

FELIPE ANDRADE CARVALHO

**NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PROVENIENTES DE BAGAÇO DE MALTE
PARA DETERMINAÇÃO FLUORESCENTE DO CLORPIRIFÓS**

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

Orientador: Willian Toito Suarez

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

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

T

C331n
2022
Carvalho, Felipe Andrade, 1994-
Nanopartículas de carbono provenientes de bagaço de malte
para determinação fluorescente de clorpirifós / Felipe Andrade
Carvalho. – Viçosa, MG, 2022.

1 dissertação eletrônica (53 f.): il.

Orientador: Willian Toito Suarez.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 47-53.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.742>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Nanopartículas. 2. Carbono. 3. Bagaço de malte.
4. Clorpirifós (Inseticida). 5. Resíduos industriais. 6. Água.
I. Suarez, Willian Toito, 1976-. II. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação
em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 620.5

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552


FELIPE ANDRADE CARVALHO

**NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PROVENIENTES DE BAGAÇO DE MALTE
PARA DETERMINAÇÃO FLUORESCENTE DO CLORPIRIFÓS**


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

APROVADA: 31 de agosto de 2022.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 FELIPE ANDRADE CARVALHO
Data: 13/12/2022 16:05:09-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Felipe Andrade Carvalho
Autor

Documento assinado digitalmente
 WILLIAN TOITO SUAREZ
Data: 14/12/2022 12:28:04-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Willian Toito Suarez
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, namorada e amigos pelo incentivo e carinho durante todos desafios da minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Willian Toito Suarez, por me aceitar como mestrando e por todos aprendizados durante essa jornada.

Agradeço meus colegas de pós-graduação e de laboratório, principalmente Josiane Lopes de Oliveira e Maria Carolina Robaina, por todo apoio.

Aos professores da banca pela atenção com esse trabalho e disponibilidade.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Ideias, e somente ideias, podem iluminar a escuridão.”
(Ludwing von Mises)

“Quem é John Galt?”
(Ayn Rand)

RESUMO

CARVALHO, Felipe Andrade, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2022. **Nanopartículas de carbono provenientes de bagaço de malte para determinação fluorescente de clorpirifós.** Orientador: Willian Toito Suarez.

O clorpirifós é um inseticida organofosforado usado no tratamento foliar de diversas culturas e cultivos. A presença de agroquímicos em águas industriais e efluentes têm sido um problema ambiental. Tal contaminação representa um risco a população humana e a sobrevivência de animais. Assim, o presente trabalho consistiu no estudo do bagaço de malte, um resíduo de baixo valor agregado da indústria cervejeira e a partir de uma abordagem *Bottom-Up* por processo hidrotérmico em 180 °C e 6 horas, como fonte carbono para desenvolvimento de *carbon dots* na detecção e quantificação do agroquímico clorpirifós em efluentes aquáticos. O material sintetizado foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espalhamento dinâmico de luz (DLS em inglês), determinação do ponto de carga zero (PCZ), potencial zeta, análise termogravimétrica e obtenção dos espectros UV-Vis e de fluorescência. Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram de 460 e 530 nm, respectivamente. O método obteve uma recuperação média de 98,2% e limites de detecção e quantificação de respectivamente $5,59 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e $1,69 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, em uma faixa linear de $1,14 \times 10^{-5}$ até $5,70 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. O rendimento quântico obtido foi de 1,2%. Portanto, o método desenvolvido pode ser considerado simples, fácil e uma alternativa acessível a outros métodos mais caros de determinação de clorpirifós em efluentes aquáticos.

Palavras-Chave: *Carbon dots*. Bagaço de malte. Resíduo. Clorpirifós. Águas naturais.

ABSTRACT

CARVALHO, Felipe Andrade, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2022. **Carbon nanoparticles from malt bagasse for fluorescent determination of chlorpyrifos**. Adviser: Willian Toito Suarez.

Chlorpyrifos is an organophosphate insecticide used in the foliar treatment of various crops. The presence of agrochemicals in wastewater and effluents has been an environmental problem. Thus, the present work consisted in the study of malt bagasse, a low added value residue of the brewing industry and from a *Bottom-Up* approach by hydrothermal process at 180 °C and 6 hours, as a carbon source for the development of carbon dots in the detection and quantification of agrochemical chlorpyrifos from aqueous solution. The synthesized material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS), determination of the point of zero charge (PCZ), zeta potential, thermogravimetric analysis and obtaining UV-Vis and fluorescence spectra. The excitation and emission wavelengths were 460 e 530 nm, respectively. The method obtained a recovery of 98,2% and detection and quantification limit of respectively $5,59 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ and $1,69 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, in a linear range from $1,14 \times 10^{-5}$ to $5,70 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. The obtained quantum yield was 1,2%. Therefore, the developed method can be considered simple, easy and an affordable alternative to other more expansive methods of chlorpyrifos determination in aquatic effluents.

Keywords: Carbon dots. Malt bagasse. Waste. Chlorpyrifos. Natural waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Primeiros carbon dots fluorescentes em solução aquosa, descobertos e publicados por Xu et al., 2004.	133
Figura 2 Fluxograma das abordagens de síntese top-down e bottom-up para obtenção dos carbon dots.	16
Figura 3 Diagrama de Jablonski (SOTOMAYOR et al., 2008).....	17
Figura 4 Etapa de descarte do resíduo de bagaço de malte no fluxograma de produção de cerveja.	19
Figura 5 Estrutura química da celulose e hemicelulose, respectivamente	20
Figura 6 Estrutura química da lignina.	21
Figura 7 Redirecionamento do resíduo de bagaço de malte de acordo com sua umidade.....	23
Figura 8 Resíduo de bagaço de malte proveniente do processo produtivo de cerveja	24
Figura 9 Impacto do PIB per capita das Revoluções Agrícola e Industrial em diferentes regiões do mundo	25
Figura 10 Fórmula estrutural do agroquímico clorpirifós	28
Figura 11 Autoclave de aço inoxidável e tubo de teflon para síntese dos carbon dots via processo hidrotérmico.	32
Figura 12 Solução aquosa concentrada (A) e diluída (B) dos carbon dots sintetizados	32
Figura 13 (A) Intensidade de fluorescência dos carbon dots em função do pH. (B) Intensidade de fluorescência dos carbon dots em função do tempo.....	36
Figura 14 Intensidade de fluorescência dos carbon dots em função do aumento da força iônica.....	37
Figura 15 (A) Espectro Uv-Vis de absorbância, (B) espectro emissão dos carbon dots sintetizados e (C) comparação da emissão entre carbon dots, carbon dots com clorpirifós e clorpirifós.....	38
Figura 16 Comparação entre as correlações da amostra de carbon dots sintetizados e projeções para carbon dots de 20 e 60 nm.	39
Figura 17 Espectro da análise no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR em inglês) do (A) Clorpirifós, (B) carbon dots/clorpirifós e (C) carbon dots.....	40
Figura 18 Curvas termogravimétricas (A) DTG e (B) DSC dos carbon dots sintetizados	41

Figura 19 Comparação da emissão de fluorescência entre diversos agroquímicos e clorpirifós nos carbon dots sintetizados.....	42
Figura 20 Espectro de fluorescência dos carbon dots sintetizados após adição de clorpirifós em diferentes concentrações (4 a 20 mg.L ⁻¹). Inserção: curva analítica entre clorpirifós de 4 a 20 mg.L ⁻¹ e intensidade de fluorescência.....	43
Figura 21 Proposta de provável mecanismo de acréscimo luminescente dos carbon dots por clorpirifós	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição dos resíduos gerados na produção de cerveja.....	20
Tabela 2 Composição do bagaço de malte	21
Tabela 3 Uso agrícola autorizado pela ANVISA.....	29
Tabela 4 Comparação entre os resultados obtidos pelo método proposto e outros métodos usados para determinação de clorpirifós.	44
Tabela 5 Determinação do agroquímico clorpirifós por carbon dots fluorescentes, sintetizados a partir de resíduo de bagaço de malte, em diferentes amostras de água.	45

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
CG	Cromatografia Gasosa
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CG	Cromatografia Gasosa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
DLS	Dynamic Light Scattering (Espalhamento de Luz Dinâmico)
DTG	Derivative Thermogravimetric (Termogravimetria Derivada)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
FTIR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
IDA	Ingestão Diária Aceitável
LOD	Limit of Detection (Limite de Detecção)
LOQ	Limit of Quantification (Limite de Quantificação)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MIP	Molecularly Imprinted Polymers (Polímeros Molecularmente Impressos)
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCZ	Ponto de Carga Zero
PIB	Produto Interno Bruto
TMP	Trimetilpropano
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

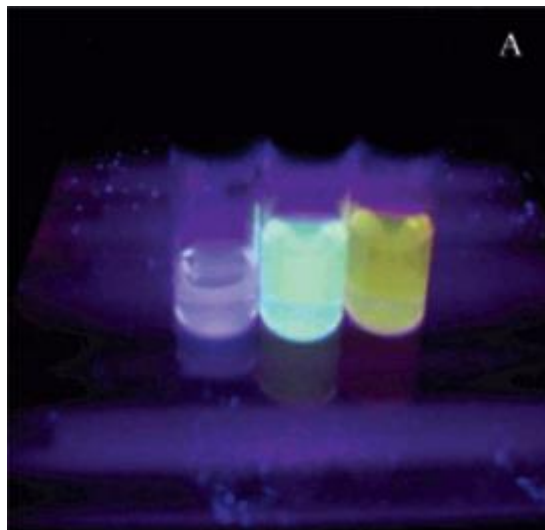
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 Desenvolvimento de nanopartículas de carbono, os carbon dots	15
2.2 A escolha pelo resíduo bagaço de malte	19
2.3 A importância dos agroquímicos	23
2.4 O contexto da contaminação do ambiente aquático por agroquímicos	26
2.5 O Agroquímico Clorpirifós	27
2.6 Legislação acerca do agroquímica clorpirifós	28
3. OBJETIVOS	29
3.1 Objetivo geral	29
3.2 Objetivo específicos	29
4. PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 Coleta dos materiais	30
4.1.1 Coleta e preparação do bagaço de malte	30
4.1.2 Obtenção dos <i>carbons dots</i> a partir do bagaço de malte seco	31
4.2 Caracterização dos materiais	32
4.2.1 Análise da fluorescência do carbon dots em função do pH, do tempo e da força iônica	32
4.2.2 Determinação dos espectros de absorção UV-Vis e de emissão de fluorescência do carbon dots	32
4.2.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta	33
4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Elementar	33
4.2.5 Análise Termogravimétrica	33
4.2.6 Análise de Interferentes em Potencial	34
4.2.7 Curva de calibração e os limites de detecção e quantificação	34
4.2.8 Rendimento Quântico de fluorescência dos carbon dots sintetizados ...	34
4.2.9 Veracidade	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Caracterização dos materiais	35
5.1.1 Análise dos resultados da fluorescência em função do pH, do tempo e da força iônica	35
5.1.2 Espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos carbon dots	37
5.1.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta	38

5.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Elementar	39
5.1.5 Análise Termogravimétrica	40
5.1.6 Estudo da influência de interferentes.....	41
5.1.7 Aplicação dos <i>carbon dots</i> sintetizados a partir de resíduo de bagaço de malte na determinação de clorpirifós	42
5.1.8 Rendimento Quântico dos <i>carbon dots</i> sintetizados	43
5.1.9 Comparação com outros métodos	43
5.1.10 Análise de amostras reais.....	44
6. CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Carbon dots vêm atraído bastante atenção desde sua descoberta em 2004 (XU et al., 2004) devido suas propriedades como nanopartícula e sensor fluorescente. Essas nanopartículas apresentam alta estabilidade química, baixa toxicidade, síntese fácil, simples e barata, e alta solubilidade em água (CHOI et al., 2018; SACHDEV; GOPINATH, 2015). Tais características impulsionaram aplicabilidades desses nanomateriais em biomagem e eletrocatalise (HE et al., 2018), fotocatalise (DONG et al., 2012) e como sensores de metais e substâncias orgânicas (KE et al., 2017; LIAO et al., 2019).

Figura 1 - Primeiros *carbon dots* fluorescentes em solução aquosa, descobertos e publicados por Xu et al., 2004.



Fonte: Xu et al., 2004.

Buscando uma relação mais amigável com meio ambiente, a síntese de carbon dots a partir de biomassas diversas vem se desenvolvendo no ramo da nanotecnologia, principalmente devido a geração de produtos atóxicos (LI et al., 2018), com aplicações em diversos campos, como energia, detecção analítica (DONG et al., 2012) e em materiais funcionalizados (VARISCO et al., 2017). Uma dessas fontes de carbono para os nanomateriais é o bagaço de malte, ainda com poucos estudos e muito potencial a ser desenvolvido.

Bagaço de malte é um subproduto gerado no processo de produção de cerveja, bebida a qual corresponde a 62% do consumo nacional total, cerca de 14

bilhões de litros por ano, o terceiro maior mercado de cerveja do mundo, atrás apenas da China e Estados Unidos (CAZARINE, 2021; LAPORTA, 2018). É constituído principalmente de restos de casca de malte e grãos dos cereais usados. Em média, 17 kg de bagaço de malte são gerados para produção de 100 L de cerveja, e sua principal destinação é para alimentação animal pelo seu alto valor nutricional (GOMES CORDEIRO; EL-AOUAR; PEREIRA GUSMÃO, 2013; THIAGO; PEDRO; ELIANA, 2014).

Mesmo possuindo um bom nível de digestibilidade proteica ao ser utilizado como alimento para ruminantes, o descarte do bagaço de malte pode representar um custo adicional significativo para pequenos e médios produtores de cerveja no momento do descarte dado seu grande volume, e também sua massa, devido ao seu alto teor de umidade ao ser retirado do processo produtivo.

O grande salto do avanço tecnológico, principalmente devido a Revolução Industrial na segunda metade do século XVIII, provocou um aumento sem precedentes na capacidade de produção e cultivo do homem, melhorando assim seu padrão de vida, e por consequência, aumentando drasticamente sua expectativa de vida e a população mundial (FOGEL, 2004). No entanto, as técnicas e os defensivos agrícolas necessários nas diversas agriculturas podem levar a problemas de contaminação e poluição ambiental. Tal situação impulsiona a perene corrida tecnológica para o desenvolvimento de soluções para recuperação do ambiente.

A presença persistente de agroquímicos orgânicos em águas residuais, industriais e efluentes tem sido um grande problema ambiental, desencadeando uma acumulação dessas substâncias tóxicas ao ser humano no ecossistema. Seguindo ciclo natural da água, tais agroquímicos seguem para águas subterrâneas e superficiais, e em seguida para o consumo humano. Mesmo após serem encaminhadas para estações de tratamento de água ou os alimentos serem lavados, algumas substâncias orgânicas persistem até o momento do consumo.

O clorpirifós (O, O-dietil-O-3,5,6-tricloropiridin-2-piridinilfosforotioato) é um inseticida pertencente ao grupo dos organofosforados, usado para controle de pestes em grãos, algodão, frutas e corpos vegetais, e que pode causar efeitos tóxicos comportamentais, neurológicos e reprodutivos na vida aquática. Variando de acordo com as características ambientais que alteram sua degradação, o clorpirifós tem tempo de meia vida de até 77 dias em águas superficiais (BOTTÉ et al., 2012; DE SILVA; SAMAYAWARDHENA, 2005; ORUÇ, 2010).

Visando à proteção do ambiente aquático, apenas o Ministério da Saúde, por meio da Portaria N° 2914, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), considera o clorpirifós como substância com concentração limitada para água de consumo humano, sendo sua ausência notada na Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA No 357, 2005), onde são listados os agroquímicos com concentrações limitadas em águas.

Métodos como cromatografia gasosa (CG) (TABIBI; JAFARI, 2022) e cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa (CG-EM) (AYDIN URUCU et al., 2020) são os mais usados e testados para determinação de clorpirifós em amostras aquosas, mas são custosos, difíceis e de menor disponibilidade. Determinação eletroquímica por oxidação de nanopartículas de prata (ZHRAN et al., 2021) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC, em inglês) (OTIENO et al., 2013) são outras técnicas e métodos alternativos, mas que também enfrentam as mesmas barreiras de acesso.

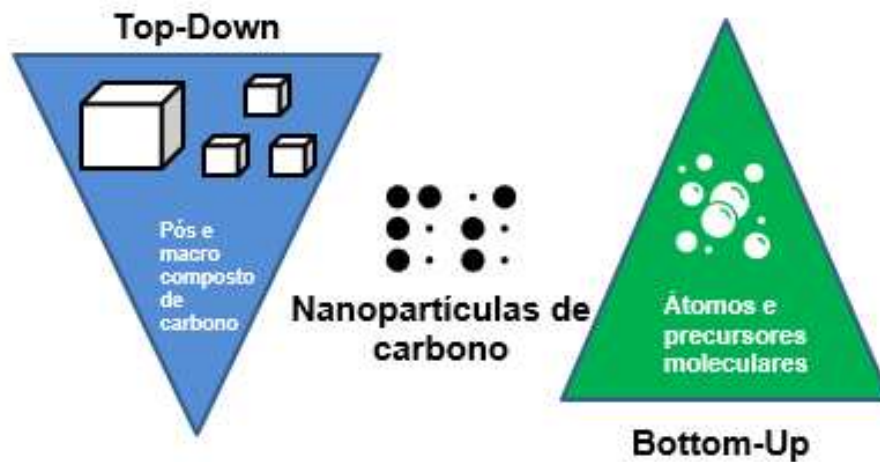
Diante desse contexto, este estudo visa desenvolver uma nova alternativa para determinação de clorpirifós em amostras de águas naturais de consumo humano, utilizando carbon dots sintetizados a partir de bagaço de malte residual da produção de cerveja. O aspecto ambiental, a simplicidade e o baixo custo são os principais fatores que tornam o método interessante e promissor para a situação proposta.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Desenvolvimento de nanopartículas de carbono, os carbon dots

Desde seu primeiro desenvolvimento por (XU et al., 2004) no início do século XXI, as nanopartículas de carbono, conhecidas mundialmente no ramo da pesquisa científica por carbon dots, são estruturas microscópicas de carbono que possuem diversas propriedades físico-químicas e diversos atributos positivos como boa biocompatibilidade, propriedades óticas e fluorescentes ajustáveis, baixo custo, diversos grupos funcionais, alta estabilidade e são amigáveis ao meio ambiente.

Figura 2 - Fluxograma das abordagens de síntese top-down e bottom-up para obtenção dos carbon dots.



Fonte: Autoria própria, 2022.

A síntese de carbon dots parte de duas abordagens: top-down ou bottom-up, de acordo com os precursores utilizados. A primeira abordagem se utiliza de precursores maiores, como óxido de grafite, grafite e diamante, que ao serem reduzidos ao nível molecular formam os carbon dots de interesse através de técnicas como oxidação eletroquímica (ZHAO et al., 2008), descarga elétrica (XU et al., 2004) e ablação a laser (GONÇALVES et al., 2010). E a segunda abordagem, bottom-up, por processos hidrotérmicos (SAHU et al., 2012), de combustão (LU et al., 2009), pirólise (CHANDRA et al., 2011) ou oxidação ácida (DING; ZHU; TIAN, 2014), e se inicia a partir de precursores moleculares como proteínas, glicerol, glicose e ácido cítrico, para em seguida serem purificados por diálise, centrifugação, entre outras, para formação dos carbon dots desejados.

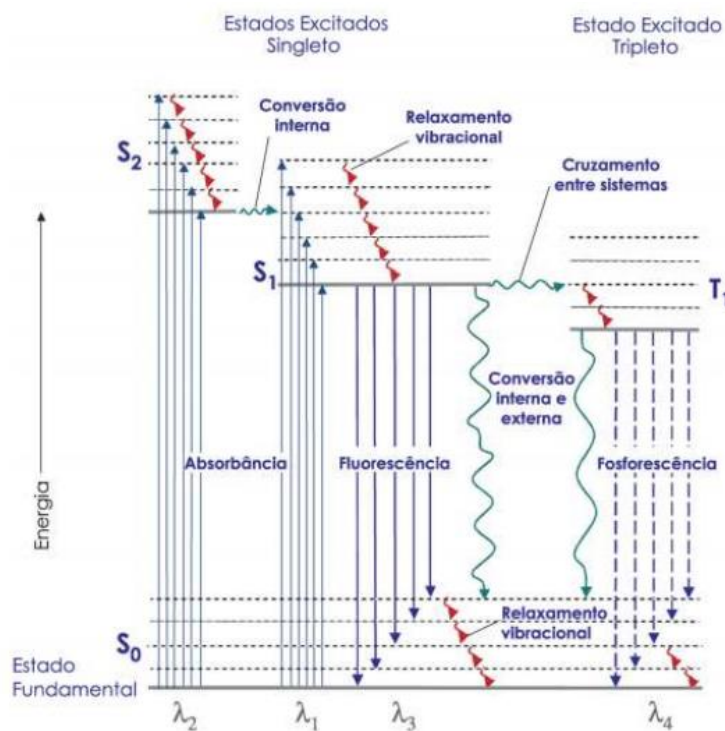
Entre as características encontradas em carbon dots, a que mais chama atenção é sem dúvida sua capacidade fotoluminescente. Tal parâmetro varia de acordo com comprimento de onda de excitação, eficiência quântica, absorvidade, temperatura, pH, solvente utilizado e outros diversos fatores (KOZÁK et al., 2013; PAN et al., 2016; WANG; XU; ZHANG, 2015). Logo, manipulando tais variáveis, é possível desenvolver um material de emissão fotoluminescente que sua radiação se encontre desde o ultravioleta até o infravermelho no que diz respeito a sua faixa espectral.

A propriedade luminescente de tais substâncias é definida como a emissão de radiação decorrente de transições eletrônicas de um nível de energia excitado para outro nível de energia mais baixa, resultando em emissão de fótons. Diferente da

fosforência na qual para que o elétron retorne ao estado fundamental é necessária mudança do spin, o que pode levar cerca de 0,1 segundos (SKOOG; HOLLER, 2001; SOTOMAYOR et al., 2008), tornando emissão de fótons visível, a fluorescência ocorre quando o spin permanece inalterado ao elétron ser excitado e promovido para um orbital de maior energia. Logo, o retorno para o estado fundamental é significativamente mais rápido, quase instantâneo (SKOOG; HOLLER, 2001; SOTOMAYOR et al., 2008).

O Diagrama de Jablonski, ilustrado na Figura 4, representa uma transição de estado fundamental S_0 para um estado excitado vibracional e rotacional S_1 , que corresponde a fluorescência, ao absorver energia. S_2 é um segundo estado excitado singleto, e T_1 é o estado excitado tripleto de menor energia correspondente a fosforescência. E, após determinado período de tempo, ocorre transição para um nível mais abaixo, chamada relaxação vibracional, e com isso, energia é transferida para moléculas adjacentes, como as do solvente por exemplo, por meio de colisões sem emitir fótons.

Figura 3 - Diagrama de Jablonski.



Fonte: Sotomayor et al., 2008.

Existe uma dependência do fenômeno da fluorescência em relação a estrutura da molécula em questão, já que nem todas que absorvem radiação UV apresentam fluorescência que possa ser detectada. Anéis aromáticos, alguns compostos carbonílicos, alicíclicos, presença de heteroátomos doadores de elétrons apresentam potencial a fluorescência (LAKOWICZ, 2006).

Especificamente no caso das nanopartículas de carbono, a causa do fenômeno luminescente é atribuída ao chamado efeito quântico e a fatores como tamanho das partículas, recombinação radioativa, estado e armadilhas emissivas na superfície. Tal efeito ocorre com transferência de energia para níveis discretos quando o tamanho das partículas diminui significativamente (LI et al., 2010).

Fatores externos também condicionam a fluorescência dos carbon dots, como presença de íons, pH do meio, solvente, comprimento de onda de excitação, temperatura e viscosidade, absorvidade. Em conjunto, tais condições podem suprimir fluorescência, alterar o comprimento de onda de emissão, ou até mesmo tornar tais carbon dots seletivos.

A grande variedade de características e possibilidades dos carbon dots, permitiu seu uso em diversas aplicações como sensores óticos e sondas fluorescentes, além de fotocatalises, bio-imagens, detectores, entre outros campos de pesquisa. Mas sua baixa toxicidade e custo, e sua fácil síntese, se complementam muito bem para torna-lo objeto de crescente estudo em um mundo cada vez mais preocupado com questões ambientais (LIU; LI; YANG, 2020).

A abundância e a diversidade de fontes de carbono na natureza e de estratégias de síntese, criam um grande leque de possibilidades para os carbon dots atenderem demandas e necessidades específicas. Mais especificamente, fontes de carbono como bagaço de cana-de-açúcar (MOREIRA et al., 2018), bio-óleo (CARVALHO BALLOTIN et al., 2020), casca de arroz (VIEIRA et al., 2021) e ureia (SOOKSIN et al., 2018) são algumas das mais escolhidas para serem usadas em sínteses hidrotérmicas de carbon dots. RODRIGUES et al., 2015 desenvolveram carbon dots fotoluminescentes a partir do bagaço de malte do processo de produção de cerveja para aplicação em experimentos de imagens em tempo real de células.

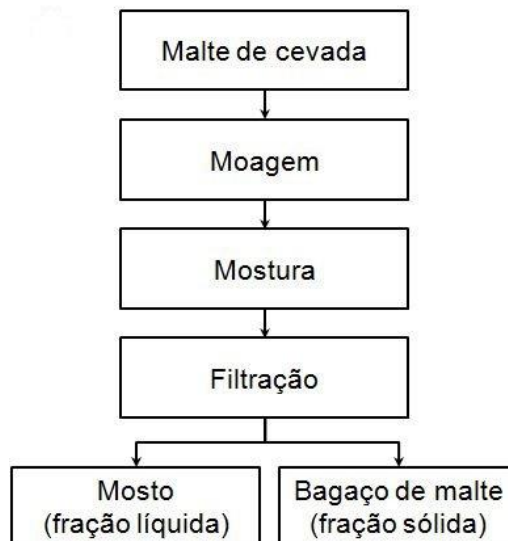
Para detecção e determinação específica de pesticidas, entre os trabalhos publicados destacam-se o de sensor fluorescente on/off (MANDAL et al., 2019), diversas estratégias de detecção a partir de carbon quantum dots (CHU et al., 2020) e carbon dots modificados para detecção de pesticidas organofosforados (LIN et al.,

2018). TAFRESHI et al., 2020 desenvolveram green carbon dots para detecção fluorescente ultrasensível.

2.2 A escolha pelo resíduo bagaço de malte

O bagaço de malte é um resíduo sólido gerado na filtração do mosto, etapa intermediária do processo de produção de cerveja, e representa cerca de 85% dos subprodutos totais. É originado do processo de malteamento do grão de cevada, em que consiste na adição de água e germinação do grão sob temperatura controlada de cerca de 80°C. É durante a germinação que a cevada adquire as enzimas que vão converter o amido do grão em açúcares, e posteriormente em álcool na etapa de fermentação (REINOLD, 1997).

Figura 4 - Etapa de descarte do resíduo de bagaço de malte no fluxograma de produção de cerveja.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Dentre todos os resíduos gerados na produção de cerveja, o bagaço de malte corresponde por mais de 90% do total, como demonstrado na Tabela 1:

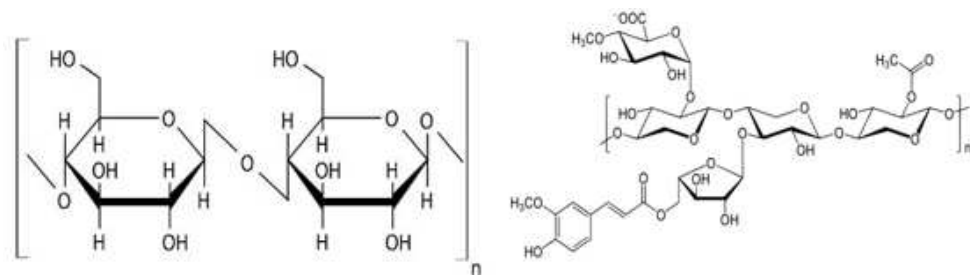
Tabela 1 - Composição dos resíduos gerados na produção de cerveja

Subprodutos	Valor médio (kg/100L)
Bagaço	21,5
Trub quente	1,4
Pó de grãos (malte)	0,9
Água residual	0,5
Trub frio	0,1
Total	24,4

Fonte: Autoria própria, 2022.

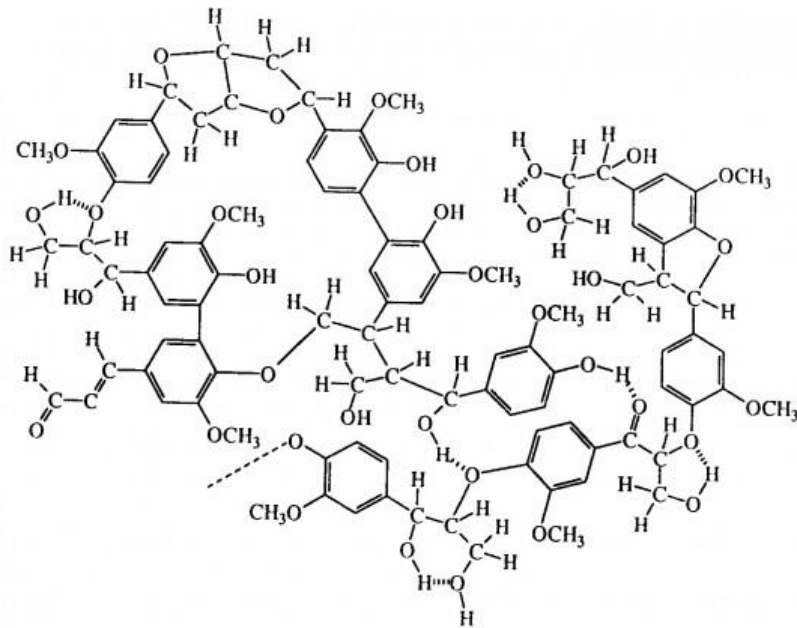
O resíduo de bagaço de malte é composto principalmente por proteínas e fibras, essa última dividida principalmente em celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 5 - Estrutura química da celulose e hemicelulose, respectivamente



Fonte: Autoria própria, 2022.

Figura 6 Estrutura química da lignina.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Além disso, minerais como cálcio, fósforo e selênio estão presentes na sua composição, está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição do bagaço de malte

Substância	Percentual (%)
Hemicelulose	35
Proteínas	22
Celulose	20
Lignina	10
Gorduras	10
Cinzas	3

Fonte: Autoria própria, 2022.

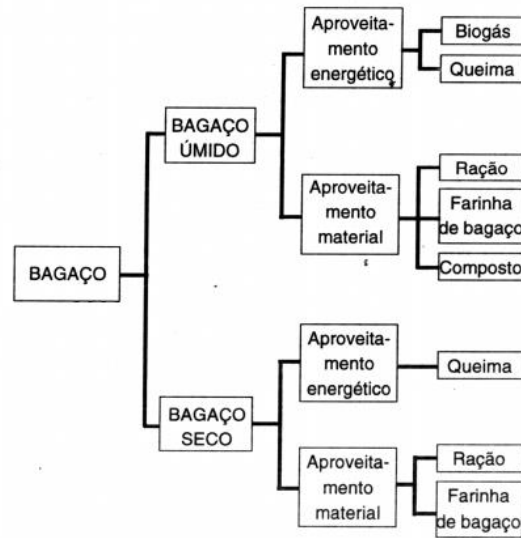
Em média, para 110 kg de grãos processados, 130 kg de bagaço de malte são gerados, contendo cerca de 80% de umidade. Essa massa de resíduo corresponde 14 e 20 kg de bagaço de malte para cada 100 litros de cerveja produzidos (FILLAUDEAU; BLANPAIN-AVET; DAUFIN, 2006). Em comparação com outros países do mundo, o Brasil se encontra na terceira posição no ranking de maiores produtores de cerveja, logo atrás de China e Estados Unidos, produzindo em torno de 141,1 milhões de hectolitros no ano de 2018. Dados divulgados pela Kirin Global Beer

Report (2019), demonstram o tamanho da importância econômica do setor cervejeiro, cerca de 1,6% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional, e o quão grande é o volume de resíduo de bagaço de malte gerado pelas grandes e pequenas cervejarias espalhadas pelo país.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, através da Lei 12.305/2010, estabelece princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes relativas a gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, reconhece os resíduos como bem econômico e de valor social, e aponta as responsabilidades dos geradores, poder público e consumidores (BRASIL, 2010). Uma enorme quantidade de oportunidades de negócios surgira a partir da implementação de tal legislação, assim como ocorreu na Alemanha, onde o setor movimenta mais de € 50 bilhões por ano desde 2016 (PEREIRA, 2019). No que diz respeito as empresas, o Plano de Resíduos Sólidos se tornou uma exigência para obtenção de Licenciamento Ambiental, o que gera uma demanda para soluções viáveis de destinação de seus resíduos sólidos.

Algumas das principais aplicações do resíduo de bagaço de malte atualmente são divididas de acordo com a umidade em que o bagaço de malte se encontra após ser descartado do processo de produção de cerveja, sendo bagaço úmido e bagaço seco, como pode ser visto na Figura 5. Aplicações de maior valor agregado, como a produção da farinha de malte, podem não compensar economicamente pela necessidade de gasto de energia para secagem do bagaço de malte que se encontra úmido após o descarte.

Figura 7 - Redirecionamento do resíduo de bagaço de malte de acordo com sua umidade.



Fonte: Autoria própria, 2022.

A destinação mais comum do resíduo de bagaço de malte segue sendo para indústrias de ração animal pelo alto valor nutritivo (GUPTA; JAISWAL; ABU-GHANNAM, 2013; KAUR; SAXENA, 2004) e até mesmo como matéria prima de alimentos de humanos, como pães e bolos (STEINMACHER et al., 2012). Sua viabilidade energética é aproveitada na sua queima direta e produção de biogás (KAFLE; KIM, 2013). O reaproveitamento para produção de cervejas de menor teor alcoólico também foi investigado com o resíduo de bagaço de malte (BRIGGS et al., 2004), além do desenvolvimento de material para extração de óleos (PRIEST; STEWART, 2006) e material absorvente em tratamentos químicos (NADOLNY et al., 2020).

Logo após sua separação do processo produtivo de cerveja e seu descarte, o bagaço de malte é muito instável e suscetível a contaminação devido aos altos teores de água, composição nutricional e resíduos de açúcares fermentáveis. Para ser viável em outras aplicações, recomenda-se sua conservação por secagem, congelamento ou adição de conservantes, o que pode representar um custo extra, já que a umidade representa cerca de 35% da massa total do bagaço de malte (BRIGGS et al., 2004; MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006).

Figura 8 - Resíduo de bagaço de malte proveniente do processo produtivo de cerveja



Fonte: Clube do Malte, 2019.

Agregar valor para um resíduo que pode muitas vezes ter uma destinação irregular devido ao seu grande volume e altos custos de descarte, resulta em um impacto positivo para o meio ambiente, e simultaneamente oferece uma solução de baixo custo, simples e prática, essencial para o desenvolvimento de novas soluções para o futuro.

2.3 A importância dos agroquímicos

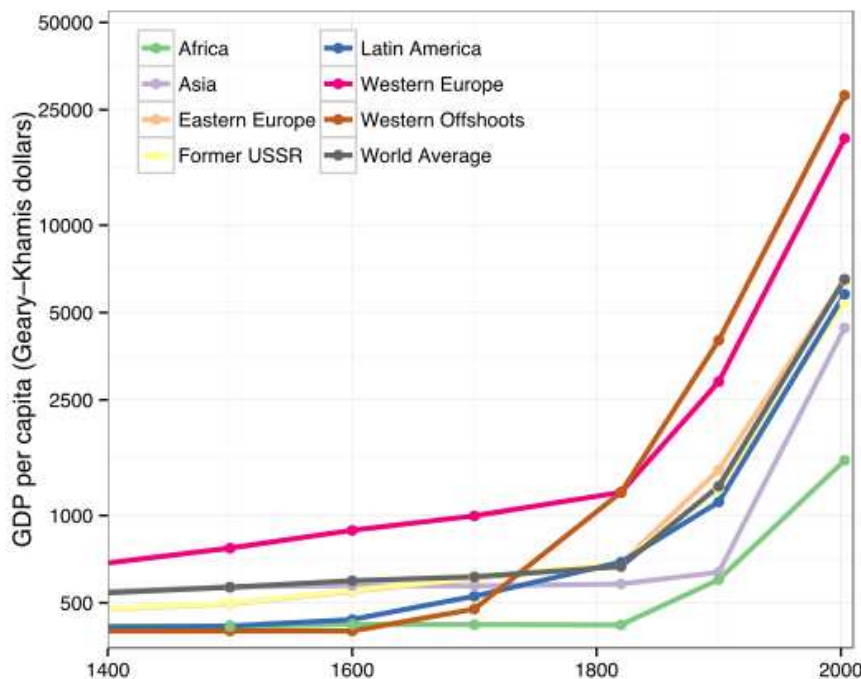
Defensivos agrícolas, agrotóxicos, produtos fitossanitários e pesticidas são substâncias conhecidas como agroquímicos, e são produtos usados na agricultura, pecuária, áreas florestais, entre outras práticas que tem como uso plantas e vegetais. De acordo com a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (BRASIL, 1989), agroquímicos são “produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, híbridos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos.”

Estes produtos podem ser classificados de acordo com seu alvo de controle, como herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas e outros, assim como de acordo com sua toxicologia, sendo essas classificações feitas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a ANVISA.

O debate em torno dos produtos agroquímicos fez despertar o interesse dos consumidores em alimentos ditos “orgânicos” nos últimos anos devido ao receio com os possíveis malefícios dos agroquímicos usados na agricultura industrial. Entretanto, quando comparados com orgânicos, os valores, em geral, estão dentro dos níveis de tolerância definidos pela ANVISA e pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Dentre as melhores revisões da literatura sobre o tópico, não há indicativos de que alimentos orgânicos tenham quaisquer benefícios em termos nutricionais, assim como, vantagens em relação ao risco de doenças para quem os consome (ROSEN, 2010). Além disso, a capacidade da agricultura orgânica em prover alimentos para uma população crescente é mais limitada. Isso ajuda a explicar porque, proporcionalmente, mais pessoas estavam subnutridas antes das Revoluções Agrícola e Industrial, em grande parte ao uso agroquímicos, do que hoje (PIPER, 2018; RIPOLI, 2018; ROSER; RITCHIE, 2013, 2018).

Figura 9 - Impacto do PIB per capita das Revoluções Agrícola e Industrial em diferentes regiões do mundo



Fonte: Bem Moore, 2014.

Em abril de 2021, o Sri Lanka impôs um banimento na importação e uso de fertilizantes e pesticidas, forçando 2 milhões de agricultores a aderirem ao cultivo orgânico, sem qualquer uso de agroquímicos no auxílio de suas plantações. Antes autossuficiente na produção de arroz, o país se viu obrigado a importar milhões de dólares do cereal após uma queda de 20% da produção logo após 6 meses do banimento de agroquímicos. Tal medida impositória também devastou a safra de chá, principal fonte de exportação do país asiático de quase 22 milhões de habitantes.

Os danos humanitários são ainda maiores, considerando que aproximadamente 500 milhões de pessoas retornaram ao nível considerado de pobreza no país devido ao banimento de agroquímicos e agravada pelas medidas governamentais de contenção da pandemia de Covid-19 que causaram alta inflação e forte depreciação da moeda nacional (NORDHAUS, 2022).

Após aproximadamente um ano, protestantes foram às ruas devido aos altos preços e até mesmo a falta de comida gerada pelas medidas governamentais que geraram a pior crise econômico do Sri Lanka desde 1948. Mesmo após serem repelidos com violência estatal e afetados por frequentes quedas de eletricidade, e até corte de comunicações em diversos locais, os protestos pela queda do atual presidente Gotabaya Rajapaksa continuam acontecendo (HEDGE, 2022a). As últimas informações dão conta de escassez de comida e remédios devido à falta de dinheiro para compra de combustíveis para transporte, após o país dar o calote da dívida (HEDGE, 2022b).

2.4 O contexto da contaminação do ambiente aquático por agroquímicos

O uso de cada agroquímico tem custos e benefícios. Um produto que mata ervas daninhas pode contaminar lençóis freáticos e afetar a biodiversidade de rios próximos, por exemplo. A rotação das culturas pode alterar a dinâmica do solo, diminuindo a produção efetiva de determinadas localidades enquanto agricultores de adaptam às novas práticas. O uso de irrigação a gotas diminui o uso de água na lavoura, levando a uma menor contaminação, mas não funciona para todas as culturas e exige um investimento inicial maior na plantação. Ou seja, não existe alternativa perfeita que apresenta somente benefícios (OLIVEIRA et al., 2017).

No âmbito da regulamentação e legislação sobre agroquímicos, esses trade-offs estão presentes em diferentes níveis, sendo assim, analisados por diferentes órgãos. No Brasil, o impacto em plantações, no meio ambiente e aos consumidores são analisados pelo Ministério da Agricultura, Ministério do Meio Ambiente através do Ibama, e ANVISA, respectivamente.

Outros impactos também são observados no âmbito econômico e social em relação ao processo regulatório, sendo o principal deles a captura regulatória, que consiste em empresas já consolidadas do setor ou grupos de interesse fazendo de tudo para que o processo regulatório aconteça de maneira que mantenha os benefícios do status quo ou para que sejam os beneficiários de tais regulamentações, prejudicando o consumidor final de produtos inovadores menos tóxicos, por exemplo (ROG et al., 2022).

Diante de um contexto tão complexo, é necessário analisar pacientemente todas as ações empregadas, pensando mais nas consequências de tais ações, e menos nas suas intenções para que um recurso tão essencial quanto as águas naturais sejam tratadas com importância requerida.

A destinação de agroquímicos no meio ambiente é dependente de vários fatores químicos, físicos e biológicos, como retenção, transformação, degradação biológica e química e transporte, além das características intrínsecas das substâncias como suas estruturas e propriedades (KARAM; RIOS; FERNANDES, 2014).

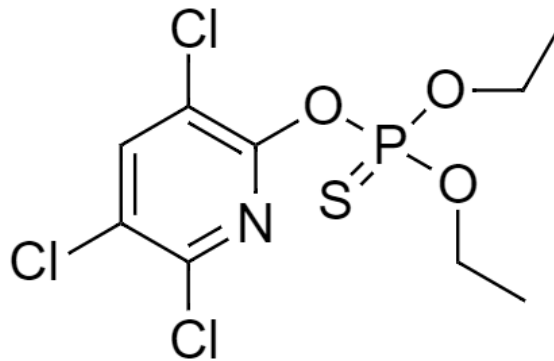
Por meio do escoamento superficial e subterrâneo, resíduos dos agroquímicos são transportados para diversas fontes de águas naturais por chuva e irrigação, principalmente os mais solúveis em água. A contaminação difusa por agroquímicos é responsável pela baixa concentração dos agroquímicos, enquanto as contaminações pontuais resultam em detecções de alta concentração (VRYZAS, 2018; WAUCHOPE; JOHNSON; SUMNER, 2004).

2.5 O Agroquímico Clorpirifós

O clorpirifós (O, O-dietil-O-3,5,6-tricloropiridin-2-piridinilfosforotioato) é um inseticida do grupo químico dos organofosforados que age por ação de contato e ingestão quando utilizado no tratamento foliar nas culturas de algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagens, soja, sorgo, tomate e trigo,

apresentando controle para diversos alvos biológicos, os quais causam consideráveis danos à produção destas culturas (BRASIL, 2019a).

Figura 10 - Fórmula estrutural do agroquímico clorpirifós



Fonte: Autoria própria, 2022.

Esse produto agroquímico, conforme art. 38 da Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 294, de 29 de julho de 2019, pertence a Classe I toxicológica, ou seja, Extremamente Tóxico, e após absorção, os organofosforados são distribuídos por todos os tecidos do organismo, atingindo altas concentrações no fígado e nos rins. Resíduos do clorpirifós em frutas e vegetais podem ser absorvidos pelo trato digestivo de humanos e entrar rapidamente na corrente sanguínea e agir como inibidor de acetilcolinesterase, enzima crucial na propagação do sistema nervoso (TESTAI et al., 2010). Em relação ao meio ambiente é classificado como Muito Perigoso ao Meio Ambiente, Classe II, sendo considerado Altamente Bioconcentrável em peixes, e Altamente Tóxico para organismos aquáticos e aves, afetando aspectos comportamentais, neurológicos e reprodutivos (BRASIL, 2019).

Segundo (CENTNER, 2018), diversos pedidos foram submetidos à Environmental Protection Agency (EPA) requisitando o cancelamento do uso e registros de clorpirifós em culturas agrícolas, devido aos seus efeitos adversos à saúde e ambiente. Mas seu uso segue permitido de acordo com as tolerâncias e limites permitidos assegurando dano algum a pessoas expostas.

2.6 Legislação acerca do agroquímica clorpirifós

Segundo a ANVISA, uso agrícola autorizado para clorpirifós varia conforme a cultura e aplicação empregadas, de acordo com a Tabela 3 a seguir:

Tabela 3 - Uso agrícola autorizado pela ANVISA

Culturas	Modalidade de Emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de Segurança
Algodão	Foliar	0,5	21 dias
Amendoim	Foliar	0,1	25 dias
Aveia	Foliar	0,2	21 dias
Banana	Localizada	0,01	7 dias
Batata	Foliar	1,0	21 dias
Batata	Solo	1,0	(1)
Café	Foliar	0,05	21 dias
Centeio	Foliar	0,2	21 dias
Cevada	Foliar	0,1	14 dias
Citros	Foliar	0,1	21 dias
Ervilha	Foliar	0,1	25 dias
Feijão	Foliar	0,1	25 dias
Feijões	Foliar	0,1	25 dias
Grão-de-bico	Foliar	0,1	25 dias
Lentilha	Foliar	0,1	25 dias
Maçã	Foliar	1,0	14 dias
Milheto	Foliar	0,1	21 dias
Milho	Foliar	0,1	21 dias
Milho	Solo	0,1	(1)
Pastagem	Foliar	5,0	13 dias
Soja	Foliar	0,01	21 dias
Sorgo	Foliar	0,07	21 dias
Tomate	Foliar	0,5	21 dias
Trigo	Foliar	0,2	21 dias
Triticale	Foliar	0,2	21 dias

(1) Intervalo de segurança não determinado devido à modalidade de emprego.

LMR = Limite Máximo de Resíduos autorizado.

Fonte: ANVISA, 2014.

A Ingestão Diária Aceitável (IDA) é conferida em 0,01 mg/kg, e o uso não-agrícola autorizado é para aplicação no controle de formigas. Para águas destinadas ao consumo humano proveniente de sistemas e soluções alternativas de abastecimento, a Portaria nº 2914 de 2011 do Ministério da Saúde determina em 30 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de clorpirifós como o Valor Máximo Permitido (VMP) (BRASIL, 2011). A nível de comparação, a Comunidade Europeia delimita em 0,1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ para qualquer pesticida em águas destinadas ao consumo humano. E no que diz respeito ao CONAMA, a resolução nº 357 de 2005 estabelece quais limites devem ser respeitados de acordo com cada tipo de substância e os padrões necessários para lançamento de efluentes, porém o agroquímico clorpirifós não está presente na lista dos limites permitidos para cada tipo de agroquímico em nenhuma das classes de águas (CONAMA No 357, 2005).

A presença de diversos agroquímicos foi investigada no reservatório de água subterrâneo do Aquífero Furnas, em Ponta Grossa, PR. Clorpirifós foi detectado na concentração de 0,009 mg. L⁻¹ por (PEREIRA; PARRON; JÚNIOR, 2015). Análises sedimentares do rio Cuiabá, importante bacia da região agrícola do Pantanal, detectaram a presença de clorpirifós na concentração de 0,0085 mg. L⁻¹ (POSSAVATZ et al., 2014). Para amostras de águas em fontes superficiais, poços artesanais e águas de chuva, as concentrações encontradas foram de 0,00012 mg. L⁻¹, 0,00004 mg. L⁻¹ e 0,00088 mg. L⁻¹ respectivamente (MOREIRA et al., 2012).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver nanopartículas de carbono a partir do resíduo de bagaço de malte do processo de produção de cerveja para determinação de pesticida clorpirifós de amostras de águas naturais.

3.2 Objetivo específicos

- Obter o bagaço de malte úmido, resíduo do processo de produção de cerveja;
- Separar e secar o bagaço de malte, e armazenar em congelador;
- Desenvolver um método simples, barato e eficiente de determinação de agroquímico em efluentes aquáticos, a partir de uma abordagem *bottom-up* via processo hidrotérmico para síntese de *carbon dots* a partir do resíduo bagaço de malte oriundo do processo de produção de cerveja.
- Caracterizar o material obtido utilizando: Espectroscopia na Região de Infravermelho com transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica, Espalhamento de Luz Dinâmico, Potencial Zeta, Espectro UV-Vis;
- Investigar o rendimento quântico do *carbon dots* sintetizado;
- Investigar a fluorescência do *carbon dots* sintetizados em função do tempo, força iônica e pH;
- Determinar a curva analítica para o agroquímico clorpirifós no *carbon dots* sintetizado, e determinar seus limites de detecção e quantificação;
- Investigar a fluorescência do *carbon dots* sintetizados com clorpirifós na presença

de interferentes em potencial, e no teste de adição e recuperação do clorpirifós em amostras de águas naturais;

4. PARTE EXPERIMENTAL

O resíduo bagaço de malte proveniente do processo de produção de cerveja é o material escolhido, a partir de uma abordagem *Bottom-Up*, para desenvolvimento de *carbon dots*, que serão usados na determinação fluorescente do agroquímico clorpirifós.

4.1 Coleta dos materiais

4.1.1 Coleta e preparação do bagaço de malte

A matéria-prima bagaço de malte foi coletada por doação de uma cervejaria artesanal no município de Visconde do Rio Branco, pertencente à Zona da Mata Mineira que se localiza no sudeste do estado de Minas Gerais, Brasil. Em uma forma retangular de alumínio, o bagaço de malte úmido foi colocado em uma estufa modelo Q317B (Quimis, Brasil) na temperatura de 100°C e durante 1 hora para secagem. O material seco foi armazenado em potes de vidro em freezer de geladeira próximo a temperatura de -4°C.

4.1.2 Obtenção dos *carbons dots* a partir do bagaço de malte seco

Após a secagem, aproximadamente 1,0000 g do bagaço de malte seco foi medida dentro de um tubo de teflon, com auxílio de uma balança analítica, e 15 mL de água destilada foram adicionados. O tubo foi fechado com tampa e colocado em uma autoclave, para em seguida ser mantido por 6 horas e a temperatura de 180°C em um forno elétrico modelo 42E (Philco, EUA).

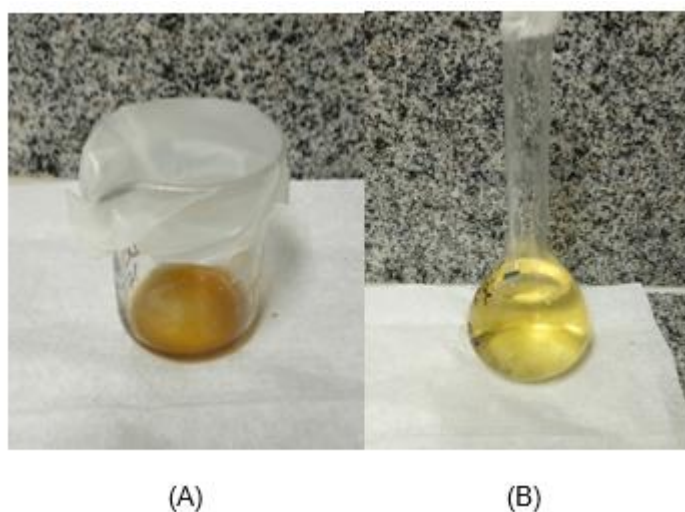
Figura 11 - Autoclave de aço inoxidável e tubo de teflon para síntese dos carbon dots via processo hidrotérmico.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Após resfriamento em temperatura ambiente, a solução obtida foi filtrada em papel de filtro Qualy com poros de 14 μm (Prolab, Brasil), e em seguida, filtrada em filtro micróporo de polietersulfona (PES) de tamanho 0,22 μm com auxílio de uma seringa, resultando na solução desejada de carbon dots (DU et al., 2014; MOREIRA et al., 2018; RODRIGUES et al., 2015; XU-CHENG et al., 2018).

Figura 12 - Solução aquosa concentrada (A) e diluída (B) dos carbon dots sintetizados



Fonte: Autoria própria, 2022.

4.2 Caracterização dos materiais

As análises de caracterização descritas a seguir foram realizadas com amostras de bagaço de malte obtidas conforme procedimentos descritos nos itens 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente.

4.2.1 Análise da fluorescência do carbon dots em função do pH, do tempo e da força iônica

A emissão de fluorescência, em função do pH, dos carbon dots sintetizados a partir de resíduo de bagaço de malte foi determinada por testes realizados num intervalo de 2 em 2, e pH entre valores de 2 e 12. Para determinação da emissão em função do tempo, foram realizados testes em um intervalo de tempo de 10 em 10 minutos, durante 60 minutos. Por fim, com auxílio de solução de cloreto de potássio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, testes foram realizados num intervalo de concentração de 0,2 em 0,2 mol.L^{-1} , entre 0 e 1,0 mol.L^{-1} , para determinação da emissão de fluorescência em função da força iônica. Tais testes foram realizados com auxílio de um pHmêtro de bancada (Mettler Toledo, EUA) e espectrômetro de fluorescência AvaSpec-2048L (Avantes, Holanda).

4.2.2 Determinação dos espectros de absorção UV-Vis e de emissão de fluorescência do carbon dots

Algumas das propriedades ópticas dos carbon dots sintetizados foram determinadas em um comprimento de onda de excitação entre 460 e 470 nm e com auxílio de um espectrômetro de fluorescência AvaSpec-2048L (Avantes, Holanda) e um espectrofotômetro UV-Vis Agilent 8453 (Agilent Technologies, EUA) através dos espectros de emissão de fluorescência e de absorção UV-Vis, respectivamente, no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

4.2.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta

A avaliação do tamanho de partículas em suspensão e da magnitude da repulsão ou atração eletrostática foram feitas, respectivamente, pelas técnicas de DLS, com auxílio de um BI-200SM Research Goniometer (Brookhaven Instruments, EUA). Para determinação do potencial zeta dos carbon dots sintetizados, o

equipamento utilizado foi um analisador Zetasizer Nano ZS (ZEN 3600, Malvern Instruments), com uma célula DTS 1070 com dois eletrodos.

4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Elementar

Os espectros FTIR das amostras de carbon dots e solução de carbon dots com clorpirifós foram obtidos após secagem completa em estufa a 100°C, utilizando um espectrômetro Spectrum 1000 FTIR (Perkin-Elmer, EUA), com objetivo de identificar os grupos funcionais presentes. Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre do carbon dots sintetizado foram determinados pela técnica de análise elementar.

4.2.5 Análise Termogravimétrica

Para obtenção de maiores informações sobre os carbon dots sintetizados, uma análise termogravimétrica foi realizada. A partir de uma programação controlada de temperatura, é possível mensurar variação de massa da amostra, e assim, entender para qual faixa de temperatura a amostra adquire composição química fixa e definida, além da temperatura em que começa a se decompor e reações de desidratação, oxidação e combustão.

4.2.6 Análise de Interferentes em Potencial

A influência de outros agroquímicos, na emissão fluorescente de clorpirifós em solução com os carbon dots sintetizados, foi avaliada em uma série de medições em condições e concentrações iguais entre analito e interferente, com os seguintes agroquímicos: TMP (trimetilpropano), Difeconazol, Bifentona, Alacloro, DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), Permetrina, Endrim, Flutriafol, Atrazina. Todas leituras foram feitas com auxílio de um espectrômetro de fluorescência AvaSpec-2048L (Avantes, Holanda).

4.2.7 Curva de calibração e os limites de detecção e quantificação

Através da curva de calibração, observou-se uma faixa linear de 4 a 20 mg.L⁻¹, usada para determinar a equação da reta da curva e o coeficiente de determinação R². Para o cálculo do limite de detecção, foi utilizada a relação 3 x [sd] _branco/m, e a relação 10 x [sd] _branco/m para o cálculo do limite de quantificação, onde [sd] _branco é o desvio padrão e m é a inclinação da curva analítica.

4.2.8 Rendimento Quântico de fluorescência dos carbon dots sintetizados

O rendimento quântico dos carbon dots sintetizados a partir de resíduo de bagaço de malte foi mensurado pela comparação das intensidades integradas de fluorescência (530 nm) e os valores de absorbância (330 nm), de acordo com a seguinte equação:

$$\phi = \phi_R + \frac{I}{I_R} + \frac{A_R}{A} + \frac{\eta^2}{\eta_R^2} \quad (1)$$

Onde I, A e η são a intensidade integrada de emissão mensurada, a densidade óptica, e o índice de refração do solvente, respectivamente. O subscrito R remete ao rendimento quântico do padrão de sulfato de quinina, e ϕ é o rendimento quântico de fluorescência da amostra de carbon dots.

4.2.9 Veracidade

Estudos de recuperação foram realizados em três concentrações diferentes de clorpirifós (8, 14 e 20 mg.L⁻¹), onde a precisão do método proposto é avaliado em amostras de água provenientes de uma lagoa do campus da UFV e da torneira do laboratório do Departamento de Química da UFV, além de amostras de água potável mineral comprada em mercado e filtrada. Todas as amostras foram coletadas em frascos de vidro limpos e tampados. Os cálculos foram realizados a partir da equação (2):

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{C_{enc}}{C_{adi}} \times 100 \quad (2)$$

Onde Cenc é a concentração encontrada experimentalmente para o analito nas amostras fortificadas, e Cadi é a concentração do analito adicionada (BRITO et al., 2003).

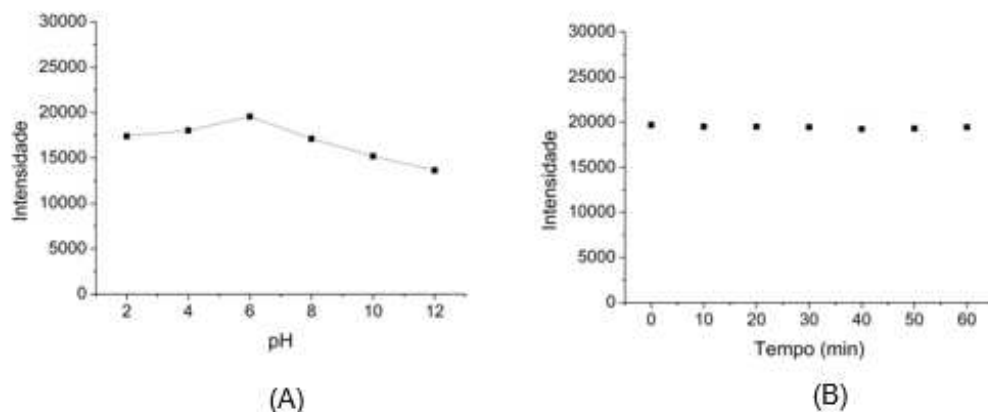
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Análise dos resultados da fluorescência em função do pH, do tempo e da força iônica

A Figura 13A exibe o estudo do efeito da influência do pH no sinal de fluorescência dos carbon dots sintetizados, na faixa de pH entre 2 e 12. Foi observado um aumento da intensidade do sinal no pH 6, e em seguida, sua diminuição para pH maiores que 6. Portanto, o pH 6 foi escolhido para as análises posteriores na determinação de clorpirifós. Além disso, a intensidade de fluorescência dos carbon dots em função do tempo foi estudada, representada pela Figura 13B. Com mensurações a cada 10 minutos, a intensidade dos carbon dots sintetizados permaneceu constante durante 60 minutos.

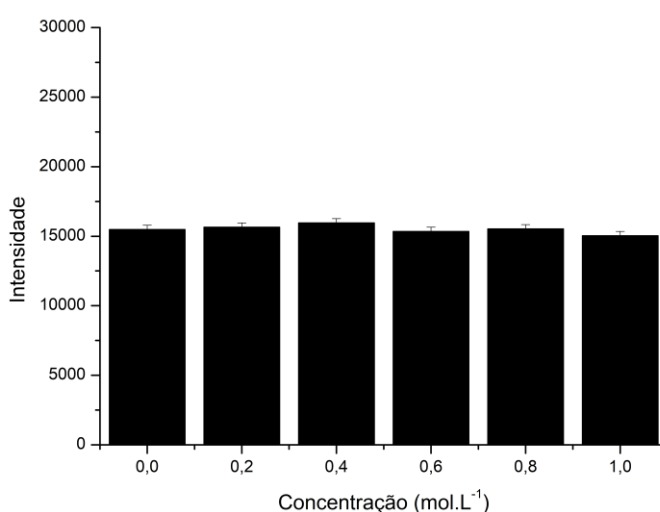
Figura 13 (A) - Intensidade de fluorescência dos carbon dots em função do pH. (B) Intensidade de fluorescência dos carbon dots em função do tempo.



Fonte: Autoria própria, 2022.

A resposta da intensidade de fluorescência dos carbon dots em função do aumento da força iônica é observada na Figura 12. Com auxílio de cloreto de potássio, e para uma faixa de 0,0 a 1,0 mol.L⁻¹, em incrementos de 0,2 mol.L⁻¹, a intensidade do sinal permaneceu sem mudanças significativas quando submetida a aumento da força iônica da solução dos carbon dots, confirmando sua estabilidade.

Figura 14 - Intensidade de fluorescência dos carbon dots em função do aumento da força iônica.

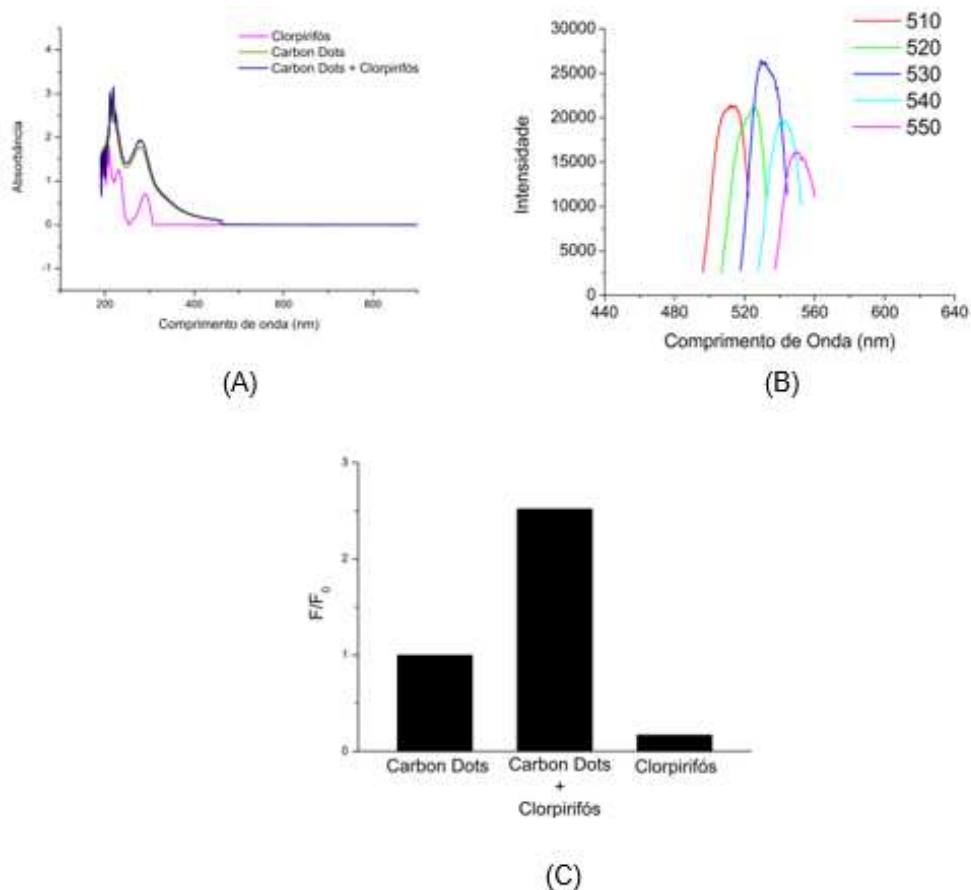


Fonte: Autoria própria, 2022.

5.1.2 Espectros de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos carbon dots

Algumas das propriedades óticas dos carbon dots sintetizados foram avaliadas com auxílio do espectro de absorção UV-Vis, conforme apresentado na Figura 16A. Um máximo de absorção foi observado em torno de 300 nm, em concordância com o observado por (CAO et al., 2007). Além disso, outros picos podem ser encontrados em comprimentos de onda inferiores, associados as transições π - π^* (WANG et al., 2019). No comprimento de onda de excitação de 460 nm, foi observado emissão de fluorescência para futuras medidas usando os carbon dots sintetizados, e o valor de comprimento de onda de 530 nm foi escolhido por apresentar um pico de emissão mais evidente (FAN et al., 2017), conforme apresentado no espectro de emissão da Figura 16C. Um aumento significativo na intensidade de fluorescência é observado na Figura 16C entre os carbon dots e os carbons dots com clorpirfós.

Figura 15 (A) - Espectro Uv-Vis de absorvância, (B) espectro emissão dos carbon dots sintetizados e (C) comparação da emissão entre carbon dots, carbon dots com clorpirifós e clorpirifós.



Fonte: Autoria Própria, 2022.

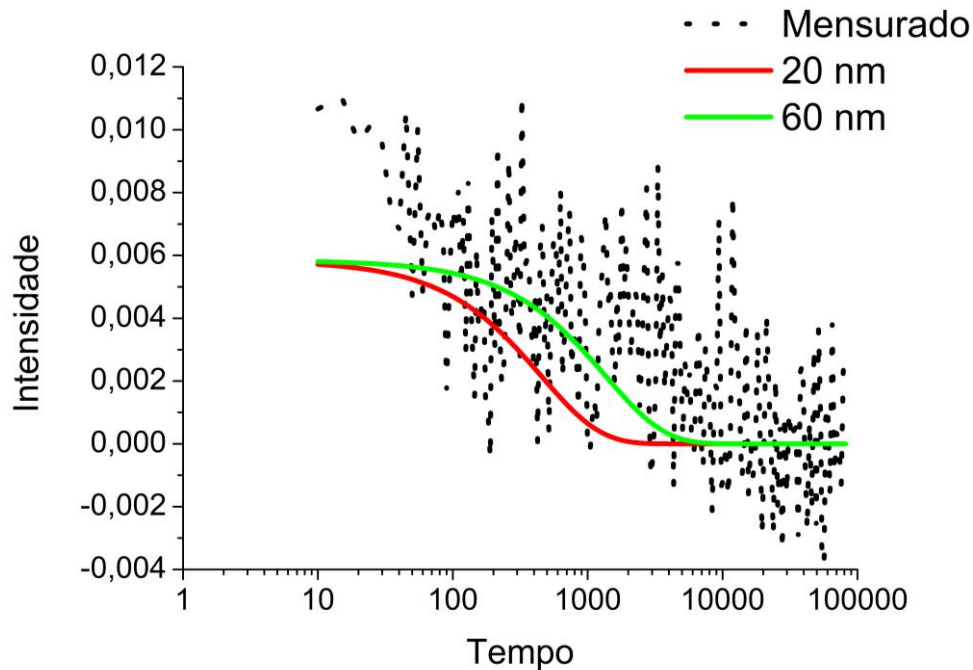
5.1.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta

O potencial zeta foi mensurado em $-20,6$ mV, indicando a presença de carga negativa na superfície dos carbon dots sintetizados a partir do resíduo de bagaço de malte, oriundo do processo produtivo de cerveja. O potencial negativo sinaliza a possível presença de grupos funcionais contendo oxigênio, como álcoois e ácidos carboxílicos, conforme observado na caracterização por infravermelho.

O possível maior diâmetro de alguns particulados na solução obtida após a síntese dos carbon dots a partir do bagaço de malte, os resultados da técnica de DLS acerca da distribuição do tamanho das partículas foi afetado por tal interferência. Portanto, uma estimativa para 20 e 60 nm foi projetada para tamanho de partículas

para servir de comparação com o resultado mensurado dos carbon dots sintetizados, como observado na Figura 14:

Figura 16 - Comparação entre as correlações da amostra de carbon dots sintetizados e projeções para carbon dots de 20 e 60 nm.



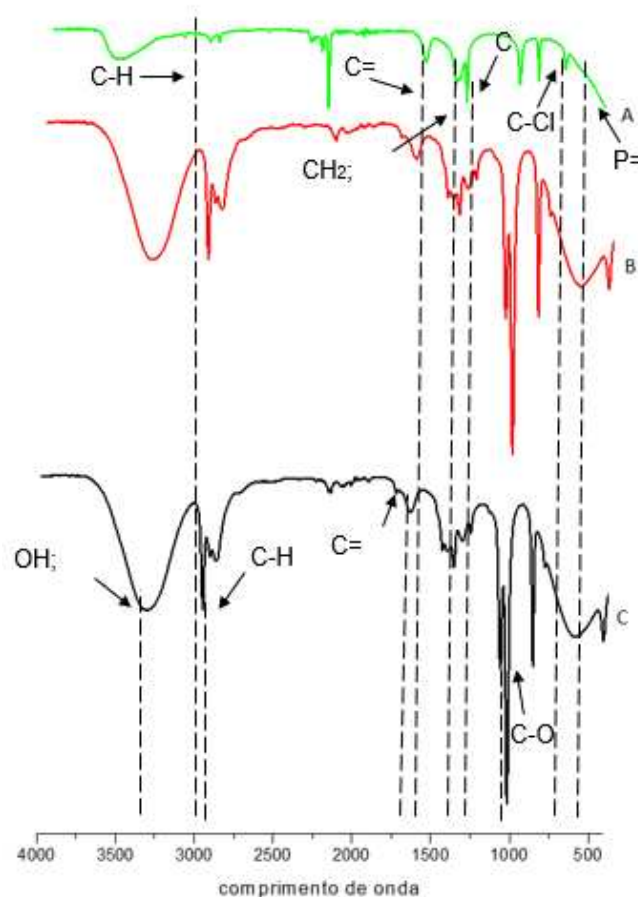
Fonte: Autoria própria, 2022.

5.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Elementar

A Figura 15 representa o espectro FTIR com as bandas de absorção do Clorpirifós (A), carbon dots/clorpirifós (B) e carbon dots (C). As principais bandas de absorção para o clorpirifós estão uma banda obscurecida em 3000 cm^{-1} para C-H do anel aromático, 1600 cm^{-1} para vibrações de núcleos aromáticos C=C, $1470\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ para deformações angulares de CH_2 e CH_3 , 1250 cm^{-1} para C-N do anel aromático, 750 cm^{-1} para C-Cl e em torno de 600 cm^{-1} é designada para o alongamento P=S. Para o carbon dots sintetizado, observa-se uma banda com pico em 3350 cm^{-1} que pode ser atribuído aos grupos hidroxilo e amino (WU et al., 2012), em 2910 cm^{-1} o pico correspondente a vibrações do estiramento C-H em cadeias alifáticas, provavelmente de celulose, lignina e hemicelulose (FERRAZ et al., 2015), 1650 cm^{-1} para carbonilas encontradas em lignina (FERRAZ et al., 2015), e em 1045 cm^{-1} o

grande pico pode ser atribuído ao estiramento de C-O de grupos carboxílicos (FONTANA et al., 2016).

Figura 17 - Espectro da análise no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR em inglês) do (A) Clorpirifós, (B) carbon dots/clorpirifós e (C) carbon dots.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Para entender e explicar o espectro (B), obtido para carbon dots/clorpirifós, e que foi uma réplica do espectro (C), obtido para carbon dots, procurou-se entender possíveis causas desse fenômeno. Volatilização ou degradação do analito clorpirifós foram testadas e descartadas ao obter emissão da amostra e realizar a análise em solução. A presença de enxofre em tal amostra, confirmada por análise elementar, também corrobora tal tese. Um possível deslocamento hipsocrômico, em que a presença de um auxocromo (grupo funcional que quando conjugado com um cromóforo modifica a capacidade desse em absorver luz) diminui a conjugação da molécula como um todo e desloca o máximo de absorção para menores comprimentos de onda, pode explicar o espectro (B) da Figura 18.

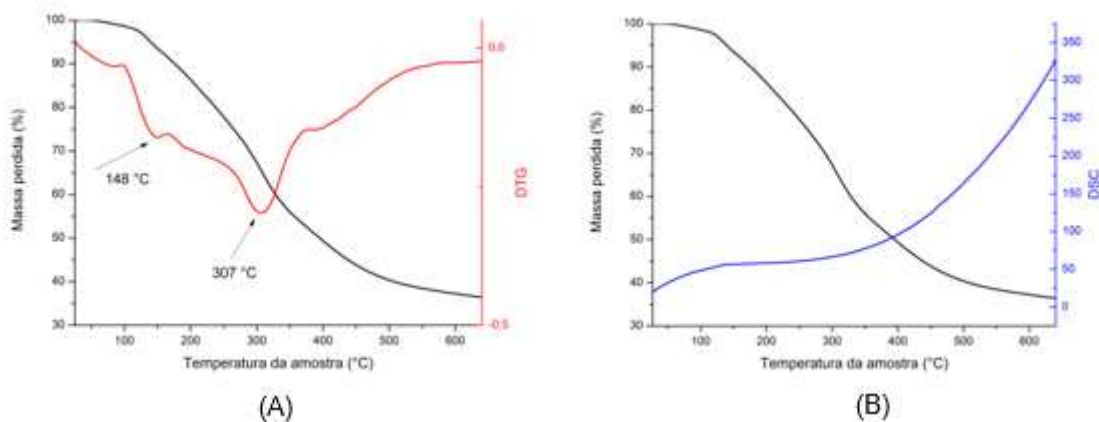
Com auxílio da técnica de análise elementar, os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre obtidos para o carbon dots sintetizado foram, respectivamente, de 48,0380%, 6,7817%, 3,4698% e 2,1048%.

5.1.5 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica indicou dois momentos de perda de massa acentuada da amostra dos carbon dots sintetizados. Como pode ser observado na Figura 19A, a curva DTG, a primeira perda em torno de 148°C, e a segunda perto de 307°C. A primeira perda tem início em 100% e finaliza em 93,7%, e provavelmente está relacionada com perda de água. A segunda se inicia em torno de 77% e finaliza em 50%, indicando decomposição de matéria orgânica, principalmente celulose e hemicelulose (VANREPPELEN et al., 2014). Não se observou alta formação de cinzas, o que indica um resíduo com alto teor de carbono (MAHMOOD et al., 2013).

Para a técnica térmica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC em inglês) são observadas diferenças no fluxo de calor (energia) na substância e uma referência como função da temperatura. A curva ascendente na Figura 19B indica um evento endotérmico ($\Delta H > 0$), ou seja, absorção de calor por parte da amostra que leva a perda de massa observada na curva TG.

Figura 18 - Curvas termogravimétricas (A) DTG e (B) DSC dos carbon dots sintetizados

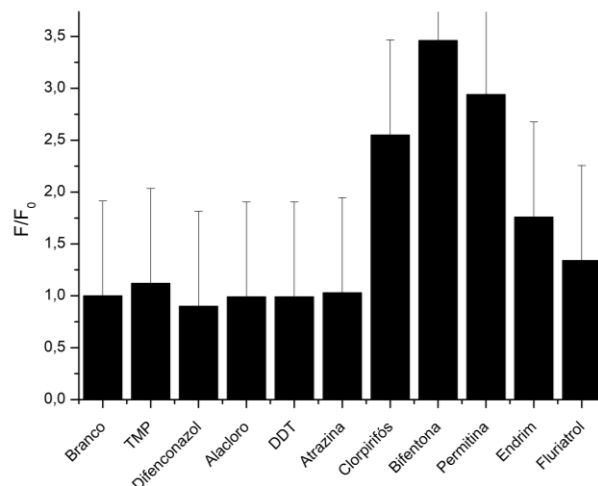


Fonte: Autoria própria, 2022.

5.1.6 Estudo da influência de interferentes

Um estudo foi realizado para determinação fluorimétrica de clorpirifós a partir dos carbons dots sintetizados na presença de outros agroquímicos em água. Foi observado um notável aumento da emissão de radiação dos carbons dots sintetizados em presença de clorpirifós quando comparados com outros na presença dos agroquímicos TMP, Difeconazol, Alacloro, DDT, Atrazina, Bifentona, Permitina, Endrim e Fluriatrol.

Figura 19 - Comparação da emissão de fluorescência entre diversos agroquímicos e clorpirifós nos carbon dots sintetizados.

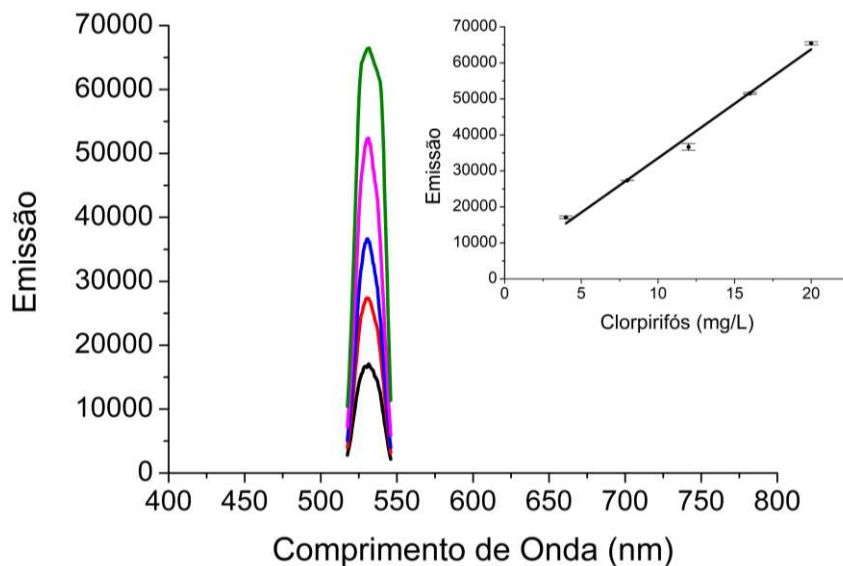


Fonte: Autoria própria, 2022.

5.1.7 Aplicação dos *carbon dots* sintetizados a partir de resíduo de bagaço de malte na determinação de clorpirifós

Como representado na Figura 21, a fluorescência gradualmente aumenta à medida que a concentração de clorpirifós nos *carbon dots* sintetizados aumenta. A curva analítica de calibração apresenta linearidade de 4 a 20 mg.L⁻¹ (ou 1,14×10⁻⁵ a 5,70×10⁻⁵ mol.L⁻¹) e sua equação da reta é descrita como $I = 3022,1 \times [\text{clorpirifós}] + 3333,4$; onde I é a intensidade da emissão de fluorescência e $[\text{clorpirifós}]$ é a concentração de clorpirifós dada em mg.L⁻¹. Existe a possibilidade que a faixa linear real seja maior, devido a limitação do fluorímetro utilizado não foi possível confirmar ou descartar tal possibilidade.

Figura 20 - Espectro de fluorescência dos carbon dots sintetizados após adição de clorpirifós em diferentes concentrações (4 a 20 mg.L⁻¹). Inserção: curva analítica entre clorpirifós de 4 a 20 mg.L⁻¹ e intensidade de fluorescência.



Fonte: Autoria própria, 2022.

O coeficiente de determinação encontrado foi de 0,9904, indicando uma boa linearidade dos valores obtidos para o modelo. Os valores encontrados para o limite de detecção e limite de quantificação foram $5,59 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹ e $1,69 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ respectivamente.

5.1.8 Rendimento Quântico dos *carbon dots* sintetizados

Usando o sulfato de quinina como referência, e a partir da equação (1), o rendimento quântico foi determinado em 1,2%, considerando 0,54 como a eficiência de fluorescência quântica do sulfato de quinina, em H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹.

5.1.9 Comparação com outros métodos

O método proposto apresenta menores limite de detecção e desvio padrão relativo quando comparados com diversos métodos baseados em carbon dots fluorescentes e também sensores de polímeros molecularmente impressos (MIP's em inglês), como demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre os resultados obtidos pelo método proposto e outros métodos usados para determinação de clorpirifós.

	LOD	Faixa linear (mg.L ⁻¹)	Matriz	RSD	Referência
1	$2,9 \times 10^{-8}$ μM	$6,3 \times 10^{-7}$ - $1,9 \times 10^{-5}$ μM	Água	?	[(MANDAL et al., 2019)]
2	$7,60 \times 10^{-10}$ M	$1,00 \times 10^{-9}$ - $1,00 \times 10^{-5}$ M	Fruta	?	[(YAO et al., 2013)]
3	$1,28 \times 10^{-8}$ M	$5,70 \times 10^{-8}$ - $8,56 \times 10^{-7}$ M	Água	1,2 %	[(UYGUN; DILGIN, 2013)]
4	$1,00 \times 10^{-13}$ M	$1,00 \times 10^{-13}$ - $1,00 \times 10^{-3}$ M	Água	0,7 %	[(CAPOFERRI et al., 2018)]
5	$8,56 \times 10^{-9}$ M	$2,85 \times 10^{-11}$ - $2,85 \times 10^{-9}$ M	Água	5,6 %	[(LIN et al., 2018)]
6	$5,59 \times 10^{-9}$ M	$1,14 \times 10^{-5}$ - $5,70 \times 10^{-5}$ M	Água	0,45 %	Este trabalho

Fonte: Autoria própria, 2022.

O limite de detecção obtido está próximo, e em alguns casos até menor, em comparação aos outros estudos e métodos encontrados para determinação de clorpirifós. Por outro lado, a faixa linear obtida nesse trabalho é consideravelmente mais curta e de valores maiores, em grande parte devido às limitações do fluorímetro disponível.

5.1.10 Análise de amostras reais

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos em relação a aplicabilidade do método proposto de determinação de clorpirifós em amostras de água coletadas em lagoa e torneira, e de água mineral e filtrada. A média de recuperação foi de 98.2 %, indicando a precisão do método.

Tabela 5 - Determinação do agroquímico clorpirifós por carbon dots fluorescentes, sintetizados a partir de resíduo de bagaço de malte, em diferentes amostras de água.

Amostra	Adicionado (mg.L ⁻¹)	Encontrado (mg.L ⁻¹)	Recuperação (%)
Água da lagoa	8.0	9.7	121.1
	14.0	14.7	105.2
	20.0	19.7	93.4
Água de torneira	8.0	6.2	78.1
	14.0	16.1	114.8
	20.0	18.5	92.5
Água filtrada	8.0	6.0	74.8
	14.0	13.2	94.6
	20.0	19.3	96.6
Água mineral	8.0	8.5	105.7
	14.0	15.3	109.3
	20.0	18.4	92.1

Fonte: Autoria própria, 2022.

Uma maior variação nos valores obtidos de recuperação foi observada nas amostras de água da lagoa e de água de torneira, indicando a possível presença de algum interferente nas mesmas. Para as outras amostras, água filtrada e água mineral, a recuperação está mais de acordo com a recuperação média obtida.

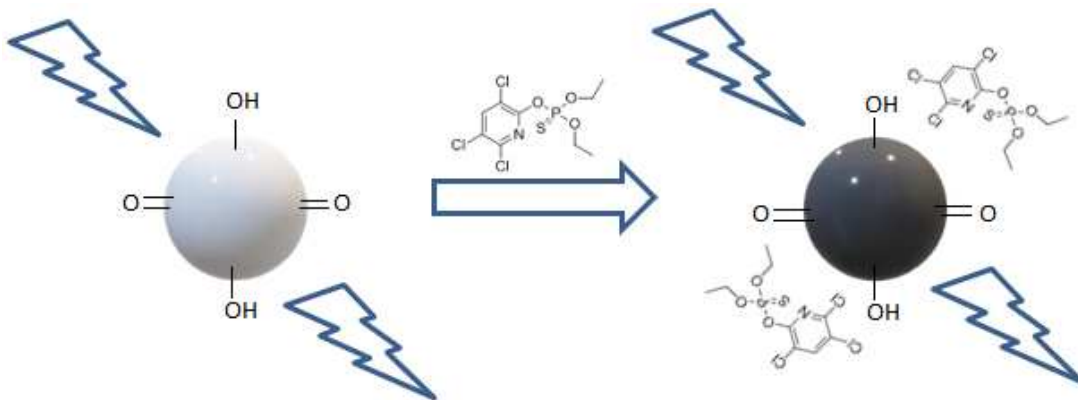
6 CONCLUSÃO

A síntese dos carbon dots a partir de bagaço de malte proveniente do processo produtivo da cerveja resultou na formação de nanopartículas fluorescentes, confirmadas pelas análises de emissão. O tamanho de tais partículas não podem ser confirmado pela técnica de DLS, por possíveis interferências de particulados maiores, e uma análise adicional pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) não foi possível por indisponibilidade de uso do equipamento por problemas mecânicos. Além de um rendimento quântico de 1,2%, também foram determinados os comprimentos de onda máximo para excitação e emissão em 460 e 530 nm, respectivamente.

A limitação do fluorímetro disponível para determinação da curva analítica e uma maior faixa linear foi determinante nos resultados obtidos. Maior tempo de pesquisa para aplicação de outros recursos agregariam resultados mais profundos e completos, inclusive para um melhor e maior entendimento sobre a interação entre tais carbon dots desenvolvidos a partir de bagaço de malte, ou até mesmo expandir a pesquisa para outros interesses relacionados.

A facilidade de obtenção do bagaço de malte úmido que é descartado após produção de cervejas, facilidade para secagem, podendo ser até mesmo natural e sem custos, a necessidade de um pequeno volume do material seco para se produzir os carbon dots desejados e a simplicidade na síntese dos mesmos são pontos fortemente positivos e amigáveis ao meio ambiente dada sua baixa toxicidade. A diversidade molecular do bagaço de malte amplia as formas com que ele possa ser explorado em conjunto com outros analitos ou em outros modos de síntese de nanopartículas de carbono.

Figura 21 Proposta de provável mecanismo de acréscimo luminescente dos carbon dots por clorpirifós



Fonte: Autoria própria (2022)

REFERÊNCIAS

- AYDIN URUCU, O. *et al.* Selective molecularly imprinted polymer for the analysis of chlorpyrifos in water samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 87, p. 145–151, 2020.
- BOTTÉ, E. S. *et al.* Effects of chlorpyrifos on cholinesterase activity and stress markers in the tropical reef fish *Acanthochromis polyacanthus*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 65, n. 4–9, p. 384–393, 2012.
- BRASIL. **Lei nº 7.802, sobre agrotóxicos** Brasil, 1989. Disponível em: <http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra?codteor=841507&iliname=LegislacaoCitada+->
- BRASIL. Presidência da República. p. 1–19, 2010.
- BRASIL. Portaria MS Nº 2914/2011. **Diário Oficial da União**, p. 1–16, 2011.
- BRASIL. Clorpirifós nortox ec. . 2019 a.
- BRASIL. Diário oficial da união. p. 2–5, 2019b.
- BRIGGS, D. *et al.* **Editors**. [s.l: s.n.].
- BRITO, N. M. *et al.* Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.
- CAO, L. *et al.* Carbon dots for multiphoton bioimaging. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 37, p. 11318–11319, 2007.
- CAPOFERRI, D. *et al.* Electrochromic Molecular Imprinting Sensor for Visual and Smartphone-Based Detections. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 9, p. 5850–5856, 2018.
- CARVALHO BALLOTIN, F. *et al.* Amphiphilic acid carbon catalysts produced by bio-oil sulfonation for solvent-free glycerol ketalization. **Fuel**, v. 274, n. April, p. 117799, 2020.

CAZARINE, T. **Brasil é o terceiro país que mais consome cerveja no mundo , revela pesquisa Credit Suisse prevê prejuízo de US \$ milh õ es no ° trimestre.** Disponível em: <<https://www.opovo.com.br/vidaearte/2021/05/07/brasil-e-o-terceiro-pais-que-mais-consome-cerveja-no-mundo--revela-pesquisa.html>>. Acesso em: 24 dez. 2021.

CENTNER, T. J. Cancelling pesticide registrations and revoking tolerances: The case of chlorpyrifos. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 57, n. October 2017, p. 53–61, 2018.

CHANDRA, S. *et al.* Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles. **Nanoscale**, v. 3, n. 4, p. 1533–1540, 2011.

CHOI, Y. *et al.* Carbon Dots: Bottom-Up Syntheses, Properties, and Light-Harvesting Applications. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 13, n. 6, p. 586–598, 2018.

CHU, H. W. *et al.* Carbon quantum dots for the detection of antibiotics and pesticides. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 28, n. 4, p. 539–557, 2020.

COMPANY, K. **Kirin Beer University Report Global Beer Production by Country in 2017 Asia leading global beer production for 9 consecutive years (Table 1) Global Beer Production by Region in 2017 Beer Production by Region , Growth from Previous Year , and Global Mark.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2018/0809_01.html>.

CONAMA N° 357. Resolução CONAMA N° 357, De 17 De Março De 2005* (Retificada). **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, n. 204, p. 36, 2005.

DE SILVA, P. M. C. S.; SAMAYAWARDHENA, L. A. Effects of chlorpyrifos on reproductive performances of guppy (*Poecilia reticulata*). **Chemosphere**, v. 58, n. 9, p. 1293–1299, 2005.

DING, C.; ZHU, A.; TIAN, Y. 20.Functional Surface Engineering of C-Dots.pdf. v. 47, n. 1, 2014.

DONG, Y. *et al.* Polyamine-functionalized carbon quantum dots as fluorescent probes for selective and sensitive detection of copper ions. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 14, p. 6220–6224, 2012.

DU, F. *et al.* Economical and green synthesis of bagasse-derived fluorescent carbon dots for biomedical applications. **Nanotechnology**, v. 25, n. 31, 2014.

FAN, Y. Z. *et al.* A facile synthesis of water-soluble carbon dots as a label-free fluorescent probe for rapid, selective and sensitive detection of picric acid. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 240, p. 949–955, 2017.

FERRAZ, A. I. *et al.* Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 5, p. 1591–1602, 2015.

FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. Water, wastewater and waste management in brewing industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 5, p. 463–471, 2006.

FOGEL, R. W. **The Escape from Hunger and Premature Death, 1700–2100: Europe, America, and the Third World**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

FONTANA, K. B. *et al.* Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329–336, 2016.

GOMES CORDEIRO, L.; EL-AOUAR, Â. A.; PEREIRA GUSMÃO, R. Characterization of the Bagasse Coming From Malt Beer. p. 20–22, 2013.

GONÇALVES, H. *et al.* Hg(II) sensing based on functionalized carbon dots obtained by direct laser ablation. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 145, n. 2, p. 702–707, 2010.

GUPTA, S.; JAISWAL, A. K.; ABU-GHANNAM, N. Optimization of fermentation conditions for the utilization of brewing waste to develop a nutraceutical rich liquid product. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 272–282, 2013.

HE, W. *et al.* Fluorescence enhancement of carbon dots by graphene for highly sensitive detection of tetracycline hydrochloride. **RSC Advances**, v. 8, n. 46, p. 26212–26217, 2018.

HEDGE, Z. **Food Riots In Sri Lanka Turn Deadly As Protesters Beat Up Police , Burn Down Politicians ' Houses**. Disponível em: <<https://www.zerohedge.com/markets/food-riots-sri-lanka-turn-deadly-protesters-beat-police-burn-down-politicians-houses>>. Acesso em: 13 maio. 2022a.

HEDGE, Z. **Crisis-Hit Sri Lanka Defaults On Debt As It Runs Out Of Fuel**. Disponível em: <<https://www.zerohedge.com/markets/crisis-hit-sri-lanka-default-debt-country-runs-out-fuel>>. Acesso em: 18 maio. 2022b.

KAFLE, G. K.; KIM, S. H. Effects of chemical compositions and ensiling on the biogas productivity and degradation rates of agricultural and food processing by-products. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 553–561, 2013.

KARAM, D.; RIOS, J. N. F.; FERNANDES, R. C. Agrotóxicos. 2014.

KAUR, V. I.; SAXENA, P. K. Incorporation of brewery waste in supplementary feed and its impact on growth in some carps. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 1, p. 101–104, 2004.

KE, J. *et al.* Upconversion carbon quantum dots as visible light responsive component for efficient enhancement of photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 496, p. 425–433, 2017.

KOZÁK, O. *et al.* Surfactant-derived amphiphilic carbon dots with tunable photoluminescence. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 47, p. 24991–24996, 2013.

LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, n. 3000204163, p. 1–954, 2006.

LAPORTA, T. **Brasil é o 10o. maior mercado de vodca , a bebida ' anfitriã ' da Copa.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/noticia/brasil-e-o-10-maior-mercado-de-vodca-a-bebida-anfitriã-da-copa.ghtml>>. Acesso em: 24 dez. 2021.

LI, H. *et al.* Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. **Angewandte Chemie**, v. 122, n. 26, p. 4532–4536, 2010.

LI, L. *et al.* Simultaneous stripping determination of cadmium and lead ions based on the N-doped carbon quantum dots-graphene oxide hybrid. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 1762–1770, 2018.

LIAO, W. *et al.* MnO₂-loaded microorganism-derived carbon for U(VI) adsorption from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 4, p. 3697–3705, 2019.

LIN, B. *et al.* Modification-free carbon dots as turn-on fluorescence probe for detection of organophosphorus pesticides. **Food Chemistry**, v. 245, p. 1176–1182, 2018.

LIU, J.; LI, R.; YANG, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. **ACS Central Science**, v. 6, n. 12, p. 2179–2195, 2020.

LU, J. *et al.* One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids¹. Lu J, Yang J, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. **ACS Nano**. 200. **ACS nano**, v. 3, n. 8, p. 2367–2375, 2009.

MAHMOOD, A. S. N. *et al.* The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 328–342, 2013.

MANDAL, P. *et al.* Fluorescence turn-on and turn-off sensing of pesticides by carbon dot-based sensor. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 30, p. 12137–12151, 2019.

MOREIRA, J. C. *et al.* Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do mato Grosso. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1557–1568, 2012.

MOREIRA, V. A. *et al.* Eco-friendly synthesis of cuprizone-functionalized luminescent carbon dots and application as a sensor for the determination of copper(II) in wastewater. **Analytical Methods**, v. 10, n. 37, p. 4570–4578, 2018.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p. 1–14, 2006.

NADOLNY, B. *et al.* Use of brewing industry waste to produce carbon-based adsorbents: Paracetamol adsorption study. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 55, n. 8, p. 947–956, 2020.

NORDHAUS, T. **Sri Lanka's Organic Farming Experiment Went Catastrophically Wrong**. Disponível em: <<https://foreignpolicy.com/2022/03/05/sri-lanka-organic-farming-crisis/>>. Acesso em: 18 mar. 2022.

OLIVEIRA, D. *et al.* VANTAGENS E DESVANTAGENS DA APLICAÇÃO DE AGROQUÍMICOS VIA AÉREA E TERRESTRE. n. October 2019, p. 530–543, 2017.

ORUÇ, E. Ö. Oxidative stress, steroid hormone concentrations and acetylcholinesterase activity in *Oreochromis niloticus* exposed to chlorpyrifos. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 96, n. 3, p. 160–166, 2010.

OTIENO, P. O. *et al.* Comparative evaluation of ELISA kit and HPLC DAD for the determination of chlorpyrifos ethyl residues in water and sediments. **Talanta**, v. 117, p. 250–257, 2013.

PAN, J. *et al.* Fabrication of carbon quantum dots modified granular SnO₂ nanotubes for visible light photocatalysis. **Materials Letters**, v. 170, p. 187–191, 2016.

PEREIRA, A. L.; PARRON, L. M.; JÚNIOR, T. R. A. Qualidade de água do Aquífero Furnas em Ponta Grossa, PR. p. 88–89, 2015.

PEREIRA, C. Combustível derivado de resíduos no contexto brasileiro: desafios e tendências. p. 1–33, 2019.

PIPER, K. **Human history , in one chart**.

POSSAVATZ, J. *et al.* Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

PRIEST, F.; STEWART, G. **Handbook of Brewing**. [s.l: s.n.]. v. 4

REINOLD, M. R. Manual prático de cervejaria. **Aden Editora e Comunicacoes**, v. 1, p. 1–149, 1997.

RIPOLI, M. **REVOLUÇÃO AGRÍCOLA – HISTÓRIA**.

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.

ROG, D. *et al.* Agrotóxicos: vantagens e desvantagens. 2022.

ROSEN, J. D. A Review of the nutrition claims made by proponents of organic food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 3, p. 270–277, 2010.

ROSER, M.; RITCHIE, H. **Food Supply All our charts on Food Supply Caloric (Energy) Supply**.

ROSER, M.; RITCHIE, H. **Hunger and Undernourishment - Our World in Data**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/hunger-and-overnourishment>>. Acesso em: 24 jan. 2022.

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

SAHU, S. *et al.* Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: Application as excellent bio-imaging agents. **Chemical Communications**, v. 48, n. 70, p. 8835–8837, 2012.

SKOOG, A. .; HOLLER, J. . Principios de análise instrumental. **Porto Alegre:Bookman**, v. 5, p. 835, 2001.

SOOKSIN, S. *et al.* A highly selective fluorescent enhancement sensor for Al³⁺ based nitrogen-doped carbon dots catalyzed by Fe³⁺. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 262, p. 720–732, 2018.

SOTOMAYOR, M. D. P. T. *et al.* Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1755–1774, 2008.

STEINMACHER, N. C. *et al.* Bioconversion of brewer's spent grains by reactive extrusion and their application in bread-making. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 2, p. 542–547, 2012.

TABIBI, A.; JAFARI, M. T. High efficient solid-phase microextraction based on a covalent organic framework for determination of trifluralin and chlorpyrifos in water and food samples by GC-CD-IMS. **Food Chemistry**, v. 373, n. PB, p. 131527, 2022.

TAFRESHI, F. A. *et al.* Ultrasensitive fluorescent detection of pesticides in real sample by using green carbon dots. **PLoS ONE**, v. 15, n. 3, p. 1–17, 2020.

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.

UYGUN, Z. O.; DILGIN, Y. A novel impedimetric sensor based on molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode for trace level determination of chlorpyrifos. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 188, p. 78–84, 2013.

VANREPPELEN, K. *et al.* Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. **Waste Management and Research**, v. 32, n. 7, p. 634–645, 2014.

VARISCO, M. *et al.* Synthesis of hydrophilic and hydrophobic carbon quantum dots from waste of wine fermentation. **Royal Society Open Science**, v. 4, n. 12, 2017.

VIEIRA, M. C. R. *et al.* Novel Hg (II) selective fluorescent green sensor based on carbon dots synthesized from starch and functionalized with methimazole. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 213, p. 112043, 2021.

VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 4, p. 5–9, 2018.

WANG, B. B. *et al.* Single-step synthesis of highly photoluminescent carbon dots for rapid detection of Hg²⁺ with excellent sensitivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 551, p. 101–110, 2019.

WANG, C.; XU, Z.; ZHANG, C. Polyethyleneimine-Functionalized Fluorescent Carbon Dots: Water Stability, pH Sensing, and Cellular Imaging. **ChemNanoMat**, v. 1, n. 2, p. 122–127, 2015.

WAUCHOPE, R. D.; JOHNSON, W. C.; SUMNER, H. R. Foliar and soil deposition of pesticide sprays in peanuts and their washoff and runoff under simulated worst-case rainfall conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 23, p. 7056–7063, 2004.

WU, Y. *et al.* Biosorption of Basic Violet 5BN and Basic Green by waste brewery's yeast from single and multicomponent systems. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 510–521, 2012.

XU-CHENG, F. *et al.* Facile synthesis of bagasse waste derived carbon dots for trace mercury detection. **Materials Research Express**, v. 5, n. 6, 2018.

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.

YAO, G. H. *et al.* Surface plasmon resonance sensor based on magnetic molecularly imprinted polymers amplification for pesticide recognition. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 24, p. 11944–11951, 2013.

ZAHRAN, M. *et al.* Abiotic sensor for electrochemical determination of chlorpyrifos in natural water based on the inhibition of silver nanoparticles oxidation. **Microchemical Journal**, v. 165, n. March, p. 106173, 2021.

ZHAO, Q. L. *et al.* Facile preparation of low cytotoxicity fluorescent carbon nanocrystals by electrooxidation of graphite. **Chemical Communications**, n. 41, p. 5116–5118, 2008.

