidas por camadas de CDs (EBRAHIMI et al., 2017; LIANG et al., 2016).

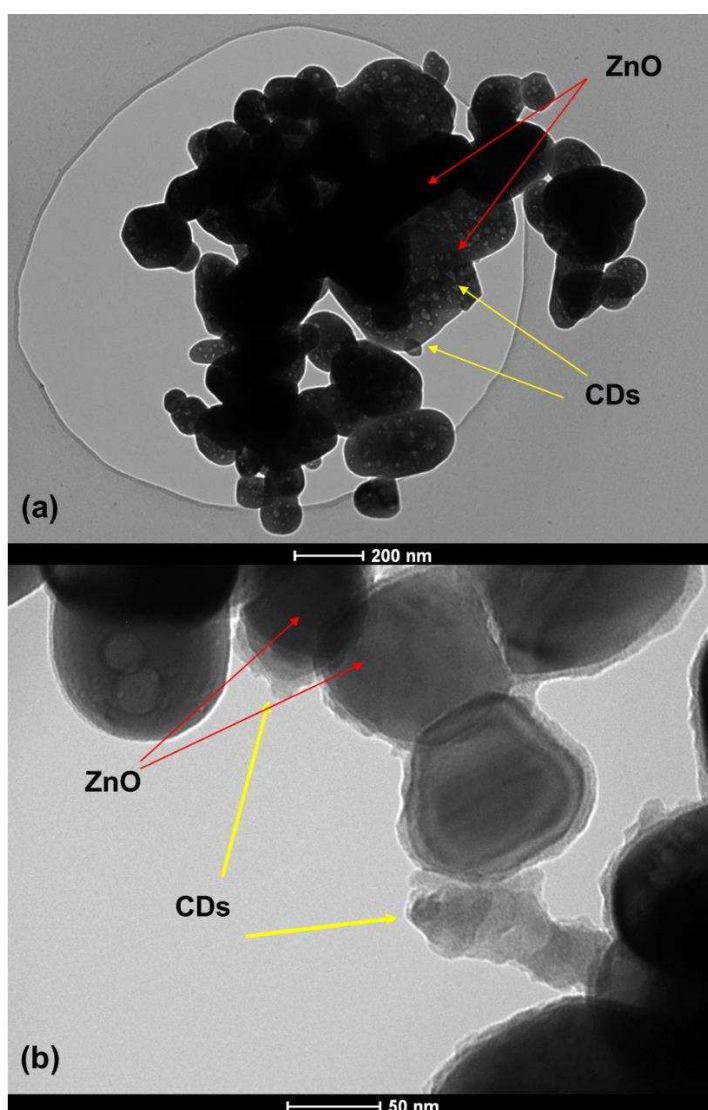


Figura 4.3.2. Imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) da heteroestrutura CDs/ZnO

O padrão de difração de raios-X do ZnO, ZnO-Acetona e das heteroestruturas está apresentado na Figura 4.3.3. Os picos de difração a 2θ iguais $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,2^\circ$, $47,5^\circ$,

56,6 °, 62,9 °, 68,0 °, 69,1 ° foram atribuídos respectivamente aos planos cristalinos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2) e (2 0 1) correspondentes ao ZnO de estrutura hexagonal do tipo wurtzita, conforme encontrado em outros estudos (BOZETINE et al., 2016; LI et al., 2017). É possível observar uma diminuição na intensidade dos picos para a heteroestrutura H3, que teve maior volume de suspensão contendo CDs adicionado ao ZnO. Essa diminuição também pode ser observada ao comparar o ZnO e o ZnO-Acetona, indicando que, tanto a acetona quanto o excesso de CDs, quando incorporados à superfície do ZnO diminuem discretamente a cristalinidade do ZnO. A adição de menores volumes da suspensão contendo CDs para formação das heteroestruturas H1 e H2 não interferiram na cristalinidade do ZnO de forma aparente.

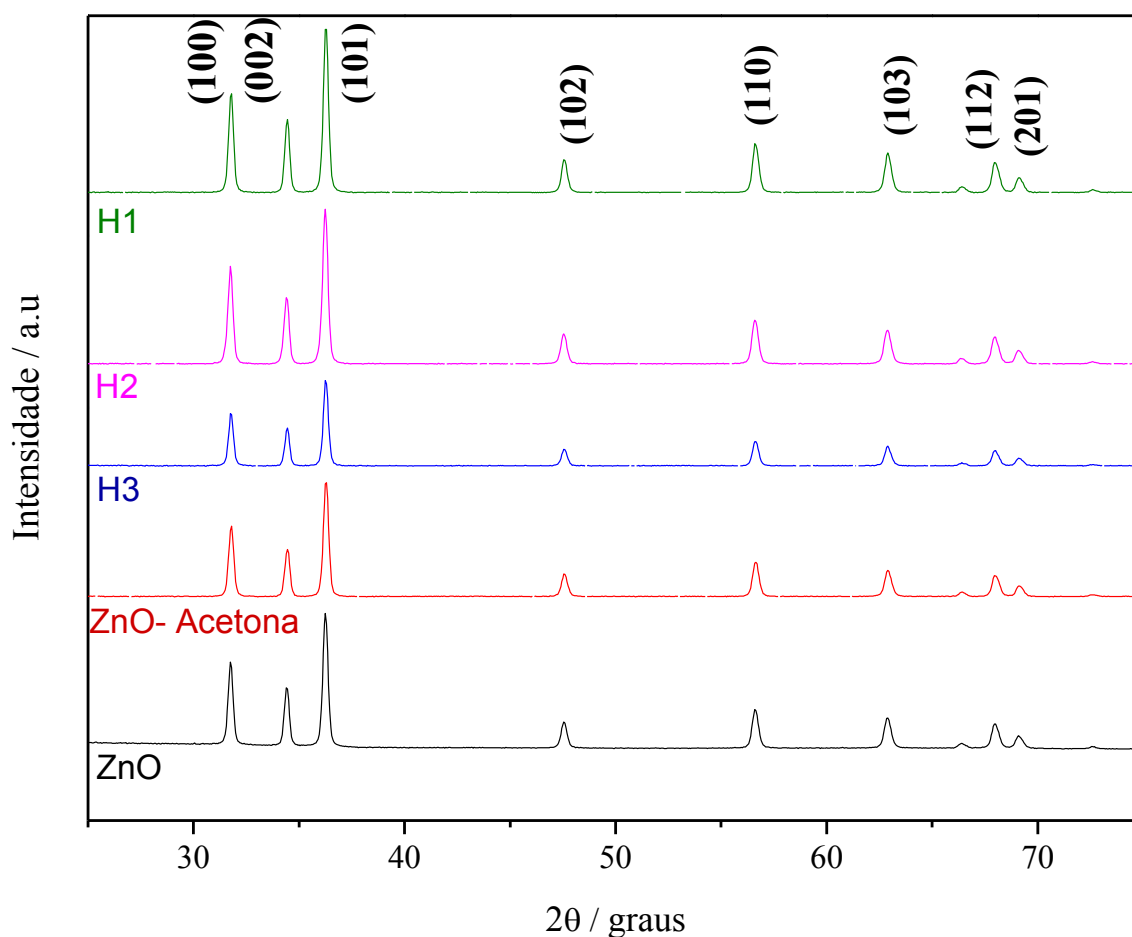


Figura 4.3.3. Difratoograma de raios-X do ZnO, ZnO com acetona e das heteroestruturas CDs/ZnO.

4.3.5. Fotodegradação do alaranjado de metila

Na etapa de formação da heteroestrutura foi observado que, ao se adicionar água ultrapura para melhor dissolução do sistema contendo ZnO e os diferentes volumes da suspensão contendo CDs, os CDs não se juntavam homogeneamente às partículas de ZnO, formando uma camada amarelada na superfície do balão volumétrico, o que impedia a formação da heteroestrutura. Para melhorar a interação das partículas do sistema, foi adicionado acetona no lugar da água ultrapura e, conseqüentemente, houve a formação de CDs/ZnO. Para se comparar materiais quimicamente semelhantes, adsorveu-se acetona no ZnO, nas mesmas condições que as utilizadas para obtenção das heteroestruturas, porém, sem adicionar os pontos quânticos. Dessa forma, foram realizadas reações de fotocatalíticas com ZnO puro e com o ZnO-Acetona, conforme mostrado na Figura 4.3.4. É possível observar que com o ZnO-Acetona, a degradação do AM é mais lenta e menos efetiva do que com o ZnO puro. Isso pode ter ocorrido devido à ocupação de sítios ativos pela acetona na estrutura do ZnO, uma vez que esse material é muito aplicado na detecção de gases, dentre eles vapor de acetona (LI et al., 2017).

As reações de fotodegradação do AM foram conduzidas com três heteroestruturas, H1, H2 e H3, conforme representado na Figura 4.3.5. É possível observar que H2 foi mais efetivo dentre os fotocatalisadores testados, com uma fotodegradação de 74% em 300 min de reação. Nessa heteroestrutura há uma proporção intermediária de 2,00 mL g⁻¹ de CDs por ZnO.

Ao aumentar o volume de suspensão de CDs adicionado à heteroestrutura, que é o que ocorre em H3, com 6,66 mL g⁻¹ de CDs por ZnO, a velocidade da fotodegradação diminui drasticamente, tendo um rendimento menor que utilizando somente ZnO-Acetona. Isso ocorre, pois, as partículas e aglomerados de CDs podem encobrir os sítios ativos do óxido de zinco e impedem a ativação dele pela irradiação da luz UV. No caso de H1, a fotodegradação foi mais efetiva que utilizando somente ZnO-Acetona, mas menos efetiva que ao usar H2. A maior atividade fotocatalítica de H2 pode ser devida à melhora na separação e menor recombinação das cargas fotogeradas (e⁻/h⁺) entre as bandas de valência e de condução causadas pela interação com os CDs, sendo possível o direcionamento das cargas para as reações de oxidação-redução, semelhante ao comportamento encontrado na literatura (BOZETINE et al., 2021; LI et al., 2013), o que pode ser observado no mecanismo da Figura 4.3.6.

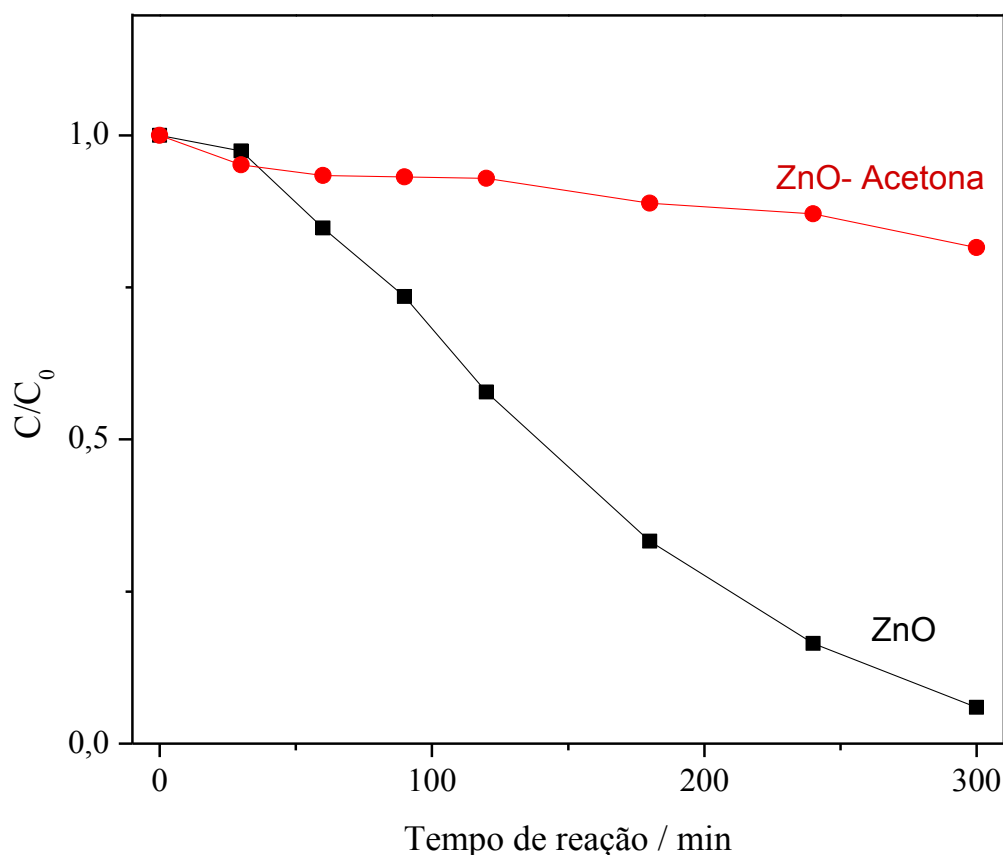


Figura 4.3.4. Fotodegradação do alaranjado de metila por ZnO e ZnO-Acetona ao longo do tempo de reação.

Com o intuito de se avaliar o resultado da etapa de diálise da suspensão contendo CDs, foi realizada a reação com a heteroestrutura H2 formada sem dialisar a suspensão de CDs, como representado na Figura 4.3.5. Pelo comportamento da reação com material formado com a suspensão de CDs dialisada, em que houve um aumento de cerca de 1,85 vezes na porcentagem de fotodegradação, conclui-se que, ao se realizar a filtração por diálise, retêm-se aglomerados que podem se formar na suspensão e impurezas, uma vez que o material é resultante do tratamento HTC de biomassa que é uma matriz complexa. Essas partículas maiores podem encobrir sítios ativos e impedir a ativação do fotocatalisador, retardando a reação. Sendo assim, a etapa de diálise purifica a suspensão contendo os CDs e permite a melhoria da fotodegradação.

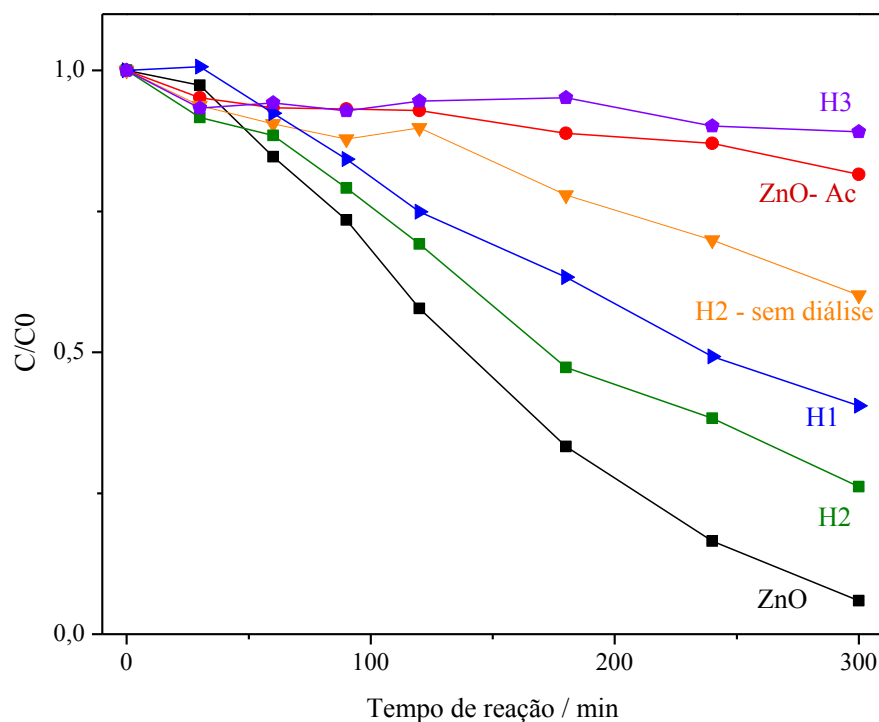


Figura 4.3.5. Fotodegradação do alaranjado de metila utilizando ZnO, ZnO-Acetona e as heteroestruturas formadas com suspensões de CDs dialisadas e a heteroestrututa H2 com a suspensão de CDs sem diálise.

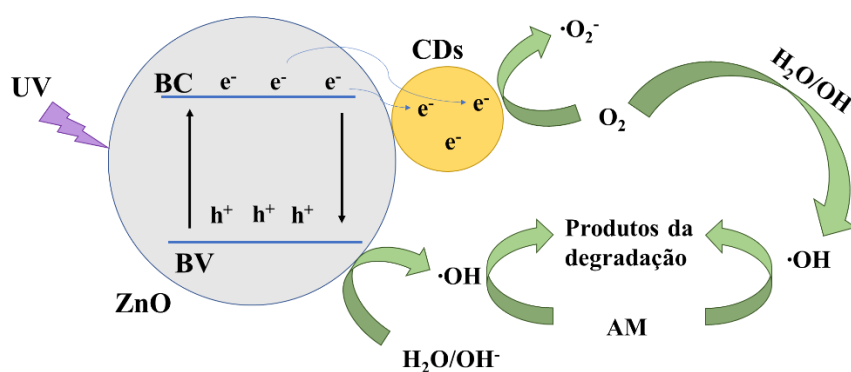


Figura 4.3.6. Representação geral do mecanismo da fotodegradação do alaranjado de metila pela heteroestrutura CDs/ZnO sob irradiação UV.

Com base nos valores de absorbância no comprimento de onda de 465 nm, referentes à fotodegradação do AM pela heteroestrutura H2, foram obtidas as concentrações remanescentes de corante para diferentes tempos de reação. A partir desses dados, construiu-se o gráfico da Figura 4.3.7. Pode-se observar que o modelo de pseudo-primeira ordem da reação se ajustou

satisfatoriamente aos resultados obtidos, com R^2 de 0,97. A constante de velocidade (k), foi obtida pelo valor do módulo da inclinação e igual a $5,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

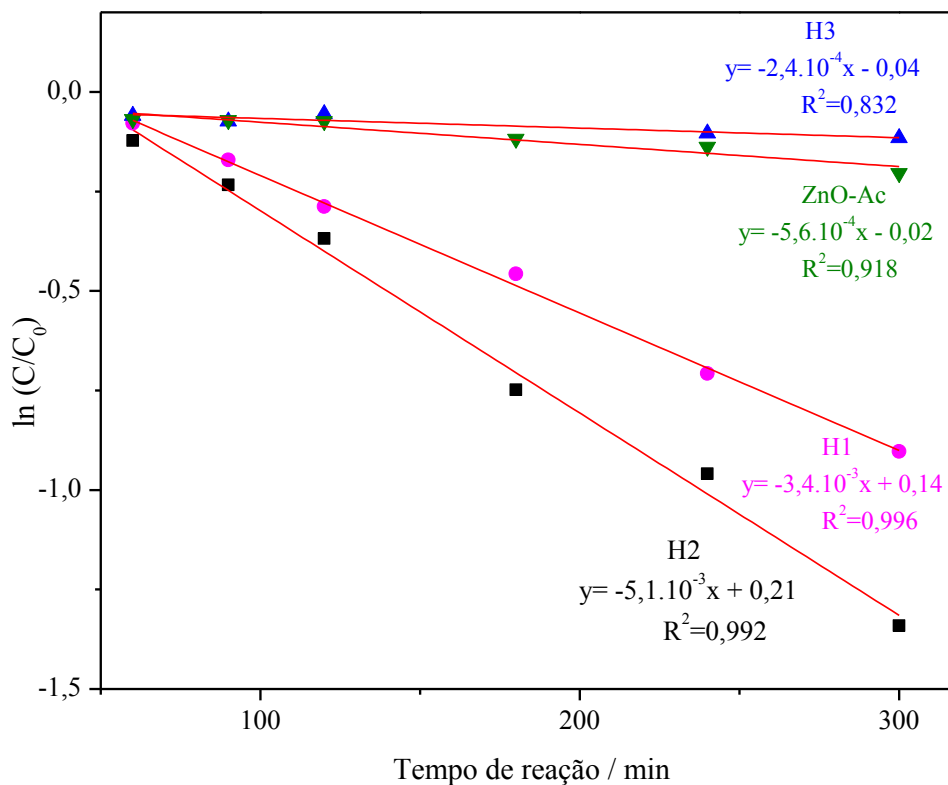


Figura 4.3.7. Curva cinética da reação de fotodegradação do alaranjado de metila pelas heteroestruturas e ZnO-Acetona.

Os valores das constantes de velocidades das outras heteroestruturas estão representados na Tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1. Constantes de velocidade da reação (k) no modelo de pseudo-primeira ordem e o coeficiente de correlação (R^2) obtidos da fotodegradação do AM.

Fotocatalisador	$k \cdot 1000 / \text{min}^{-1}$	R^2
ZnO-Ac	0,56	0,91
H1	3,4	0,99
H2	5,1	0,99
H3	0,24	0,83

4.4. CONCLUSÃO PARCIAL

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que foi possível obterem-se heteroestruturas de CDs/ZnO, cujos CDs são, especificamente, pontos quânticos de grafeno obtidos por uma síntese verde tendo como matéria-prima a biomassa de bagaço de malte da produção de cerveja. A incorporação dos pontos de carbono no ZnO aumentou a constante de velocidade de reação de degradação do alaranjado de metila em 7,5 vezes, comprovando a eficácia da heteroestrutura.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A realização deste trabalho permite concluir a importância dos promissores pontos de carbono produzidos por síntese hidrotérmica de forma verde a partir de resíduos de biomassa. Essa alternativa sintética visa substituir matérias-primas não renováveis, como carvão, grafeno, grafite, por resíduos de biomassa da produção agrícola, restos de alimentos e resíduos sólidos urbanos, incentivando uma estratégia de resíduo zero.

O delineamento experimental segundo a Matriz de Dohler permitiu analisar a influência da temperatura e tempo de residência do tratamento HTC em propriedades físico-químicas e na porcentagem de fotodegradação do corante têxtil alaranjado de metila. Foram obtidas suspensões coloidais contendo CDs de caráter ácido com valores de pH menores que 3,13, elevada condutividade elétrica de 1,0 a 3,0 mS cm⁻¹ e valores positivos de potencial zeta, com melhores porcentagens de fotodegradação em condições intermediárias de temperatura e tempo de residência, destacando-se amostra tratada a 150 °C e 14h.

Outras características dos CDs foram possíveis de se determinar por meio das técnicas de caracterização como espectroscopia de fluorescência, que contribuiu para o cálculo de rendimento quântico (QY) dos pontos experimentais, apresentando valores de 0,3 a 4,9 % e as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, em que foi possível identificar os CDs como um tipo específico, os GQDs. Os espectros UV-Visível e de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) confirmaram picos e bandas comumente encontrados em CDs.

Os ensaios de fotodegradação com as amostras do ponto experimentais demonstraram que o a suspensão contendo CDs sintetizada a 150 °C por 14h exibiu melhor eficiência de fotodegradação do alaranjado de metila, tendo cinética de degradação dividida em duas etapas com constantes de velocidades iguais a 1,0 x 10⁻³ min⁻¹ e 4,7x 10⁻³ min⁻¹ e maior contribuição das espécies reativas $\cdot\text{O}_2^-$, e e_{BC}^- .

Foi possível realizar a construção da heteroestrutura CDs/ZnO, que para uma proporção intermediária de 2,00 mL/g de CDs por ZnO exibiu melhor eficiência de degradação com constante de velocidade igula a 5,1 x 10⁻³ min⁻¹.

Portanto, verifica-se a potencial capacidade fotocatalítica dos CDs sintetizados de forma verde e provindos de resíduos de biomassa, bem como sua importância na construção de

heteroestruturas com outro semicondutor, de forma a melhorar a eficiência de degradação de poluentes orgânicos.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de resíduo de biomassa, os pontos quânticos obtidos apresentam uma composição diversificada e heterogênea. Isso se torna uma vantagem ao se produzir pontos quânticos únicos e com propriedades exclusivas, contudo dificulta o controle das propriedades exigidas de acordo com a aplicação almejada, por isso, há necessidade de estudos avançados, que sejam capazes de delinear a relação das características da matéria-prima com a futura aplicação, bem como desenvolvimento de técnicas de purificação da suspensão coloidal obtida pós tratamento HTC.

Quanto ao processo de síntese também seria interessante expandir os pontos experimentais para temperaturas acima de 200 °C, uma vez que a matriz de Doehlert permite fazer esses acréscimos e aproveitar os pontos já realizados. Com isso, seria possível verificar se há melhoria em alguma propriedade dos CDs e se seria vantajoso na fotocatalise ou em outra aplicação. Além disso, seria interessante avaliar os efeitos de outras variáveis que possam influenciar na síntese dos CDs, como o pH, o tipo e a concentração do ativador, de forma a melhorar, por exemplo, características da superfície como a adição de grupos funcionais que favorecem o processo de degradação de poluentes na fotocatalise.

As propriedades óticas também poderiam ser investigadas de forma mais específica, analisando por exemplo, a existência de uma dependência do comprimento de onda de excitação com a intensidade de emissão, o que interfere na intensidade e durabilidade da fluorescência e o que torna possível abranger o espectro dos CDs para região do infravermelho próximo, possibilitando melhoria em aplicações, além da fotocatalise, na bioeletrônica, em biossensores e bioimagem.

A construção de heteroestruturas também abre um leque de possibilidades para o uso dos CDs, por isso, seria interessante a verificação de quais semicondutores seriam compatíveis com os CDs sintetizados, buscando diminuir a energia de *band gap* e as recombinações de cargas fotogeradas para melhorar a eficiência fotocatalítica do material. As condições de pH, temperatura e tipo de solvente utilizados na construção do novo material podem ser melhor estudadas por meio de um delineamento experimental. O mecanismo de reação da heteroestrutura

CDs/ZnO também pode ser investigado utilizando-se inibidores de possíveis espécies ativas. A investigação da eficiência fotocatalítica sob irradiação de luz visível também contribuiria para melhor compreensão da heteroestrutura.

REFERÊNCIA

- ABBAS, A.; MARIANA, L. T.; PHAN, A. N. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. **Carbon**, v. 140, p. 77–99, 2018.
- ALLEN, M. W. **Measurement of Fluorescence Quantum Yields** Thermo Fisher Scientific Madison, WI, USA Thermo Fisher Scientific, , 2010. Disponível em: <papers2://publication/uuid/6F004B65-D91A-4E9C-8BE0-EB6BE5CE52F4%5Cnfile:///Users/fingolfn/Dropbox/Papers2/Articles/2010/Michael W Allen/2010 Michael W Allen.pdf>
- ANDRADE, C. E. O. et al. A new spectrophotometric method for determination of EDTA in water using its complex with Mn(III). **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 168, p. 253–257, 2016.
- ANUSHREE, C.; PHILIP, J. Efficient removal of methylene blue dye using cellulose capped Fe₃O₄ nanofluids prepared using oxidation-precipitation method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 567, n. January, p. 193–204, 2019.
- ANWAR, S. et al. Recent Advances in Synthesis, Optical Properties, and Biomedical Applications of Carbon Dots. **ACS Applied Bio Materials**, v. 2, n. 6, p. 2317–2338, 2019.
- ARSHADI, M. Adsorptive removal of an organic dye from aqueous solution with a nano-organometallic: Kinetic, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 899–908, 2015.
- ATCHUDAN, R. et al. Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications. **Fuel**, v. 275, n. April, p. 117821, 2020.
- AYDIN, B. M. et al. The fluorescence resonance energy transfer between dye compounds in micellar media. **Dyes and Pigments**, v. 81, n. 2, p. 156–160, 2009.
- BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª ed. Viçosa-MG: Editora UFV, 2013.
- BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965, 2008.
- BHAMORE, J. R. et al. Green synthesis of multi-color emissive carbon dots from Manilkara zapota fruits for bioimaging of bacterial and fungal cells. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 191, n. December 2018, p. 150–155, 2019.
- BIBI, I. et al. Biodegradation of synthetic orange G dye by Pleurotus sojar-caju with Punica granatum peel as natural mediator. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, n. November, p. 101420, 2019.
- BOUAZIZ, F. et al. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 903–911, 2015.
- BOZETINE, H. et al. Green chemistry approach for the synthesis of ZnO – carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, v. 465, p. 286–294, 2016.
- BOZETINE, H. et al. Facile and green synthesis of a ZnO/CQDs/AgNPs ternary heterostructure photocatalyst: study of the methylene blue dye photodegradation. **Bulletin of Materials**

Science, v. 44, n. 1, p. 64–76, 2021.

BRUST, L. A. C. et al. Enfermidades em bovinos associadas ao consumo de resíduos de cervejaria. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 35, n. 12, p. 956–964, 2015.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; JOSHIBA, G. J. Sustainable approach to decolourize methyl orange dye from aqueous solution using novel bacterial strain and its metabolites characterization. **Clean Techn Environ Policy**, v. 23, p. 173–181, 2021.

CHEN, N. et al. Structural dependent Cr(VI) adsorption and reduction of biochar: hydrochar versus pyrochar. **Science of The Total Environment**, v. 783, p. 147084, 2021.

CHRISTIE, R. **Colour Chemistry**. 2^a ed ed. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2015.

DAS, G. S. et al. Biomass-derived Carbon Quantum Dots for Visible-Light-Induced Photocatalysis and Label-Free Detection of Fe(III) and Ascorbic acid. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019.

DE, B.; KARAK, N. Recent progress in carbon dot-metal based nanohybrids for photochemical and electrochemical applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 5, p. 1826–1859, 2017.

EBRAHIMI, M. et al. Improved Solar-Driven Photocatalytic Activity of Hybrid Graphene Quantum Dots/ZnO Nanowires: A Direct Z-Scheme Mechanism. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 367–375, 2017.

ESSNER, J. B. et al. Pee-dots: biocompatible fluorescent carbon dots derived from the upcycling of urine. **Green Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 243–250, 2016.

FERRARI, G. A. et al. Development of a Method To Evaluate the Efficiency of Nanoscale Zero-Valent Iron (Nzvi) To Degrade Pollutants. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 3, p. 0299–0307, 2019.

FIGUEIRA, N. C. S.; SILVA, J. C. R. DA. **Reaproveitamento do bagaço do malte resultante da produção de cerveja: possibilidade e aplicações**. 11^o Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2020 REAPROVEITAMENTO. **Anais...**São Paulo: 2020

GHADARI, R. et al. Enhanced phthalocyanine-sensitized solar cell efficiency via cooperation of nitrogen-doped carbon dots. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 122236, 2020.

GUIOTOKU, M. et al. Molecular and morphological characterization of hydrochar produced by microwave - assisted hydrothermal carbonization of cellulose por carbonização hidrotérmica da celulose em micro - ondas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, n. 1, p. 687–692, 2012.

HAN, M. et al. Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications. **Nano Today**, v. 19, p. 201–218, 2018.

HASIJA, V. et al. Carbon quantum dots supported AgI /ZnO/phosphorus doped graphitic carbon nitride as Z-scheme photocatalyst for efficient photodegradation of 2, 4-dinitrophenol. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 7, p. 103272, 2019.

HENG, Z. W. et al. An overview of the recent advances of carbon quantum dots/metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105199, 2021.

- HOAN, B. T. et al. A green luminescence of lemon derived carbon quantum dots and their applications for sensing of V⁵⁺ ions. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 251, n. October, p. 114455, 2019.
- HONORATO, A. C. et al. Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.
- HU, B. et al. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Adv. Mater**, v. 22, p. 813–828, 2010.
- HU, Q. et al. Green synthesis of fluorescent nitrogen/sulfur-doped carbon dots and investigation of their properties by HPLC coupled with mass spectrometry. **RSC Advances**, v. 4, n. 35, p. 18065–18073, 2014.
- HUAN YUANA, Y. et al. Synthesis of nitrogen-doping carbon dots with different photoluminescent properties by controlling the surface states. **J. Mater. Chem. C**, v. 3, p. 10715–10722, 2015.
- HUMAYUN, M.; WANG, C.; LUO, W. Recent Progress in the Synthesis and Applications of Composite Photocatalysts : A Critical Review. **Small Methods**, v. 2101395, p. 1–41, 2021.
- JALEEL, J. A.; PRAMOD, K. Artful and multifaceted applications of carbon dot in biomedicine. **Journal of Controlled Release**, v. 269, n. November 2017, p. 302–321, 2018.
- JAMILA, G. S. et al. Role of nitrogen doped carbon quantum dots on CuO nano-leaves as solar induced photo catalyst. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 138, n. July 2019, p. 109233, 2020.
- JORNS, M. ; PAPPAS, D. A Review of Fluorescent Carbon Dots, Your Synthesis, Physical and Chemical Characteristics, and Applications. **Nanomaterials**, v. 11, p. 1448, 2021.
- JUSUF, B. N. et al. Microwave-assisted synthesis of carbon dots from eggshell membrane ashes by using sodium hydroxide and their usage for degradation of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7426–7433, 2018.
- KANG, C. et al. A review of carbon dots produced from biomass wastes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 1–24, 2020.
- KAWANO, T. et al. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, n. 8–9, p. 865–871, 2008.
- KHATTAB, T. A.; ABDELRAHMAN, M. S.; REHAN, M. Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 4, p. 3803–3818, 2020.
- KIM, E. et al. Combinatorial Discovery of Full-Color-Tunable Emissive Fluorescent Probes Using a Single Core Skeleton, 1,2-Dihydropyrrolo[3,4- β]indolizin-3-one. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 27, p. 12206–12207, 2008.
- KIM, M.-J.; KIM, S.-A.; KIM, S.-H. Effect of Proximate Composition Ratios for Biogas Production. **J. of Biosystems Eng**, v. 42, n. 3, p. 155–162, 2017.
- KORHANI, O. EL et al. Synthesis and performances of bio-sourced nanostructured carbon membranes elaborated by hydrothermal conversion of beer industry wastes. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 121, 2013.

KUNDU, S.; CHOWDHURY, I. H.; NASKAR, M. K. Synthesis of hexagonal shaped nanoporous carbon for efficient adsorption of methyl orange dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 234, p. 417–423, 2017.

KWON, G. et al. A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, 2020.

LEICHTWEIS, J. et al. Wastewater containing emerging contaminants treated by residues from the brewing industry based on biochar as a new CuFe₂O₄ / biochar photocatalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 150, p. 497–509, 2021.

LI, H. et al. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 26, p. 4430–4434, 2010.

LI, K. et al. Nitrogen Doped Carbon Dots Derived from Natural Seeds and Their Application for Electrochemical Sensing. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 2, p. B56–B62, 2019.

LI, S. et al. Acetone sensing of ZnO nanosheets synthesized using room-temperature precipitation. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 249, p. 611–623, 2017.

LI, Y. et al. ZnO/carbon quantum dots heterostructure with enhanced photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 367–373, 2013.

LIANG, P. et al. Photocatalysis of C, N-doped ZnO derived from ZIF-8 for dye degradation and water oxidation. **RSC Advances**, v. 6, n. 98, p. 95903–95909, 2016.

LIAO, X. et al. Comparison of N-doped carbon dots synthesized from the main components of plants including cellulose, lignin, and xylose: Characterized, fluorescence mechanism, and potential applications. **Dyes and Pigments**, v. 183, 2020.

LIU, L.; LI, Y.; FAN, S. Preparation of KOH and H₃PO₄ modified biochar and its application in methylene blue removal from aqueous solution. **Processes**, v. 7, n. 12, 2019.

LIU, R. et al. A facile microwave-hydrothermal approach towards highly photoluminescent carbon dots from goose feathers. **RSC Advances**, v. 5, n. 6, p. 4428–4433, 2015.

LIU, S. et al. Hydrothermal treatment of grass: A low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions. **Advanced Materials**, v. 24, n. 15, p. 2037–2041, 2012.

LIU, S. S. et al. Hair-derived carbon dots toward versatile multidimensional fluorescent materials. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 32, p. 6477–6483, 2014.

LIU, Y. et al. Biomass-derived nitrogen self-doped carbon dots via a simple one-pot method: Physicochemical, structural, and luminescence properties. **Applied Surface Science**, v. 510, n. January, p. 145437, 2020.

MARCUSSO, E. F.; MULLER, C. V. A CERVEJA NO BRASIL: O ministério da agricultura informando e esclarecendo. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, p. 1–5, 2017.

MASSARDI, M. M.; MASSINI, R. M. M.; SILVA, D. DE J. CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BREWER'S SPENT GRAINS AND EVALUATION OF ITS POTENTIAL FOR OBTAINING VALUE-ADDED PRODUCTS. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 6, n. 1, p. 0083–0091, 2020.

- MATHIAS, T. R. DOS S.; MELLO, P. P. M. DE; SÉRVULO, E. F. C. Solid wastes in brewing process: A review. **Journal of Brewing and Distilling**, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2014.
- MEHTA, V. N. et al. Preparation of multicolor emitting carbon dots for HeLa cell imaging Vaibhavkumar. **New J. Chem**, v. 38, n. Out. 2014, p. 6152–6160, 2014.
- MENDONÇA, V. R. et al. Challenges of Synthesis and Environmental Applications of Metal-Free Nano-heterojunctions. In: **Nanophotocatalysis and Environmental Applications: Materials and Technology**. [s.l: s.n.]. p. 107–138.
- MENG, W. et al. Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications. **Energy & Environmental Materials**, v. 2, n. 3, p. 172–192, 2019.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- MOONRINTA, S. et al. Highly biocompatible yogurt-derived carbon dots as multipurpose sensors for detection of formic acid vapor and metal ions. **Optical Materials**, v. 81, n. April, p. 93–101, 2018.
- MUSSATTO, S. et al. Effects of medium supplementation and pH control on lactic acid production from brewer's spent grain. **biochemical Engineering Journal**, v. 40, n. 3, p. 437–444, 2008.
- NABIL, G. M.; EL-MALLAH, N. M.; MAHMOUD, M. E. Enhanced decolorization of reactive black 5 dye by active carbon sorbent-immobilized-cationic surfactant (AC-CS). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 994–1002, 2014.
- NETO, B. B.; SCORMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2^a ed. Campinas-SP: Editora da Unicamp, 2001.
- NGUYEN, D. H. et al. Effect of nitric acid oxidation on the surface of hydrochars to sorb methylene blue: An adsorption mechanism comparison. **Adsorption Science and Technology**, v. 37, n. 7–8, p. 607–622, 2019.
- NGUYEN, C. VAN et al. Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass. **Catalysis Today**, v. 278, n. 2, p. 344–349, 2016.
- NOVAES, C. G. et al. Optimization of analytical methods using response surface methodology part i: Process variables. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 2017.
- OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.
- OZA, G. et al. A Green Route Towards Highly Photoluminescent and Cytocompatible Carbon dot Synthesis and its Separation Using Sucrose Density Gradient Centrifugation. **Journal of Fluorescence**, v. 25, p. 9–14, 2015.
- PARK, S. Y. et al. Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: Large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 5, p. 3365–3370, 2014.
- PENG, H.; XING, B. Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 846–853, 2017.
- PEREIRA L., R.; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, p. 213585, 2021.

PINHEIRO, T. et al. Intensifying ethanol production from brewer's spent grain waste: Use of whole slurry at high solid loadings. **N. Biotechnol**, v. 53, n. Nov, p. 1–8, 2019.

PIŃKOWSKA, H.; OLIVEROS, E. Application of the doehlert matrix for the determination of the optimal conditions of hydrolysis of soybean protein in subcritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 4, p. 1320–1326, 2014.

PIŃKOWSKA, H.; WOLAK, P.; OLIVEROS, E. Production of xylose and glucose from rapeseed straw in subcritical water - Use of Doehlert design for optimizing the reaction conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 188–197, 2013.

POERSCHMANN, J. et al. Organic breakdown products resulting from hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. **Chemosphere**, v. 131, p. 71–77, 2015.

POOJA, D. et al. Green synthesis of glowing carbon dots from Carica papaya waste pulp and their application as a label-free chemo probe for chromium detection in water. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 283, n. June 2018, p. 363–372, 2019.

PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. **Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data**. [s.l: s.n.].

PURBIA, R.; PARIA, S. A simple turn on fluorescent sensor for the selective detection of thiamine using coconut water derived luminescent carbon dots. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 79, p. 467–475, 2016.

QIANG, R. et al. Synthesis of carbon quantum dots with green luminescence from potato starch. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 27, p. 10826–10833, 2019.

QIN, F.; JOHANSEN, A. Z.; MUSSATTO, S. I. Evaluation of different pretreatment strategies for protein extraction from brewer's spent grains. **Industrial Crops and Products**, v. 125, n. 6, p. 443–453, 2018.

QU, Y. et al. Enhanced photocatalytic degradation of antibiotics in water over functionalized N, S-doped carbon quantum dots embedded ZnO nanoflowers under sunlight irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, n. September 2019, p. 123016, 2020.

RODRIGUES, C. V. et al. Down- and up-conversion photoluminescence of carbon-dots from brewing industry waste: Application in live cell-imaging experiments. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2623–2628, 2015.

RODRÍGUEZ, D.; RAFAEL, P.; BATISTA, M. J. M. Waste-derived Materials: Opportunities in Photocatalysis. **Topics in Current Chemistry**, p. 1–28, 2020.

SEMENIUK, M. et al. Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications. **ACS Nano**, v. 13, n. 6, p. 6224–6255, 2019.

SHEN, S. et al. ADVANCED SYNTHESIS OF CARBON DOTS: Novel Insights into Temperature Effect on Fluorescent Performance. **THERMAL SCIENCE**, v. 23, n. 4, p. 2453–2459, 2019.

SINDICERV. **O setor em números**. Disponível em: <<https://www.sindicerv.com.br/o-setor-em-numeros/>>.

STOJCESKA, V. et al. The recycling of brewer's processing by-product into ready-to-eat snacks using extrusion technology. **Journal of Cereal Science**, v. 47, n. 3, p. 469–479, 2008.

SUN, D. et al. Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur- and nitrogen-co-doped carbon

- dots with tunable luminescence properties. **Carbon**, v. 64, p. 424–434, 2013.
- SUO, F. et al. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 235, p. 918–925, 2019.
- TAN, C. et al. Acid-assisted hydrothermal synthesis of red fluorescent carbon dots for sensitive detection of Fe(III). **RSC Advances**, v. 7, n. 65, p. 40952–40956, 2017.
- TANG, J. et al. Influence of Group Modification at the Edges of Carbon Quantum Dots on Fluorescent Emission. **Nanoscale Res Lett**, v. 14, p. 241, 2019.
- TEIXEIRA, C. P. A.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados**. Campinas-SP: [s.n.]. v. 03
- THAMBIRAJ, S.; SHANKARAN, D. R. Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 435–443, 2016.
- THANGARAJ, B. et al. Biomass-derived Carbon Quantum Dots – A Review. Part 1: Preparation and Characterization. **ChemBioEng Reviews**, v. 8, n. 4, p. 265–301, 2021.
- THIAGO, R. DOS S. M.; PEDRO, P. M. DE M.; ELIANA, F. C. S. Solid wastes in brewing process: A review. **Journal of Brewing and Distilling**, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2014.
- THUAN, D. VAN et al. Chemical-hydrothermal synthesis of oval-shaped graphene/ZnO quantum hybrids and their photocatalytic performances. **Catalysis Communications**, v. 101, n. August, p. 102–106, 2017.
- TREIMO, J. et al. Enzymatic Solubilization of Proteins in Brewer's Spent Grain. **J. Agric. Food Chem.**, v. 56, n. 13, p. 5359–5365, 2008.
- TRIPATHI, N. et al. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource. **npj Climate and Atmospheric Science**, v. 2, n. 1, 2019.
- TRUSKEWYCZ, A.; SHUKLA, R.; BALL, A. S. Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4409–4417, 2016.
- TYAGI, A. et al. Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: Applications in sensing and photocatalysis. **RSC Advances**, v. 6, n. 76, p. 72423–72432, 2016.
- VAKILI, M. et al. Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 89–96, 2015.
- VELOSO, L. DE A. **Corantes e Pigmentos - Dossiê Técnico**. [s.l.: s.n.].
- WANG, C. et al. Facile synthesis of novel carbon quantum dots from biomass waste for highly sensitive detection of iron ions. **Materials Research Bulletin**, v. 124, n. December 2019, p. 110730, 2020a.
- WANG, G. et al. Facile and Highly Effective Synthesis of Controllable Lattice Sulfur-Doped Graphene Quantum Dots via Hydrothermal Treatment of Durian. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 6, p. 5750–5759, 2018.
- WANG, H. et al. Near-Infrared- and Visible-Light-Enhanced Metal-Free Catalytic Degradation of Organic Pollutants over Carbon-Dot-Based Carbocatalysts Synthesized from Biomass. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, p. 27703–27712, 2015.

- WANG, H. et al. Nitrogen-doped carbon dots for “green” quantum dot solar cells. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 1–6, 2016a.
- WANG, K. et al. Effects of elemental doping on the photoluminescence properties of graphene quantum dots. **RSC Advances**, v. 6, p. 91225–91232, 2016b.
- WANG, L. et al. Facile, green and clean one-step synthesis of carbon dots from wool: Application as a sensor for glyphosate detection based on the inner filter effect. **Talanta**, v. 160, p. 268–275, 2016c.
- WANG, X. et al. A Mini Review on Carbon Quantum Dots : Preparation , Properties , and Electrocatalytic Application. **Front. Chem.**, v. 7, n. October, p. 1–9, 2019.
- WANG, X. et al. Facile synthesis of phosphorus-nitrogen doped carbon quantum dots from cyanobacteria for bioimaging. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 9, p. 1926–1939, 2020b.
- WILKINSON, S.; SMART, K. A.; COOK, D. J. A comparison of dilute acid- and alkali-catalyzed hydrothermal pretreatments for bioethanol production from brewers’ spent grains. **Journal of the American Society of Brewing Chemists**, v. 72, n. 2, p. 143–153, 2014.
- WONGSO, V. et al. The effect of hydrothermal conditions on photoluminescence properties of rice husk-derived silica-carbon quantum dots for methylene blue degradation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, n. 3, p. 2641–2654, 2020.
- WU, Q. et al. Pentosan-derived water-soluble carbon nano dots with substantial fluorescence: Properties and application as a photosensitizer. **Applied Surface Science**, v. 315, n. 1, p. 66–72, 2014.
- XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.
- XUE, M. et al. Green preparation of fluorescent carbon dots from lychee seed and its application for selective detection of methylene blue and imaging in living cells. **J. Mater. Chem. C**, v. 3, p. 10715–10722, 2015.
- YANG, S. et al. Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence and sensitive fluorescence detection. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. Scheme 1, p. 8660–8667, 2014a.
- YANG, S. et al. Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence and sensitive fluorescence detection. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, p. 8660–8667, 2014b.
- YANG, W.; SHIMANOUCI, T.; KIMURA, Y. Characterization of the residue and liquid products produced from husks of nuts from *carya cathayensis* sarg by hydrothermal carbonization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 591–598, 2015.
- YE, R. et al. Coal as an abundant source of graphene quantum dots. **Nature Communications**, v. 4, p. 1–7, 2013.
- YE, R. et al. Bandgap Engineering of Coal-Derived Graphene Quantum Dots. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 7, n. 12, p. 7041–7048, 2015.
- YVON, H. J. **A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields Introduction:Process & Environmental** [pí~ããçêÉI jáÇÇãÉëÉñ e^T N_nI rh bJã~ääW](#), 2014. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24834502>>

ZAHEDIFAR, M. et al. Nanomagnetic biochar dots coated silver NPs (BCDs-Ag/MNPs): A highly efficient catalyst for reduction of organic dyes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 246, n. February, p. 122789, 2020.

ZHAI, L. et al. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 3, p. 657–666, 2018.

ZHANG, B. et al. Sustainable Synthesis of Bright Green Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots from Alkali Lignin. **ChemSusChem**, v. 12, n. 18, p. 4202–4210, 2019a.

ZHANG, J. et al. Coal tar pitch as natural carbon quantum dots decorated on TiO₂ for visible light photodegradation of rhodamine B. **Carbon**, v. 152, p. 284–294, 2019b.

ZHANG, L. et al. Environmentally friendly synthesis of photoluminescent biochar dots from waste soy residues for rapid monitoring of potentially toxic elements. **RSC Advances**, v. 9, n. 38, p. 21653–21659, 2019c.

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

ZHENG, X. T. et al. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. **Small**, v. 11, n. 14, p. 1620–1636, 2015.

ZHU, L. et al. Plant leaf-derived fluorescent carbon dots for sensing, patterning and coding. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 32, p. 4925–4932, 2013.

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

ZHU, Z. et al. Green preparation of palm powder-derived carbon dots co-doped with sulfur/chlorine and their application in visible-light photocatalysis. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 227, p. 117659, 2020.