CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
CEFET MG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E PROCESSOS

Brenda Palhares dos Reis Vieira

OBTENÇÃO DE PONTOS DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ALARANJADO DE METILA

Belo Horizonte

2024

Brenda Palhares dos Reis Vieira

OBTENÇÃO DE PONTOS DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ALARANJADO DE METILA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos do CEFET-MG, na linha de Pesquisa em Sustentabilidade de Processos e Controle Ambiental, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientadora: Profª Drª Flávia Regina de Amorim
Coorientadora: Profª Drª Raquel Vieira Mambrini
Coorientadora: Profª Drª Renata Pereira Lopes Moreira

Belo Horizonte
2024

Vieira, Brenda Palhares dos Reis.
V658o Obtenção de pontos de carbono a partir de resíduo de bagaço de cana-de-açúcar via carbonização hidrotérmica para remoção fotocatalítica de alaranjado de metila / Brenda Palhares dos Reis Vieira. – 2024.

99 f.: il.

Orientadora: Flávia Regina de Amorim.

Coorientadora: Raquel Vieira Mambrini.

Coorientadora: Renata Pereira Lopes Moreira.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2024.

Bibliografia.

1. Pontos quânticos de carbono. 2. Bagaço de cana. 3. Compostos azo. 4. Planejamento experimental. 5. Fotocatálise. I. Amorim, Flávia Regina de. II. Mambrini, Raquel Vieira. III. Moreira, Renata Pereira Lopes. IV. Título.

CDD: 553.23

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG

Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

BRENDA PALHARES DOS REIS VIEIRA

OBTENÇÃO DE PONTOS DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR VIA CARBONI-ZAÇÃO HIDROTÉRMICA PARA REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ALARANJADO DE METILA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 04 de abril de 2024.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Flávia Regina de Amorim

Renata Pereira Lopes Moreira

Raquel Vieira Mambrini

Ângela de Mello Ferreira

Cleverson Fernando Garcia

Eudes Lorençon

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao mim, por querer buscar conhecimento e ter persistência, empenho e resiliência para concluir minha pesquisa.

Para a minha mãe, que sempre foi minha inspiração. Me apoiou nos estudos e em alcançar meus objetivos.

Ao meu querido cônjuge, Ademir, por todo carinho, atenção, apoio e paciência ao longo dessa jornada, e desejar estar todos os outros dias ao meu lado.

À minha querida orientadora, Flávia, por me aceitar e me acompanhar nessa jornada, com muito carinho, simpatia e calma. Por me dar a oportunidade de aprender coisas novas, a planejar melhor e ter ótimas lembranças. Apoiando e auxiliando nos experimentos.

Às minhas queridas coorientadoras, Renata e Raquel, por compartilharem seus laboratórios, tempo e conhecimento comigo. Sempre me apoiaram e ajudaram.

Aos meus colegas de turma e de pesquisa, que sempre compartilharam esta jornada, fornecendo apoio, ajuda e conhecimento.

Aos funcionários da manutenção do campus Gameleira, que disponibilizaram seu tempo e afeto.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, pela oportunidade de realização do mestrado.

À CAPES, à CNPq e à Fapemig pelo financiamento do projeto

Aos pesquisadores dos grupos de pesquisa, GCPT (CEFET-MG) e LANAQUA (UFV), por disponibilizar seus laboratórios e equipamentos.

Aos colaboradores dos Departamentos de Química (LABC), de Engenharia de Materiais (LABCM) e de Engenharia de Transportes (LAB MIS) do CEFET-MG e aos laboratórios parceiros da UFV, por disponibilizar seus laboratórios para realização das caracterizações dos materiais.

Aos Professores, mestrandos, doutorandos e funcionários da TI do CEFET-MG campus Gameleira e da UFV, pelo auxílio durante a pesquisa.

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

RESUMO

O bagaço de cana-de-açúcar é o principal resíduo da indústria sucroalcooleira (Brasil), com alto volume de produção, baixo custo e fonte de carbono, e que vem sendo queimado como combustível primário nas usinas de produção de etanol e açúcar. A conversão dessa biomassa em produtos de alto valor agregado tornou-se muito promissora, como por exemplo, a síntese de pontos de carbono (CDs, do inglês *Carbon Dots*). Os CDs são nanopartículas de dimensão 0D, que possuem propriedades distintas, como condutividade, grande área superficial, biocompatibilidade, baixa toxidez, fluorescência e fotoestabilidade. Logo, o presente trabalho realizou a síntese verde de pontos de carbono a partir do bagaço de cana-de-açúcar via carbonização hidrotermal (HTC), que por sua vez foram aplicadas como fotocatalisador na degradação de um poluente, o alaranjado de metila (MO). Este representante da classe dos azo-corantes é um contaminante proveniente da indústria têxtil, couro e papel, que apresenta grande estabilidade e resistência aos tratamentos convencionais. Com o auxílio do planejamento experimental (DOE), avaliou-se as influências das variáveis sobre a resposta e a otimização multivariada da síntese. Inicialmente, realizou-se dois planejamentos fatoriais fracionários (FFD) 2^{3-1}, para a triagem das variáveis, tempo, temperatura e os agentes de ativação ((A) ácido fosfórico e (B) hidróxido de amônio), tendo como resposta a potencialidade dos CDs na fotodegradação do MO. O FFD 2^{3-1}: parte A e B indicaram que a temperatura (120 °C) e o agente de ativação (água) foram relevantes (a = 95%), nesta ordem. A partir disso, empregou-se a metodologia de superfície de resposta (RSM) para a obtenção das condições ótimas de síntese, no qual executou-se a modelagem do sistema por meio de um planejamento composto central (CCD) de dois fatores. Com base nos resultados da RSM produziu-se CDs segundo os parâmetros ótimos, que foram: (A) 2 h a 200 °C e (B) 24 h a 110 °C, em água. No geral, as suspensões contendo CDs resultantes do trabalho apresentaram fluorescência de coloração azul, valores de pH entre 1,76 e 8,93, condutividade elétrica entre (480-5.580) mS cm^{-1}, uma banda em λ = 280 nm, rendimento quântico em torno de 1,35 % e cargas superficiais negativas, em sua maioria, além de percentuais de fotodegradação do MO na faixa de (14-94) %, em 3 h. Os CDs das sínteses A e B revelaram percentuais de fotodegradação de 91±3% e 91±14% em 3 h e com controle de temperatura, respectivamente. O estudo cinético revelou que os valores da constante cinética da síntese A e B igual a 1 x 10^{-2} min^{-1} e 3 x 10^{-2} min^{-1}, respectivamente. As suspensões contendo CDs da síntese A e B apresentam padrões de XRD de uma fase amorfa, bandas características no FTIR e viabilidade na reprodução do material. O processo utilizou as premissas da química verde referentes à síntese de produtos menos perigosos e uso de fontes renováveis como matéria-prima. Assim, foi possível realizar a otimização multivariada da síntese de CDs a partir de BCA via HTC para a fotocatálise do MO e potencial para aplicação em outros contaminantes.

Palavras-chaves: *Carbon dots*, bagaço de cana-de-açúcar, azo-corantes, planejamento experimental, fotocatálise

Obtaining Carbon Dots from Sugarcane Bagasse Residue via Hydrothermal Carbonization for Photocatalytic Removal of Methyl Orange

ABSTRACT

Sugarcane bagasse is the main residue of the sugar and alcohol industry in Brazil, characterized by high production volume, low cost, and being a carbon source, and it has been burned as the primary fuel in ethanol and sugar production plants. The conversion of this biomass into high-value-added products has become very promising, such as the synthesis of carbon dots (CDs). CDs are 0D dimension nanoparticles that possess distinct properties like conductivity, large surface area, biocompatibility, low toxicity, fluorescence, and photostability. Therefore, this work carried out the green synthesis of carbon dots from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization (HTC), which were then applied as a photocatalyst in the degradation of a pollutant, methyl orange (MO). This representative of the azo dye class, is a contaminant from the textile, leather, and paper industries, known for its great stability and resistance to conventional treatments. With the aid of design of experiments (DOE), the influences of variables on the response and the multivariate optimization of the synthesis were evaluated. Initially, two fractional factorial designs (FFD) 2^{3-1} were conducted to screen the variables: time, temperature, and activation agents ((A) phosphoric acid and (B) ammonium hydroxide), with the response being the potential of CDs in MO photodegradation. The FFD 2^{3-1} parts A and B indicated that temperature (120 °C) and the activation agent (water) were significant (α = 95%), in this order. Based on this, response surface methodology (RSM) was employed to obtain the optimal synthesis conditions, modeling the system through a central composite design (CCD) of two factors. Based on the RSM results, CDs were produced according to the optimal parameters, which were: (A) 2 hours at 200 °C and (B) 24 hours at 110 °C, in water. Overall, the suspensions containing CDs from this work exhibited blue fluorescence, pH values ranging from 1,76 to 8,93, electrical conductivity between 480-5.580 mS cm^{-1}, a band at λ = 280 nm, quantum yield around 1,35%, and predominantly negative surface charges, with MO photodegradation percentages ranging from 14-94% in 3 hours. CDs from syntheses A and B showed photodegradation percentages of 91±3% and 91±14% in 3 hours and with temperature control, respectively. Kinetic studies revealed that the kinetic constant values for syntheses A and B were 1 x 10^{-2} min^{-1} and 3 x 10^{-2} min^{-1}, respectively. Suspensions containing CDs from syntheses A and B displayed XRD patterns of an amorphous phase, characteristic FTIR bands, and feasibility in material reproduction. The process utilized green chemistry principles related to the synthesis of less hazardous products and the use of renewable sources as raw materials. Thus, it was possible to perform the multivariate optimization of the synthesis of CDs from sugarcane bagasse via HTC for MO photocatalysis and potential application in other contaminants.

Keywords: Carbon dots, sugarcane bagasse, azo dyes, design of experiments, photocatalysis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

2 OBJETIVOS 20

2.1 Objetivos específicos 20

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 21

3.1 Pontos de carbono 21
3.2 Bagaço de cana-de-açúcar 27
3.3 Fotocatálise 31
3.4 Otimização multivariada com planejamento de experimentos 35

4 MATERIAIS E MÉTODOS 38

4.1 Reagentes 38
4.2 Preparo de amostra 38
4.3 Otimização multivariada com planejamento experimental 38
4.3.1 Planejamento experimental: triagem de experimentos 39
4.3.2 Planejamento experimental: influência dos fatores sobre a resposta s 40
4.4 Síntese dos CD's derivados de bagaço de cana-de-açúcar 41
4.5 Ensaio para fotodegradação do alaranjado de metila 42
4.5.1 Estudo cinético 44
4.6 Caracterizações 45
4.6.1 Análises físico-químicas 45
4.6.2 Análise termogravimétrica (TGA) 45
4.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 45
4.6.4 Espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis) 45
4.6.5 Fluorescência e Espectroscopia de fluorescência (FS) 46
4.6.6 Difração de raios X (XDR) 47

5 RESULTADOS 48

5.1 Síntese de CDs 48
5.2 Planejamento fatorial fracionário 49

5.2.1 Fotodegradação do alaranjado de metila 49
5.2.2 Caracterizações 50
5.2.3 Tratamento estatístico 60
5.3 Planejamento composto central 62
5.3.1 Fotodegradação 62
5.3.2 Caracterizações 63
5.3.3 Tratamento estatístico 70
5.4 Otimização multivariada 72
5.4.1 Fotodegradação do alaranjado de metila 73
5.4.2 Caracterizações 74
5.4.3 Estudo cinético 78
6 CONCLUSÃO 82
7 PERSPECTIVAS FUTURAS 84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 85
APÊNDICE 97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Desenvolvimento de um estudo empírico _____ 35
Tabela 2 – Valores dos níveis empregados na síntese de CDs a partir do bagaço de cana-de-açúcar via HTC para o FFD 2^{3-1} parte A e parte B _____ 39
Tabela 3 - Matriz de experimentos para o PFF 2^{3-1} Parte A para avaliação do agente ativador, o ácido fosfórico, na síntese de CDs (Valores codificados entre parênteses) 39
Tabela 4 - Matriz de experimentos para o PFF 2^{3-1} Parte B para a avaliação do agente amônia na síntese de CDs(Valores codificados entre parênteses) _____ 40
Tabela 5 – Valores dos níveis empregados na síntese e CDs a partir do bagaço de cana-de-açúcar via HTC para o PCC _____ 40
Tabela 6 - Matriz de experimentos para o PCC na síntese de CDs (Valores codificados entre parênteses) _____ 41
Tabela 7 - Resultados referentes a porcentagem de fotodegradação do alaranjado de metila pelo CDs do FFD 2^{3-1} parte A (Valores codificados entre parênteses) _____ 50
Tabela 8 - Resultados referentes a porcentagem de fotodegradação do alaranjado de metila pelo CDs do do FFD 2^{3-1} parte B (Valores codificados entre parênteses) _____ 50
Tabela 9 - Resultados referentes ao pH, potencial Zeta, condutividade e rendimento quântico referente as suspensões de CDs do FFD 2^{3-1}: parte A _____ 52
Tabela 10 - Resultados referentes ao pH, potencial Zeta, condutividade e rendimento quântico referente as suspensões de CDs do FFD 2^{3-1}: parte B _____ 52
Tabela 11– Resultados referente aos teores de umidade e cinza dos CDs dos FFD 2^{3-1}: parte A e parte B _____ 60
Tabela 12 - Resultados do percentual de fotodegradação do MO pelos CDs obtidos pelo CCD para dois fatores (Valores codificados entre parênteses) _____ 63
Tabela 13 - Resultados de pH, condutividade, dosagem de sólidos e o rendimento quântico dos CDs obtidos com o CCD para dois fatores _____ 65
Tabela 14 – Valores de umidade e cinzas do CDs do CCD com dois fatores (Valores codificados entre parênteses) _____ 68
Tabela 15 - Valores descodificados da região ótima de síntese de CDs de BCA _____ 72
Tabela 16 – Resultados referentes aos ensaios de fotodegradação do alaranjado de metila pelos CDs em condições otimizadas sem controle de temperatura. _____ 73

Tabela 17 – Resultados referentes aos ensaios de fotodegradação do alaranjado de metila pelos CDs em condições otimizadas em um período de 3 horas. _____ 73
Tabela 18 - Resultados referentes ao pH, condutividade e concentração das suspensões de CDs obtidos nas condições ótimas _____ 75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Resultados anuais referentes a publicação de artigos nas principais bases de dados: *American Chemistry Society* (ACS*), Molecular Diversity Preservation International (*MDPI*), Royal Society of Chemistry* (RSC), *Science*, SCOPUS *(Elsevier), Springer, Taylor & Francis, Web of Science e Wiley*, em mar/2024 com as palavras-chave "*Carbon dots*" e "*Hydrothermal carbonization*". 19
Figura 2 - Morfologia das quatro categorias de pontos de carbono 21
Figura 3 - Estruturas dos pontos de carbono em folhas sobrepostas (à esquerda) e núcleo-casca (à direita) 22
Figura 4 - Ilustração esquemática da sintonização fotoluminescência de CDs com diferentes graus de oxidação. 23
Figura 5 - Esquema de síntese pelas metodologias "*top-down*" de "*bottom-up*" com seus percursores e equipamentos 25
Figura 6 - Representação da cana-de-açúcar (à esquerda) e a amostra de bagaço de cana-de-açúcar (à direita) 28
Figura 7 - Representação esquemática de processamento de cana-de-açúcar em uma indústria 29
Figura 8 – Estrutura química do corante azo, alaranjado de metila 31
Figura 9 - Processo fotocatalítico empregando pontos de carbono como semicondutor para reações químicas 33
Figura 10 - Representação de um planejamento composto central para dois fatores codificado. Sendo: o (•) a parte fatorial, o (■) a parte axial e o (⊙) o ponto central. 36
Figura 11 – Esquema do planejamento experimental executado 38
Figura 12 - Esquema geral de síntese dos CD's a partir de BCA via HTC *one-pot* 42
Figura 13 – Câmara de fotodegradação e o sistema de refrigeração com temperatura controlada acoplado ao béquer de 250 mL (à direita), utilizados no trabalho. 44
Figura 14 - Esquema da diluição seriada realizada para a leitura da espectroscopia de fluorescência das suspensões de *carbon dots* e fluoresceína sódica 46
Figura 15 - Imagens de (a) biocarvão, (b) suspensão de CDs no reator de Teflon® e (c) suspensão de CDs após o processo de filtração em um tubo (ensaio 3B (4 h; 200 °C; H_2O)) 48

Figura 16 - Curva analítica do corante, alaranjado de metila, obtida pela leitura de absorbância em 465 nm e espectro de UV-Vis referente ao ensaio 3B (4 h; 200 °C; H_2O) com luz e sem luz, em um intervalo de 2,5 h e a solução de MO 8 mg mL^{-1}. 49
Figura 17 - Imagens das suspensões de CDs dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O), 3A (4 h; 200 °C; H_2O), 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) e dos ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) excitadas com luz ultravioleta (λ=365 nm) 51
Figura 18 - Espectros de fluorescência para as suspensões coloidais contendo CDs referentes a diluição 11, provindas dos FFD 2^{3-1}: parte A e B. 54
Figura 19 - Espectros na região do UV-Vis dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O), 3A (4 h; 200 °C; H_2O), 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) do FFD 2^{3-1} : parte A e os ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) do FFD 2^{3-1}: parte B 55
Figura 20 - Espectros na região do infravermelho do FFD 2^{3-1}: parte A (à esquerda) e parte B (direita), com bandas indicadas. 56
Figura 21 - Espectro na região do infravermelho dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O), 3A (4 h; 200 °C; H_2O) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) do FFD 2^{3-1} parte A, dos ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) do FFD 2^{3-1} parte B e do percursor, o BCA. 57
Figura 22 - Curvas termogravimétricas dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O), 3A (4 h; 200 °C; H_2O) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) do FFD 2^{3-1} parte A, dos ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) do FFD 2^{3-1}: parte B e do percursor, o BCA, em atmosfera de N_2. 58
Figura 23 – Derivada das curvas termogravimétricas do material proveniente dos ensaios do FFD 2^{3-1} parte A e dos ensaios do FFD 2^{3-1} parte B, em atmosfera de N_2. 59
Figura 24 - Gráfico de Pareto referente ao FFD 2^{3-1} parte A 61
Figura 25 - Gráfico de Pareto obtido com o FFD 2^{3-1} parte B 61
Figura 26 – Imagens das suspensões contendo CDs dos ensaios 1.2 (7,0 h, 130 °C), 2.2 (7,0 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,1 h, 155 °C), 6.2 (23,9 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120°C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C), 11.2 (14 h, 155 °C) e água sob luz ultravioleta (λ=365 nm) 64

Figura 27 - Espectros de fluorescência das suspensões contendo CDs (diluição 11) provindas dos ensaios 1.2 (7 h, 130 °C), 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,1 h, 155 °C), 6.2 (23,9 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120°C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C), 11.2 (14 h, 155 °C) 66
Figura 28 – Curva termogravimétrica dos CDs presente nas suspensões dos ensaios 1.2 (7 h, 130 °C), 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,1 h, 155 °C), 6.2 (23,9 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120 °C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C), 11.2 (14 h, 155 °C) em atmosfera de N_2. 67
Figura 29 - Espectros na região do UV-Vis dos ensaios 1.2 (7 h, 130 °C), 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,10 h, 155 °C), 6.2 (23,90 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120 °C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C) e 11.2 (14 h, 155 °C). 69
Figura 30 - Espectros na região do infravermelho dos ensaios 1.2 (7 h, 130 °C), 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,10 h, 155 °C), 6.2 (23,90 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 119,64 °C), 8.2 (14 h, 190,36 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C), 11.2 (14 h, 155 °C). 69
Figura 31 – Gráfico de Pareto referente aos resultados do CCD 70
Figura 32 - Curvas de contorno referente ao CCD descrito na Tabela 15 71
Figura 33 – Superfície de resposta referente ao CCD 72
Figura 34 - Suspensões de CDs obtidos nas condições ótimas da síntese A (2 h, 200 °C), síntese B (24 h, 110 °C), síntese A_P (2 h, 200 °C, purificada por diálise) e síntese B_P (24 h, 110 °C purificada por diálise) excitada com luz ultravioleta (λ=365 nm) 74
Figura 35 - Espectros de fluorescência das suspensões coloidais contendo CDs e suas diluições da síntese A (à esquerda) e da síntese B (à direita). 75
Figura 36 - Espectro na região do UV-Vis das suspensões de CDs referentes a síntese A (15 μL) e síntese B (15 μL). 76
Figura 37 - Espectro na região do infravermelho do sólido presente nas suspensões de CDs obtidos nas condições ótimas da síntese A e síntese B. 77
Figura 38 - Curva termogravimétrica dos CDs presentes nas suspensões de CDs da síntese A, síntese B e o BCA, em atmosfera de N_2. 77
Figura 39 –Difratograma de raio-X das suspensões coloidais dos CDs da síntese A e síntese B 78

Figura 40 – Espectros na região do UV-Vis referente ao estudo cinético dos CDs obtidos nas condições ótimas da síntese A com controle de temperatura _____ 79
Figura 41 - Espectros na região do UV-Vis referente ao estudo cinético dos CDs obtidos nas condições ótimas da síntese B, com controle de temperatura _____ 80
Figura 42 - Imagens do (a) BCA úmido, (b) do BCA seco e (c) BCA triturado e peneirado._____ 97
Figura 43 - Curva termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar seco (BCA seco) e bagaço de cana-de-açúcar úmido (BCA úmido) em atmosfera de N_2 _____ 97
Figura 44 – Derivada da curva termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar seco (BCA seco) e bagaço de cana-de-açúcar úmido (BCA úmido) em atmosfera de N_2. __ 97
Figura 45 _____ 98
Figura 46 - Derivada das curvas termogravimétricas do ensaio 1A, do ensaio 2A, do ensaio 3A e do ensaio 4A do PFF 2^{3-1} parte A, em atmosfera de N_2. _____ 99
Figura 47 - Derivada das curvas termogravimétricas do ensaio 1B, do ensaio 2B, do ensaio 3B e do ensaio 4B do PFF 2^{3-1} parte B, em atmosfera de N_2. _____ 99
Figura 48 – Espectros na região do UV-Vis do ensaio 1.2, ensaio 2.2, ensaio 3.2, ensaio 4.2, ensaio 5.2, ensaio 6.2, ensaio 7.2, ensaio 8.2, ensaio 9.2, ensaio 10.2 e ensaio 11.2 _____ 100
Figura 49 - Derivada das curvas termogravimétricas dos ensaios 1.2, 2.2, 3.2, 4.2, 5.2, 6.2, 7.2, 8.2, 9.2, 10.2 e 11.2, em atmosfera de N_2. _____ 100

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

Φ – Símbolo de rendimento quântico

σ – Símbolo da condutividade

ζ – Símbolo de potencial Zeta

BCA – Bagaço de cana-de-açúcar

CCD – Planejamento composto central, do inglês, "*central composite design*"

CDs - Pontos de carbono, do inglês "*carbon dots"*

CNDs - Nanopontos de carbono, do inglês "*carbon nanodots*"

DOE - Delineamento experimental, do inglês "*design of experiments"*

FFD – Planejamento fatorial fracionário, do inglês, "*fractional factorial design*"

FS – Espectroscopia de fluorescência, do inglês "*fluorescence spectroscopy*"

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês "*Fourier transform infrared*"

HTC - Carbonização hidrotérmica, do inglês "*carbonization hydrothermal*"

GQDs - Pontos quânticos de grafeno, do inglês "*graphene quantum dots*"

MO - Alaranjado de Metila, do inglês "*methyl orange"*

PDs - Pontos poliméricos, do inglês "*polymer dots*"

QY - Rendimento Quântico, do inglês "*quantum yield*"

RSM - Metodologia de superfície de resposta, do inglês "*response surface methodology*"

TGA - Análise termogravimétrica, do inglês, "*thermogravimetric analysis"*

XRD - Difração de raios X, do inglês, "*x-ray diffraction"*

ZP – Potencial Zeta, do inglês "*zeta potential*"

1 INTRODUÇÃO

O Brasil constitui-se como líder mundial na produção de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e de açúcar na safra 2023/2024, com uma produção de 713, 2 milhões de toneladas e de 45,7 milhões de toneladas, respectivamente (CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento, 2024). A produção de etanol alcançou a produção de 35,6 bilhões de litros na safra 2023/2024, com previsão de crescimento na produção para 54 bilhões de litros de etanol em 2030, logo a gestão dos resíduos torna-se uma questão importante financeira e ambientalmente (CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento, 2024; Sanches *et al.*, 2023). A indústria sucroalcooleira gera milhões de toneladas de resíduos sólidos e líquidos, que possuem baixo valor de custo, grandes volumes e aplicações limitadas. O bagaço de cana-de-açúcar (BCA) é um destes resíduos, que tem a principal aplicação como combustível (queima) nas próprias usinas, que por sua vez gera grandes quantidades de cinzas e poluentes atmosféricos, os gases de efeito estufa (GEE). O uso de BCA como matéria-prima para a produção de etanol de segunda e terceira geração ocorre com menor frequência, assim, o aproveitamento deste resíduo é um desafio em busca de alternativas para uma aplicação sustentável (Baloch *et al.*, 2021; Mukherjee, Trably e Kaparaju, 2023; Sganzerla *et al.*, 2022).

As fontes renováveis de carbono com grande abundância e baixo custo, as biomassas, são foco de pesquisas para obtenção de combustíveis, fonte de energia, insumos químicos, entre outras aplicações ((Carvalho *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2024; Mukherjee, Trably e Kaparaju, 2023). Ao mesmo tempo, os pontos de carbono (CDs, do inglês *Carbon dots*) são nanopartículas em ascensão, que apresentam diversas metodologias de sínteses e materiais de partida. As sínteses podem ser onerosas e complexas (processo *top-down*) ou simples e amigavelmente verdes (processo *bottom-up*). Além disso, pode-se utilizar reagentes não-renováveis (como carvão e coque de petróleo) ou renováveis (como biomassas e moléculas orgânicas). Estas nanopartículas de carbono possuem propriedades peculiares, como condutividade, biocompatibilidade, fotoestabilidade, baixa toxidez e fotoluminescência (incluindo fosforescência e fluorescência). Tais propriedades conferem inúmeras possibilidades de aplicações desses materiais, como na área da medicina, eletrônica, energia e química, além de suas propriedades ópticas que as tornam um bom fotocatalisador (Han *et al.*, 2018; Mkhari *et al.*, 2023; Ullal, Mehta e Sunil, 2024; Wang *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2019)

Alguns contaminantes orgânicos presentes nos corpos d’água apresentam resistência aos métodos de tratamento biológico e oxidantes comuns, como os azo-corantes. Sendo um representante desta classe, o alaranjado de metila é comumente usado na indústria de couro,

papel e têxtil, devido sua coloração intensa. Os corantes têxteis, em geral, possuem o grupo cromóforo do tipo azo, os quais possuem baixa taxa de fixação durante a etapa de tingimento. Logo, ocorrem elevadas liberações em águas residuais, sendo um contaminante em recursos hídricos (Carolin, Kumar e Joshiba, 2021; Zhai *et al.*, 2018).

A presença destes compostos orgânicos tóxicos, não-biodegradáveis e às vezes cancerígenos, provenientes do descarte irregular de indústrias têxteis, couro e papel, podem causar grandes prejuízos ao ecossistema aquático e à saúde humana. Diante disso, estudos em processos oxidativos avançados vêm sendo realizados com os pontos de carbono, como alternativa aos processos de adsorção, entre outros. A degradação química de corantes por meio de processos fotocatalíticos apresenta-se como uma aplicação adequada para os CDs (Anwar *et al.*, 2019; Bozetine *et al.*, 2021; Yao *et al.*, 2022).

Diante disso, a síntese de CDs provenientes de fontes renováveis é promissora, pela transformação de um resíduo em um produto de interesse com a aplicação na remediação de poluentes em recursos hídricos. A biomassa, é como uma fonte renovável e complexa, onde o uso da carbonização hidrotermal (HTC) auxilia no controle das condições de síntese deste insumo, assim como propicia modificações, dopagem na estrutura dos CDs e é amigavelmente verde. A influência do tempo, temperatura e o uso de um agente de ativação sobre a estrutura dos CDs são muito relevantes no estudo, uma vez que afetam as configurações do núcleo e os grupos funcionais da superfície, logo a resposta do material em determinado uso (Ahn, Pealer and Kim, 2024).

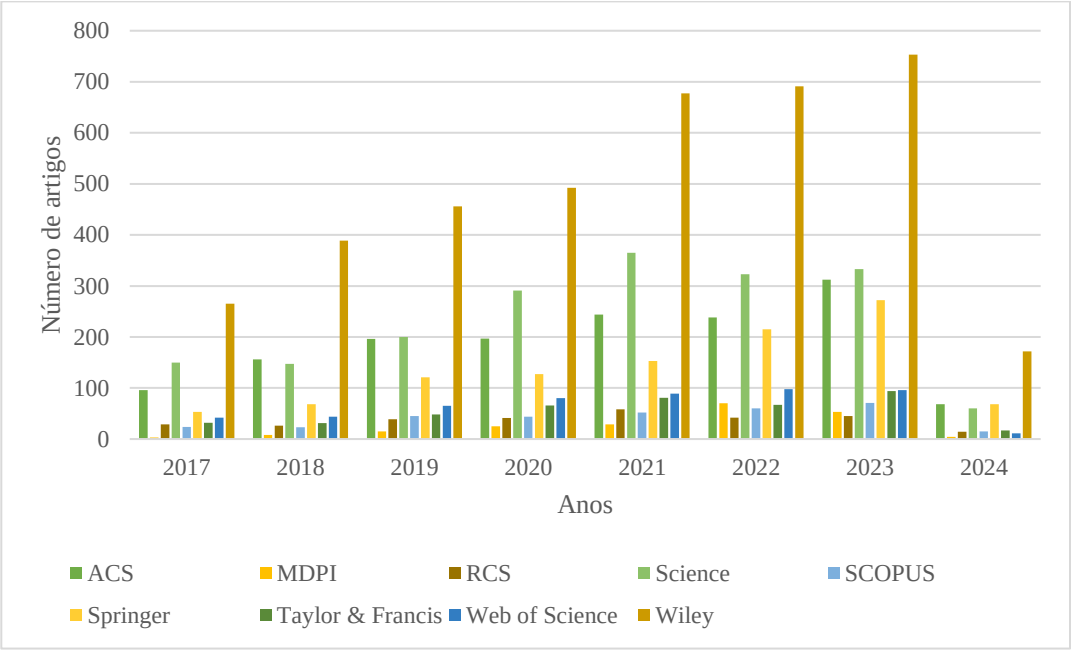
Neste trabalho, realizou-se a síntese dos pontos de carbono a partir do bagaço de cana-de-açúcar via carbonização hidrotermal, com auxílio de delineamento experimental para o estudo, sendo empregado o *software Statistica*® 10.0 para processamento dos dados.

As suspensões coloidais contendo CDs obtidas durante o trabalho foram aplicadas na degradação fotocatalítica da molécula modelo de azo-corante, como resposta do DOE. Os produtos foram caracterizados por análises físico-químicas (pH, condutividade), potencial Zeta, rendimento quântico, espectroscopias (FTIR, UV-Vis, FS), fluorescência, TGA XRD e o estudo cinético com controle de temperatura.

Deste modo, uma busca foi realizada em bases de dados de referências bibliográficas pelo Portal Periódicos Capes, *American Chemistry Society* (ACS), *Molecular Diversity Preservation International* (MDPI*), Royal Society of Chemistry* (RSC), *Science*, SCOPUS *(Elsevier), Springer, Taylor & Francis, Web of Science e Wiley*, com a finalidade de demonstrar a relevância do trabalho. As palavras-chave "*Carbon dots*" e "*Hydrothermal*

carbonization" foram inseridas, sem refinamento, que apresentou os resultados mostrados na Figura 1.

Figura 1 - Resultados anuais referentes a publicação de artigos nas principais bases de dados: *American Chemistry Society* (ACS)*, Molecular Diversity Preservation International (*MDPI*), Royal Society of Chemistry* (RSC)*, Science*, SCOPUS *(Elsevier), Springer, Taylor & Francis, Web of Science e Wiley*, em mar/2024 com as palavras-chave "*Carbon dots*" e "*Hydrothermal carbonization*".



Há tendência de crescimento nas pesquisas nos últimos anos, fato explicado pelas propriedades promissoras dos CDs e a versatilidade da HTC. Tal constatação demonstra a importância da utilização dessas partículas.

Diante disto, a utilização de biomassa residual de bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima para a síntese de material de pontos quânticos de carbono mostra-se promissora, especialmente pelo uso de um método verde e usando otimização multivariada com planejamento de experimentos. A eficiência dos pontos de carbono ambientalmente amigáveis na remoção de corantes têxteis em efluentes aquosos pode trazer benefícios, devido à considerável resistência destes contaminantes à degradação usando métodos tradicionais.

2 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho consiste em sintetizar pontos de carbono por carbonização hidrotermal *one-pot*, empregando resíduo de bagaço de cana, caracterizá-los e avalia-los quanto ao seu potencial de fotodegradação do alaranjado de metila, como molécula modelo de um azo-corantes.

2.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, podem-se citar:

- Empregar ferramentas estatísticas de planejamento experimental para otimização da produção dos CD's a partir do resíduo sólido de bagaço de cana-de-açúcar via HTC;
- Caracterizar os produtos da síntese (CD's) quanto ao pH, condutividade elétrica, potencial Zeta (ZP), rendimento quântico (QY), espectroscopia de fluorescência (FS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (XDR), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e teste de toxicidade;
- Aplicar os CD's produzidos a partir do resíduo de bagaço de cana na fotodegradação do alaranjado de Metila, e avaliar a cinética de reação;
- Analisar os efeitos dos agentes ativadores sobre as propriedades dos CD's na fotodegradação do alaranjado de metila.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

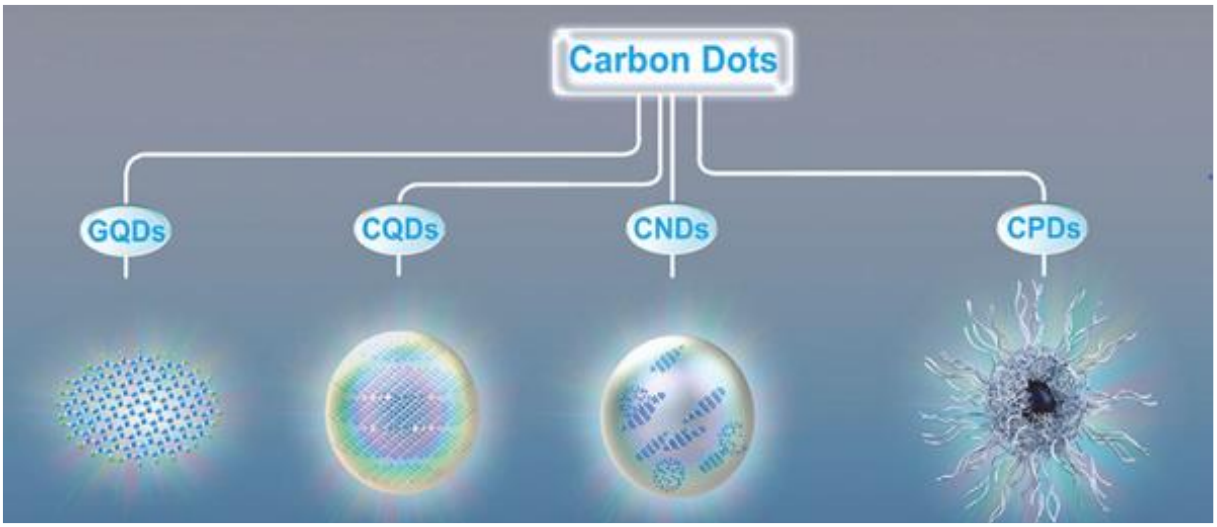
3.1 Pontos de carbono

Os pontos de carbono (do inglês, *carbon dots*) são nanomateriais emergentes com dimensão zero (0D), que apresentam características notáveis, como biocompatibilidade e interação com a água, formando suspensões (González-González *et al.*, 2022).

Em 2004, ocorreu a primeira publicação sobre esta classe de nanomateriais, oriundos da síntese de nanotubos de carbono de parede simples obtidos da fuligem do processo de arco elétrico. Os pesquisadores identificaram um subproduto com características fluorescentes, durante o processo de purificação dos nanotubos por eletroforese em gel, que denominaram como carbonos fluorescentes (Xu *et al.*, 2004). Em 2006, foram sintetizadas estas nanopartículas fluorescentes, por meio de ablação a laser com vapor d'água em argônio (gás de arraste), isto sob um ponto de grafite e cimento prensados a quente (Sun *et al.*, 2006). Esse material fluorescente, com tamanho inferior a 10 nm, foi nomeado como pontos de carbono (CDs) (Kang *et al.*, 2020; Mkhari *et al.*, 2023).

Os CDs apresentam quatro categorias; que são os pontos quânticos de grafeno (GQDs), os pontos poliméricos (CPDs), os nanopontos de carbono (CNDs) e os pontos quânticos de carbono (CQDs), que se diferem principalmente pela estrutura, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2 - Morfologia das quatro categorias de pontos de carbono



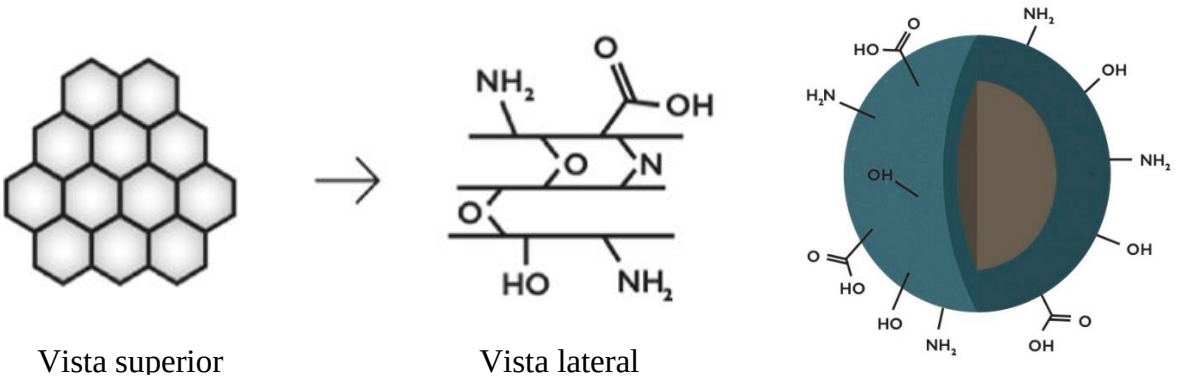
Fonte: Mkhari *et al.* (2023)

Os GQDs apresentam carbonos sp^2 presentes em nanofolhas sobrepostas de grafeno com conjugação π e separadas pelos grupos funcionais presentes nas bordas, o que propicia o

efeito de confinamento quântico. Em geral, eles apresentam a dimensão horizontal superior à altura e com uma rede cristalina interna de tamanho em torno de 0,24 nm. Os pontos quânticos de nitreto de carbono grafítico 2D descritos na literatura, são frequentemente referidos como equivalentes de GQDs, devido a semelhantes ao grafeno (g-CNQDs) (Ullal, Mehta e Sunil, 2024). Os CPDs são constituídos por um núcleo de carbono com polímeros agregados ou reticulados ligados, no qual a síntese ocorre a partir de polímeros lineares ou monômeros. Os CNDs são nanopartículas esféricas com múltiplas nanopartículas, no entanto não são cristalinas ou poliméricas, e não possuem redes cristalinas. Os CQDs consistem em nanopartículas esféricas com estrutura núcleo-casca, o que favorece o efeito do confinamento quântico. O núcleo é cristalino contendo uma combinação de carbonos com hibridização sp^2 majoritariamente, que apresenta uma rede cristalina com espaçamento de 0,34 nm, correspondente ao espaçamento do grafite. A casca consiste em uma estrutura amorfa, que é revestida de grupos funcionais com heteroátomos, como hidroxilas, carboxílicos, carbonilas, aminas, entre outros (Semeniuk *et al.*, 2019; Trapani *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022).

Em geral, os CDs possuem tamanho inferior a 10 nm, com uma estrutura constituída de um núcleo cristalino formado de carbonos com hibridização sp^2 ou sp^3 e uma borda/superfície passivada ou funcionalizada com grupos contendo heteroátomos, polímeros ou outras espécies (Figura 3) (Li *et al.*, 2023; Xiao, Momen e Liu, 2021).

Figura 3 - Estruturas dos pontos de carbono em folhas sobrepostas (à esquerda) e núcleo-casca (à direita)



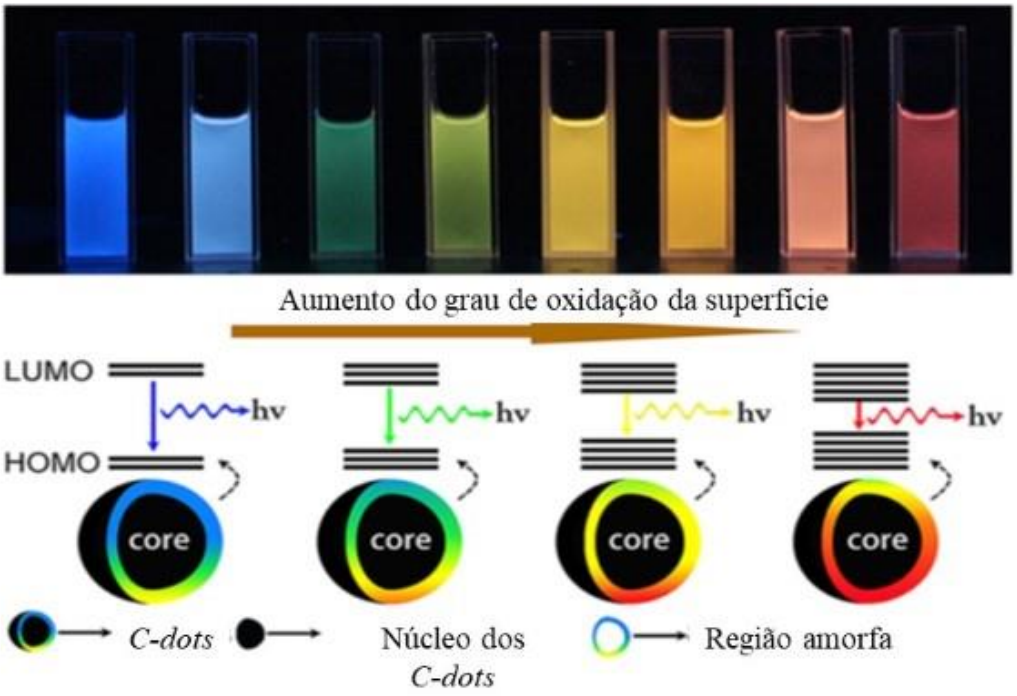
Vista superior Vista lateral

Fonte: Jorns and Pappas (2021)

A morfologia e o tamanho da partícula dos CDs proporcionam um centro fotoluminescente, e que possibilitam a excitação em diferentes comprimentos de onda. Além disso, apresentam estabilidade química, quando excitados em uma ampla faixa de excitação do visível ao infravermelho próximo (NIR). O efeito de confinamento quântico presente nos CDs está associado ao tamanho das partículas, que por sua vez determina as propriedades

fotoelétricas e os defeitos de superfície/borda. A diminuição do tamanho da partícula promove o deslocamento da cor de emissão para a região azul do espectro visível ou o aumento da energia do *bandgap*. Pelo fato de o tamanho da partícula ser menor ou igual ao raio de Bohr do éxciton, a medida do espaçamento de energia excede o valor de kt (onde o k é a constante de Boltzmann e t corresponde a temperatura). Logo, este efeito proporciona o controle do *bandgap* de pontos quânticos por meio do tamanho da partícula, ainda sim considerando a composição da partícula e seus defeitos de superfície/borda (Figura 4) (Kang *et al.*, 2020; Semeniuk *et al.*, 2019; Yao *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022).

Figura 4 - Ilustração esquemática da sintonização fotoluminescência de CDs com diferentes graus de oxidação.



Fonte: Heng et al (2021)

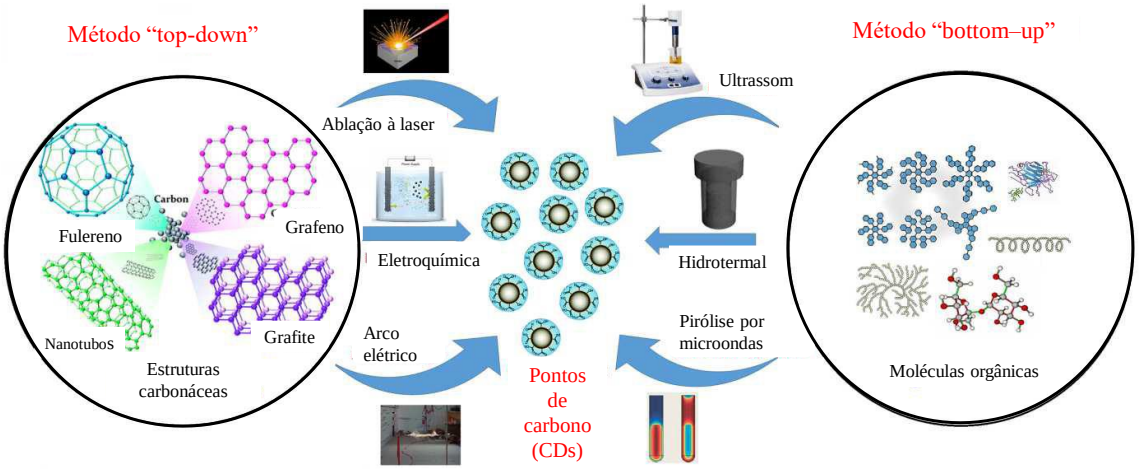
O efeito de confinamento quântico foi observado nos CDs sintetizados por Da *et al.* (2022) para utilização como LEDs (*Light Emitting Diode*, em português, diodo emissor de luz) monocromáticos e branco. A síntese empregou o ácido tartárico e citrato triamônico como precursores e água, etanol e N, N-dimetilformamida como solventes através do método solvotérmico, para a produção de CDs azul, verde e vermelho, respectivamente. Os CDs obtidos podem emitir fluorescência multicolorida, os espectros de emissão cobrem a região do visível, e apresentam valores de rendimento quântico acima de 40%. Os autores investigaram as diferenças na estrutura, morfologia e propriedades ópticas inferidas pela variação do

solvente na síntese dos CDs. Os resultados indicaram graus de carbonização e polimerização dos precursores diferentes para cada solvente.

A morfologia e a composição da superfície distintas entre os CDs estão relacionadas ao material de partida e da abordagem da síntese empregada (Kang *et al.*, 2020; Thangaraj *et al.*, 2021). Os CDs apresentam duas estratégias de síntese, o método "*top-down"* e o método "*bottom-up"*, que empregam insumos renováveis e não-renováveis para obtenção de diferentes CDs (Figura 5). A produção de CDs pela abordagem "*top-down"* emprega fontes de carbono não renováveis, como grafeno, tolueno, fulereno, nanotubos, grafite, entre outros. Estes materiais são submetidos à ablação a laser, oxidação eletroquímica ou arco elétrico para obtenção de CDs com de alta cristalinidade e de estruturas em folhas (GQDs), mas com uma grande distribuição de tamanho. Os métodos citados realizam a fragmentação das estruturas de carbono mássico, através da decomposição e esfoliação dos materiais carbonáceos, para produção dos GQDs e CQDs em geral. Apesar da produção de CDs com alta cristalinidade, os GQDs demandam dopagem com heteroátomos para aumento da propriedade de fotoluminescência e catálise, em atmosfera de nitrogênio. Esta abordagem, emprega condições experimentais extremas, equipamentos caros, etapas de operação tediosas e um alto custo de produção, além de não haver controle sobre o tamanho e morfologia das partículas (Yu *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022).

Alternativamente, a abordagem *bottom-up* utiliza moléculas orgânicas, polímeros e fontes renováveis de carbono (como biomassa residual, por exemplo). A partir destes precursores ocorre a formação de nanopartículas por meio de reações químicas de carbonização e passivação, que por sua vez obtêm-se CQDs e PDs geralmente (Domingo-Tafalla *et al.*, 2022). Nesta abordagem, pode-se utilizar os processos de pirólise, micro-ondas, ultrassom e carbonização hidrotermal (HTC). Tais processos, quando comparados aos processos *top-down* que requerem condições mais brandas, podem utilizar reagentes menos tóxicos, equipamentos mais acessíveis, o que pode reduzir o custo de produção. Além disso, pode-se empregar fontes renováveis de carbono. A utilização de precursores renováveis promove sínteses amigáveis ao meio ambiente com produtos mais sustentáveis para aplicações diversas. Artigos de revisões listam inúmeros trabalhos empregando materiais de partida orgânicos, sendo alguns destas biomassas provenientes de resíduos domésticos e industriais (Jorns e Pappas, 2021; Kang *et al.*, 2020; Khan e Patil, 2020; Semeniuk *et al.*, 2019; Thambiraj e Ravi Shankaran, 2016).

Figura 5 - Esquema de síntese pelas metodologias "*top-down*" de "*bottom-up*" com seus percursores e equipamentos



Fonte: De and Karak (2017)

As escamas de peixe (robalo) foram utilizadas na síntese de CDs via método HTC e sem o uso de um agente de ativação por Campalani *et al.* (2021). As escamas de peixe são um resíduo rico em colágeno e quitina, um biopolímero natural e abundante. (Campalani *et al.*, 2021) e colaboradores obtiveram CDs dopados com nitrogênio com luminescência elevada e boa capacidade de transferência de fotoelétrons. O material foi caracterizado e avaliado quanto da atividade fotocatalítica. Os resultados indicaram que os menores valores de QY e absorbância favorecem a atividade fotocatalítica dos CDs derivados de escamas de peixe.

As características do núcleo, tipos de funcionalidade da superfície, dopantes no núcleo de carbono e tamanho dos domínios π - conjugados dos CD's determinam suas propriedades de absorção, na qual podem ser controlados através de alguns métodos de síntese e precursores (Yao *et al.*, 2022). Dentre estes métodos, a síntese via carbonização hidrotermal (HTC) encontra-se como metodologia mais utilizadas para obtenção de CDs, devido ao baixo custo, amigavelmente verde e não tóxico, além da possibilidade de controle de parâmetros de produção, a facilidade de funcionalização da superfície e aplicação de fontes renováveis diversas (Chai *et al.*, 2019; Thambiraj e Ravi Shankaran, 2016; Yao *et al.*, 2022).

O processo de HTC possibilita a síntese e/ou modificação da superfície dos CDs, por meio de uma ou duas etapas, de modo acessível e seguro. Os precursores orgânicos e fontes renováveis sofrem reações de hidrólise, desidratação, descarboxilação, condensação, polimerização e aromatização durante o procedimento via HTC. Assim, pode-se obter de CDs com tamanho razoavelmente controlado e com alto rendimento quântico (QY), que é a proporção de fótons emitidos para fótons absorvidos por meio de fluorescência (Khan e Patil,

2020). Esta metodologia permite a utilização de insumos diversos e variação dos parâmetros da síntese (como tempo, temperatura, agente de ativação, entre outros), para controlar o tamanho dos CDs e a funcionalização da superfície (Khan e Patil, 2020; Ndlwana *et al.*, 2021).

Com a facilidade de manuseio da HTC, os pesquisadores realizaram processos de dopagem em CDs com heteroátomos para a formação de grupos funcionais (C=O, C=N, C─P, C─F, entre outros), com variações dos parâmetros de síntese. A dopagem melhorou o desempenho da fluorescência dos CDs, isto pois os grupos funcionais formados imobilizam os grupos emissores de luz, inibem as interações intermoleculares e possuem pares de elétrons que promovem a transição eletrônica n-π^* no sistema (Li *et al.*, 2023) .

Dutra *et al.* (2022) sintetizaram GQDs a partir de grãos gastos de cervejarias por HTC. Os autores, empregaram o planejamento *Doehlert*, avaliando as variáveis, temperatura e tempo, sobre a resposta da atividade fotocatalítica. Neste estudo, foi avaliada a fotodegradação do AM, assim como o mecanismo fotocatalítico. A morfologia dos GQDs também foi avaliada, além de sua composição, que indicou auto-dopagem com nitrogênio. Os GQDs apresentaram alta biocompatibilidade e baixa toxicidade.

Além destas características, os pontos de carbono apresentam capacidade de transferência de elétrons aprimorada, fotobranqueamento, rendimento quântico fotoluminescente, propriedade de fluorescência, resistência à fotodecomposição, aumento da atividade eletrocatalítica, boa dispersão fase aquosa, estabilidade química à longo prazo, custo-efetividade e grande relação superfície-volume efetivo (Jorns e Pappas, 2021; Mansuriya e Altintas, 2021).

Atchudan *et al.* (2020) sintetizaram CDs dopados com nitrogênio hidrofílico (HN-CD) via HTC, empregando resíduos biológicos e casca de banana anã como precursores. Os autores empregaram o material em uma nanosonda para detecção de íons de Fe^{3+} em soluções aquosas pelo método fluorimétrico. Os autores usaram os HN-CD para detecção seletiva dos íons de Fe^{3+} por meio da extinção da fluorescência e foi obtido um limite de detecção de 0,66 μmol L^{-1}, na faixa de 5–25 μmol L^{-1}. Além disso, os HN-CD também foram utilizados como tinta fluorescente para desenho e escrita, e aplicados como uma sonda biocompatível para a bioimagem multicolorida em células hepáticas de ratos neste trabalho.

Alfi *et al.* (2022) produziram CDs dopados com nitrogênio (NCDs) pelo processo de HTC *one-pot* a partir de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e amônia, como agente de ativação. Os CDs foram utilizados na detecção de tetraciclina em água, que foi quantificada em tiras de papel contendo NCDs. O limite de detecção foi na faixa de concentração de 0 a

110 mmol L^{-1}. A detecção ocorre pela extinção do sinal fluorescente emitido pelos NCDs presente, devido a supressão da fluorescência pela tetraciclina.

As propriedades dos CDs permitem a sua aplicação como biosensor, na bioimagem *in vivo* e *in vitro*, para entrega de drogas, supercapacitores, dispositivos optoeletrônicos, células solares, anti-falsificação. Podem ser utilizados também como fotocatalisadores, devido ao efeito de confinamento quântico e das propriedades eletrônicas dos CQDs, referentes a doação de elétrons e recepção de elétrons (Da *et al.*, 2022; Hao *et al.*, 2023; Kumar *et al.*, 2022).

As características únicas dos CDs promovem seu estudo em diversas áreas do conhecimento, apesar de seu uso somente por suspensões e diminuição dos valores de rendimento quântico para os CDs provenientes de biomassa. Contudo, a facilidade de modificação da superfície associada ao custo reduzido de produção torna-o um material muito promissor, que por sua vez permitem seu aperfeiçoamento para pesquisas e futuras aplicações (Abbas *et al.*, 2020; Anwar *et al.*, 2019; Kang *et al.*, 2020; Mkhari *et al.*, 2023; Molaei, 2020; Thangaraj *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2019).

3.2 Bagaço de cana-de-açúcar

O agronegócio mundial é responsável pela produção de alimentos, bebidas e combustíveis, mas também gera toneladas de resíduos provenientes de perdas durante a cadeia de comércio e o processamento. As biomassas são definidas como qualquer matéria orgânica derivada de plantas, composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, e apresenta uma enorme participação na geração de resíduos de matriz vegetal, tendo alguns setores como destaque, como a indústria sucroenergética (Luo, Liu e Sun, 2023; Santos *et al.*, 2020; Sganzerla *et al.*, 2022; Sun *et al.*, 2021).

A produção de açúcar e etanol possuem alta demanda no mercado mundial, sendo o cana-de-açúcar (BCA) a principal matéria-prima (Boruah *et al.*, 2020). O Brasil detém a maior produção de BCA e açúcar do mundo, em 2023, sendo também o maior exportador. A safra de 2023/2024 processou aproximadamente 713, 2 milhões de toneladas de BCA (Figura 6, à esquerda), que por sua vez geram em média 140 kg de palha de cana-de-açúcar e 270 kg de bagaço de cana-de-açúcar por tonelada (Figura 6, à direita) (Carneiro *et al.*, 2020; CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento, 2024; Kang *et al.*, 2020; Sganzerla *et al.*, 2022).

O BCA é um resíduo do agronegócio constituído de matéria fibrosa, proveniente da etapa de moenda para extração do caldo da cana-de-açúcar (*Saccharum ssp*). O BCA é composto de lignocelulose com por lignocelulose, com 38-59% de celulose, 18-26% de hemicelulose, e 16-25% de lignina e 0,5-10% de cinza e com um teor de umidade em torno de

48% (Chai *et al.*, 2019; Madhu, Devarajan e Natrayan, 2023). Logo, o BCA é uma das principais fontes de biomassas no Brasil e no mundo, com grande abundância, baixo custo. É um material biodegradável e com capacidade para reaproveitamento ou agregação de valor (Farias *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2020).

Figura 6 - Representação da cana-de-açúcar (à esquerda) e a amostra de bagaço de cana-de-açúcar (à direita)

Fonte: Saravanan *et al.* (2023) à esquerda

A principal biomassa da indústria sucroalcooleira apresenta grandes fontes de açúcar e de carbono, por meio de pré-tratamentos e com a superação da recalcitrância natural do material lignocelulósica para a conversão ao produto de interesse. Este processo possui grande potencial em aplicações na geração de produtos fermentativos, como biocombustíveis e bioquímicos (Balaguer Moya *et al.*, 2022; Mukherjee, Trably e Kaparaju, 2023; Sganzerla *et al.*, 2022).

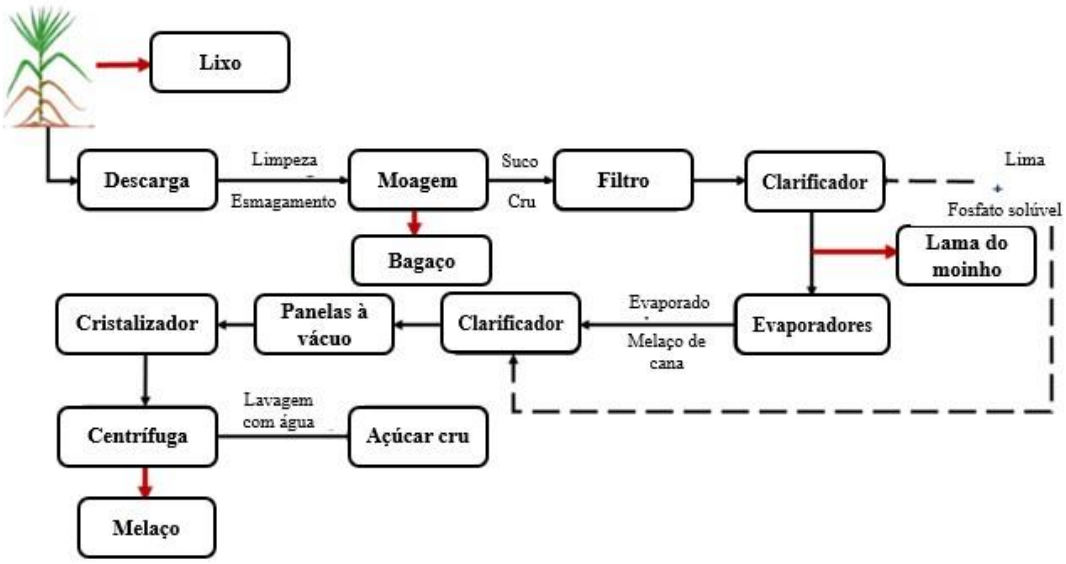
Florencio, Badino and Farinas (2019) realizaram um estudo sobre o rendimento de bioconversão de etanol a partir de matérias-primas lignocelulósicas, além dos efeitos de diferentes pré-tratamentos realizados no BCA (o processo hidrotérmico-explosão de vapor (SE) ou água líquida quente (LHW)), a carga de sólidos, a carga de enzimas e o tipo de biorreator. Os pesquisadores adicionaram proteínas de soja, como aditivo bloqueador do processo de adsorção das enzimas celulolíticas na lignina, para o aumento do rendimento da produção de etanol a partir de hidrolisados enzimáticos de BCA pré - tratado. A presença de proteína de soja no processo aumentou de 86% e 65% para os hidrolisados em LHW e SE, em comparação ao controle. O processo também foi analisado em condições de misturas similares às industriais em escala de bancada, no qual houve um aumento de glicose liberada em 61% e 42% para os processos LHW e SE, respectivamente. No estudo, foram obtidas descobertas

relevantes para o desenvolvimento de processos de etanol lignocelulósico com um aditivo de baixo custo.

Kusuma *et al.* (2023) abordam em sua revisão sobre compósitos (biopolímeros) de bagaço de cana-de-açúcar, que possuem vantagens quanto sua alta resistência, alta resistência à tração, fáceis de moldar e ajustar, maior flexibilidade, além de serem mais baratos, sendo uma biomassa promissora.

Contudo, atualmente a maior parte do BCA no Brasil é empregada como combustível de baixo valor nas usinas de açúcar, para produção de vapor e eletricidade (Almeida, de *et al.*, 2022; Costa, da *et al.*, 2021; França *et al.*, 2023). Além disso, são usados alguns subprodutos como fertilizante (vinhaça/lama), ração animal (bagaço) e uma parte do bagaço na produção de bioetanol (etanol de segunda geração), entretanto, estas atividades não acompanham o volume de resíduo gerado (Figura 7) (Baloch *et al.*, 2021; Chai *et al.*, 2019; Mukherjee, Trably e Kaparaju, 2023).

Figura 7 - Representação esquemática de processamento de cana-de-açúcar em uma indústria



Fonte: Adaptado de Mukherjee, Trably and Kaparaju (2023)

O uso dessa fonte renovável abundante favorece a diminuição da poluição ambiental, assim podendo favorecer o sequestro de carbono e emissão dos gases do efeito estufa (GEE) (Boruah *et al.*, 2020; Thambiraj e Ravi Shankaran, 2016). Atualmente, o BCA encontra se em diversos focos de pesquisa, com aplicação nas áreas bioenergética (bioetanol de segunda geração e terceira geração), fertilizantes, produção de glicose, metano, bio-óleo e biocarvão, e mais recentemente a produção de pontos quânticos de carbono (Ghorbannezhad, Shen e Ali, 2022; Mukherjee, Trably e Kaparaju, 2023; Sganzerla *et al.*, 2022; Yadav *et al.*, 2021)

(Carvalho *et al.*, 2021) desenvolveram dois biossorventes nanomodificados de BCA com nanopartículas ferromagnéticas (Fe_3O_4), com o intuito de aplicar na remoção de íons de Cu (II) em água contaminadas. Os nanocompósitos foram obtidos pelo método de co-precipitação *in natura* (SB-NP) e tratamento com ácido (MSB-NP), e em seguida impregnados com Fe_3O_4. Os materiais foram caracterizados para avaliar a eficiência da síntese e investigar sua morfologia. A remoção de Cu (II) por adsorção e os após dez ciclos de reaproveitamento dos nanocompósitos foram avaliados. Os materiais apresentaram uma capacidade de adsorção máxima de 2,53 ± 0,09 mg g^{-1} (SB-NP) e 2,61 ± 0,01 mg g^{-1} (MSB-NP) e de 7,47 ± 0,04 mg g^{-1} (SB-NP) e 7,82 ± 0,04 mg g^{-1} (MSB-NP) (com soluções de 50 mg L^{-1} de Cu (II)), respectivamente. Logo, os nanocompósitos investigados apresentaram resultados promissores para uso como biossorventes na remediação de efluentes contaminados com cobre.

Saravanan *et al.* (2023) avaliaram a propriedade superficial, mecânica, elétrica, térmica e a condutividade de um compósito de poliéster reforçado com fibra de linho e pontos de carbono termicamente reduzidos. O objetivo dos autores foi desenvolver um material sustentável para aplicações de ponta. Os CDs foram obtidos por pirólise do BCA e usados por moldagem manual para a produção do compósito. Os autores investigaram os efeitos da adição dos CDs foram investigados de acordo com os critérios da *American Society for Testing of Materials* (ASTM). Os resultados indicaram um aumento da resistência à tração, flexão e impacto para 5% vol. de CDs. Para o valor de 7% vol. de CDs, os pesquisadores relatam altos valores de dureza, da constante dielétrica e da perda dielétrica, além de uma diminuição da taxa de desgaste e excelente condutividade elétrica. Assim, os compósitos de poliéster com melhor condutividade superficial (elétrica, térmica e hidrofobicidade) e as propriedades mecânicas foram aplicados como um material funcional na área elétrica e térmica.

Os pontos quânticos de carbono a partir de BCA também foram sintetizados por Pandiyan *et al.* (2020) via carbonização hidrotermal. Os pesquisadores realizaram uma síntese em condições favoráveis ao meio ambiente para produção de pontos quânticos de carbono altamente fluorescentes, com um rendimento quântico de 17,98%. O material foi caracterizado para investigação das propriedades e de sua morfologia. As atividades antimicrobianas foram avaliadas com testes contra organismos microbianos Gram-positivos aquáticos e Gram-negativos, as qual exibiram bons resultados.

Assim, o bagaço de cana-de-açúcar, uma biomassa rica em carbono, renovável, abundante e inócua, demonstra o seu grande potencial para aplicação e agregação de valor,

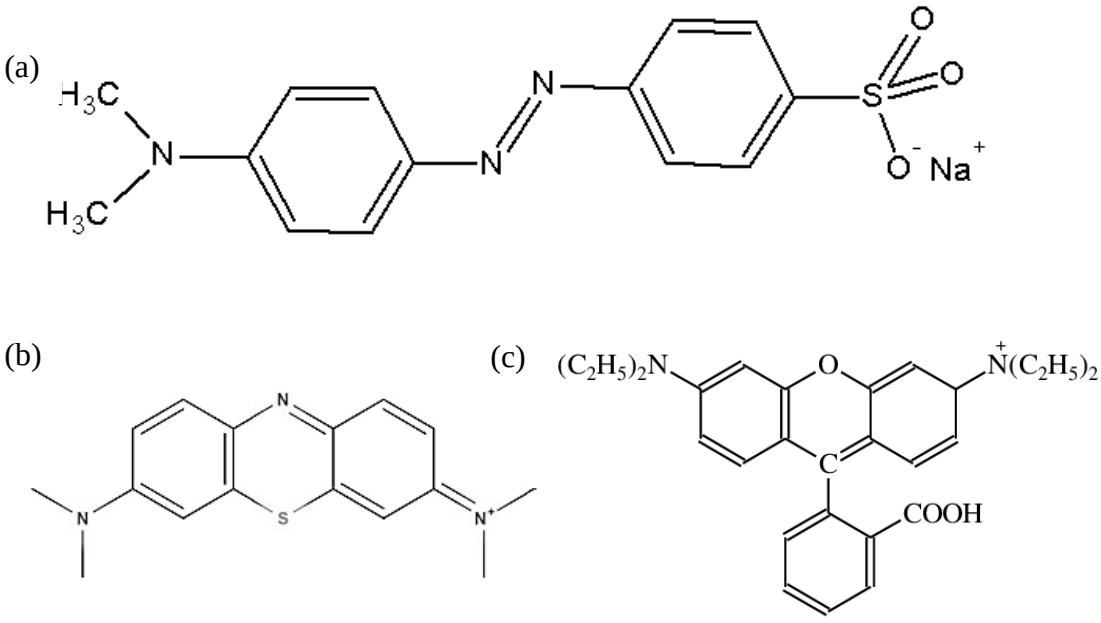
como a síntese de pontos quânticos de carbono (Chai *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2020; Pandiyan *et al.*, 2020).

3.3 Fotocatálise

A mitigação da poluição em recursos hídricos encontra se em estudo contínuo, principalmente devido à presença de poluentes orgânicos, como os resíduos de corantes, provenientes do descarte incorreto de indústrias têxteis, tintas, couro e papel. Estes poluentes são tóxicos, não biodegradáveis e alguns são cancerígenos, onde causam grandes prejuízos à saúde humana e principalmente ao ecossistema (Bozetine *et al.*, 2021).

Os corantes compõem uma grande classe, do qual 70% são corantes do tipo azo (rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila), que apresentam estruturas relativamente complexas e estáveis. Dentre estes, o alaranjado de metila é um azo-corante aniônico, que apresenta um grupo cromóforo - N=N – em sua estrutura aromática. A estrutura e a carga da molécula proporcionam maior estabilidade e dificuldade no processo de mitigação desse poluente (Figura 8) (Aljuaid *et al.*, 2023; Fernandes Previdello *et al.*, 2006; Zhai *et al.*, 2018).

Figura 8 – Estrutura química do corante azo, alaranjado de metila



Fonte: (a)Produzido no *software* ChemSketch, (b) Anushree and Philip (2019) e (c) Mousa and Naser (2016)

A dificuldade na remoção de azo-corantes de águas residuais pelos métodos de adsorção, coagulação, filtração, oxidação química, tratamento biológico e reação foto-Fenton mostram-se onerosos e/ou de baixa eficiência (Bozetine *et al.*, 2021; Zahedifar *et al.*, 2020).

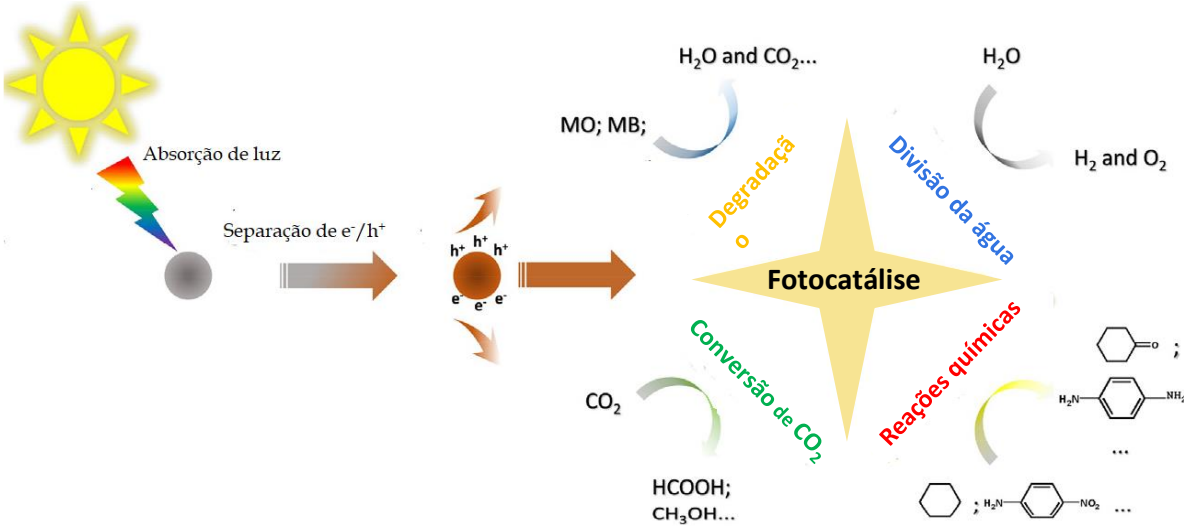
Logo, os processos oxidativos avançados (POA's), como a fotocatálise, apresentam-se como uma boa alternativa para a remediação de poluentes (Bozetine *et al.*, 2021; Carolin, Kumar e Joshiba, 2021; Zhai *et al.*, 2018). O uso de fotocatalisadores verdes na produção de insumos de interesse (hidrogênio e peróxido de hidrogênio) ou na degradação de compostos orgânicos auxilia na mitigação de poluição durante todo o processo (Yao *et al.*, 2022).

Qin *et al.* (2020) sintetizaram quatro polímeros de coordenação (PC) solvotermicamente, que apresentam dimensões 3D (PC 1), 2D (PC 2), 1D (PC 3) e 2D (PC 4). Os materiais foram caracterizados e empregados na fotodegradação dos corantes alaranjado de metila, rodamina B, azul de metileno, vermelho neutro, azul de metila e safranina T. O processo envolveu o uso de peróxido de hidrogênio em solução aquosa, como alternativa aos processos convencionais. O estudo demonstrou uma eficiência fotocatalítica acima de 90% em intervalo de duas horas para os PC 1, PC 2 e PC 3.

A fotocatálise consiste no impulsionamento de uma reação por ação da luz ou fonte de energia radiante (Shafique *et al.*, 2022). O uso de luz visível nesse processo tem se mostrado grande potencial para diversas aplicações (tratamento de efluentes), como um método limpo e uso de energia inesgotável, a solar. O fotocatalisador não é consumido, mas é ativado pela absorção de um fóton, sendo capaz de acelerar uma reação (Pereira Lopes e Astruc, 2021). O processo envolve a absorção de um fóton com energia maior ou igual ao intervalo de *bandgap*. Assim, o par elétron (e^-)/lacuna (h^+) são criados (Yao *et al.*, 2022). Após a excitação, o processo culmina na geração de espécies reativas, que podem decompor o poluente ou recombinar com os grupos funcionais com pares de elétrons (Figura 9).

O resultado da recombinação gera liberação de energia na forma de calor, o que torna este processo indesejável, pois leva a uma fotocatálise ineficiente (Sendão, Esteves da Silva e Pinto da Silva, 2022). Diversos materiais estão sendo estudados com aplicação como fotocatalisadores, como os pontos quânticos semicondutores e mais recentemente os pontos de carbono. Os CDs são nanomateriais de dimensão zero com propriedades físicas, químicas e principalmente biológicas únicas, sobrepondo-se aos seus antecessores os pontos quânticos de semicondutores baseados em metais pesados com alta toxicidade (Ebrahimi *et al.*, 2017).

Figura 9 - Processo fotocatalítico empregando pontos de carbono como semicondutor para reações químicas



Fonte: Adaptada de Han *et al.* (2018).

Além da capacidade de modificação da superfície e a facilidade no processo de síntese, possuem características muito relevantes, como: biocompatibilidade, fotoluminescência, comprimento de onda de emissão ajustável, inércia química, solubilidade em água, baixa toxicidade, fotoestabilidade, efeitos dos grupos de superfície, entre outras (Arshad, Pal e Sk, 2021; Khairol Anuar *et al.*, 2021; Ullal, Mehta e Sunil, 2024; Yao *et al.*, 2022).

Os CDs são promissores na área de fotocatálise, pois possuem a capacidade de abranger as regiões visíveis e/ou do infravermelho próximo (NIR) para absorção de energia como fotocatalisador, na qual muitos fotocatalisadores inorgânicos falham (Yao *et al.*, 2022). Logo, devido a sua ampla absorção espectral e coeficientes de absorção, além da fotoluminescência de emissão ajustável e portadores de fotoluminescência, tornam-os excelentes candidatos (Domingo-Tafalla *et al.*, 2022; Molaei, 2020; Sun e Mosleh, 2023).

Os CDs podem contribuir nas reações fotocatalíticas de forma associada ou não associada a outro material. Os CDs, somente, conseguem gerar pares de elétrons–lacunas e combinados com materiais semicondutores, para a coleta de elétrons e suprimir a recombinação elétron–lacuna, podem melhorar as propriedades fotocatalíticas do semicondutor (Gao *et al.*, 2022; Nugraha, Zainal Abidin, *et al.*, 2021).

Estas propriedades ópticas dos CDs também estão ligadas a características redox fotoinduzidas, uma vez que a foto-excitação acarreta na separação e transferência de cargas desejáveis, proveniente da estrutura conjugada presente (Domingo-Tafalla *et al.*, 2022;

Molaei, 2020). Os elétrons e lacunas ficam acondicionados nos defeitos da superfície do material, e a emissão de fluorescência corresponde à sua recombinação radiativa. Este processo corresponde ao mecanismo fotocatalítico dos CDs. Os locais de aprisionamento de defeitos de superfície e/ou caminhos de recombinação dos elétrons e lacuna geram as cores de emissão dos CDs, que se encontram em grandes quantidades devido à alta relação superfície/volume do tamanho de dimensão zero dos CDs (Molaei, 2020; Trapani *et al.*, 2022).

Liu *et al.* (2022) realizaram um estudo sobre a atividade fotocatalítica de nanopartículas de ZnO dopadas com pontos quânticos de nitreto de boro (ZnO/BNQD's), isto por um procedimento solução simples. O ZnO/BNQD's demonstrou um potencial fotocatalítico excelente para a fotodegradação de azul de metileno e alaranjado de metila sob irradiação de luz ultravioleta. A associação com os pontos quânticos de nitreto de boro suprimiram a recombinação de elétrons e buracos fotoinduzidos e a transferência de buracos das nanopartículas de ZnO pela formação de uma heterojunção.

Zhu *et al.* (2020) produziram CDs a partir de resíduos de palma em pó e cloreto de tionila pelo HTC *one-pot*. Os bio-CDs exibiram fluorescência azul e co-dopagem com S e Cl em sua estrutura. O material teve seu potencial fotocatalítico avaliado em corantes orgânicos sob luz visível, onde a taxa de fotodegradação foi de 71,7% e 94,2% para a rodamina B e o azul de metileno, respectivamente.

Dutra *et al.* (2022) avaliaram a atividade fotocatalítica dos GQDs sintetizados a partir resíduo da indústria cervejeira pelo método HTC. Os autores avaliaram os efeitos da temperatura e tempo de residência no processo de carbonização, empregando otimização multivariada por planejamento Doehlert. Os ensaios de fotodegradação do alaranjado de metila pelos GQDs auto-dopados com nitrogênio obtiveram resultados satisfatórios, onde os GQDs obtidos a 150ºC por 14,0 h mostraram o melhor desempenho.

Em estudos recentes, a modificação química da superfície dos CDs permitiu a absorção de luz visível, que melhora da atividade fotocatalítica (Nugraha, Zainal Abidin, *et al.*, 2021).

Sabe-se, que os CDs com dopagem de heteroátomos, como nitrogênio e fósforo, podem aumentar suas propriedades fotoluminescentes e/ou catalíticas, sendo uma estratégia para aperfeiçoamento em estudos de aplicação. Logo, os pesquisadores utilizam esta vantagem na aplicação de CDs em fotodegradação de contaminantes orgânicos, presentes na água (Alfi *et al.*, 2022; Arshad, Pal e Sk, 2021; Boruah *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2017; Domingo-Tafalla *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2021).

3.4 Otimização multivariada com planejamento de experimentos

A otimização multivariada consiste na realização de múltiplos ensaios com variação simultânea dos fatores, mas com a execução mínima de experimentos para o estudo, em oposição à otimização univariada, em que cada fator (variável) é avaliado individualmente (uma variável por vez). Esta última, em geral, requer a execução de maior número de experimentos e não permite a avaliação de interações entre as variáveis estudadas (Ferreira *et al.*, 2007).

Os estudos de otimização multivariada englobam ensaios para os quais são aplicadas variações em todos os níveis simultaneamente, assim permite avaliar a interação e a influência destas sobre a resposta. Logo, são recomendados para estudos de sínteses, novas metodologias, experimentos empíricos e para maximizar ou minimizar as condições experimentais, em geral (Goerck *et al.*, 2021).

Para um estudo multivariado pode-se executar uma etapa de triagem dos fatores (planejamento fatorial completo ou fracionário, do inglês, *Fractional Factorial Design (FFD)*), realização de planejamentos experimentais completos (planejamento fatorial completo do inglês, *Full Factorial Design (FFD)*) para dois níveis ou experimento fatorial de três níveis, Box-Behnken, composto central e Doehlert) e com posterior otimização das variáveis em seus pontos de resposta ótima (metodologia de superfície de resposta, ou RSM, do inglês, *Response Surface Methodology*), de modo a obter a condição otimizada do sistema. Para a construção de um modelo empírico, deve-se definir o desenho experimental correspondente a função de resposta e determinar as metodologias para aplicação (Tabela 1) (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2001; Bezerra *et al.*, 2008).

Tabela 1 – Desenvolvimento de um estudo empírico

Objetivos	**Técnica**
Triagem de variáveis e estimativas	Planejamentos fracionários
Análise da influência de variáveis	Planejamentos fatoriais completos
Produção de modelos empíricos	Modelagem por mínimos quadrados
Otimização	RSM, simplex
Produção de modelos mecanísticos	Dedução a partir de princípios gerais

Fonte: (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2001; Bezerra *et al.*, 2008)

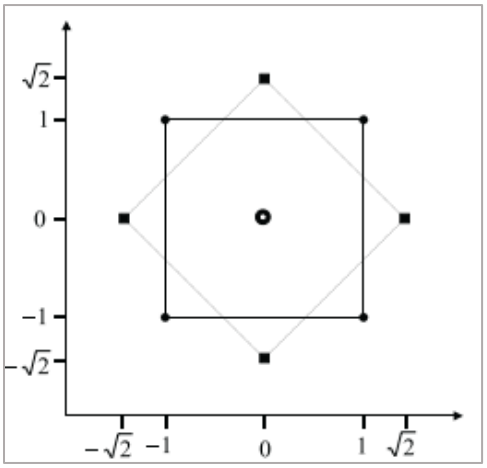
Em um estudo experimental, o objetivo do trabalho deve estar relacionado a resposta definida. A partir disto, seleciona-se as variáveis do experimento que podem impactar no

resultado com a mudança de seu nível. Em estudos empíricos, a quantidade de fatores e de informações exigem um grande volume de ensaios, tempo e reagentes para tal execução e compreensão do sistema em si. A realização de planejamentos fatoriais fracionários permite um estudo de reconhecimento sobre determinado sistema com uma redução considerável na execução de ensaios, a identificação das variáveis relevantes e sua melhor faixa de trabalho, isto por meio da análise dos efeitos principais (efeitos de primeira ordem) para continuação ou eliminação de fatores não - significativos para a resposta (Bernardi *et al.*, 2023; Dutra *et al.*, 2022).

Com a determinação dos fatores significativos e seus níveis, se faz necessário uma avaliação sobre o impacto destes parâmetros sobre a resposta. Por meio de planejamentos fatoriais completos ou planejamento composto central torna-se possível uma aprofundada avaliação da influência das variáveis.

O uso do planejamento composto central (ou CCD, do inglês, *Central Composite Design*) com pontos ortogonais permite avaliar se o modelo se ajusta de forma linear ou quadrática, além da ampliação dos níveis dos fatores com o mínimo de experimentos. O CCD apresenta uma parte fatorial (ou cúbica), parte axial (ou em estrela) e a parte central (ponto central), como demonstrado na Figura 10. As repetições nesse ponto central têm como objetivo o cálculo do erro puro e a estabilização da variância da resposta prevista (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2010; Bezerra *et al.*, 2008).

Figura 10 - Representação de um planejamento composto central para dois fatores codificado. Sendo: o (•) a parte fatorial, o (■) a parte axial e o (⊙) o ponto central.



Fonte: Pereira-Filho, Poppi and Arruda (2002)

Contudo, para o alcance de sistemas otimizados, onde são maximizados ou minimizados certos fatores para o êxito da resposta desejada, são necessários o uso de

técnicas, como o simplex sequencial ou a metodologia de superfície de resposta (RSM) para atingir a região ótima da superfície. Primeiramente, a RSM efetua a modelagem do sistema ajustando-o um modelo simples (em geral, linear ou quadrático) a resposta do planejamento fatorial ou planejamento fatorial amplificado aplicado. Com isso, a segunda etapa consiste no deslocamento para o caminho de máxima inclinação do modelo ajustado, para assim atingir a região com valores da resposta mais proeminentes, quando necessário. As duas etapas podem ser repetidas inúmeras vezes até a conquista do ponto ótimo. A realização de um fator ou mais fatores simultaneamente na etapa de modelagem definem a otimização univariada e a otimização multivariada, respectivamente (Asaad *et al.*, 2024; Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2010; Montgomery e Runger, 2009).

A RSM foi aplicada por (Sun *et al.*, 2021) na síntese de CDs via HTC a partir de bagaço de cana-de-açúcar e uréia (agente de ativação). No estudo foram executados experimentos de fator único e posteriormente o uso da RSM, baseada no projeto experimental estatístico Box-Behnken (BBD), para a otimização dos parâmetros de tempo, temperatura e razão de massa/volume de bagaço de cana-de-açúcar e uréia. Os pesquisadores obtiveram treze CQDs dopados com nitrogênio, onde o N-CQD-13 apresentou os melhores resultados sobre a aplicação do material e alterações significativas em suas propriedades de fluorescência. Os nanomateriais foram aplicados na identificação de íons de Fe^{3+} dentre diferentes tipos de íons metálicos, com limite de detecção de 0,44 μmol L^{-1} (Sun e Mosleh, 2023).

A obtenção de um modelo mais sofisticado e detalhado possibilita a obtenção de respostas satisfatórias e a melhor compreensão sobre o estudo, sendo isto conquistado conforme avança-se as etapas para a produção do modelo. Logo, após a construção do modelo se faz necessário uma avaliação e somente assim pode-se obter conclusões pertinentes (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2010; Bezerra *et al.*, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes empregados na síntese e limpeza possuem padrão analítico. A água ultrapura foi empregada no preparo das soluções e limpeza do reator de Teflon®. Uma solução de ácido fosfórico de concentração 0,10 mol L^{-1} foi preparada a partir de ácido orto - fosfórico P.A. (Neon, Suzano, Brasil). A solução de amônia 0,10 mol L^{-1} foi preparada a partir de hidróxido de amônio P.A. (Êxodo Científica, Sumaré, Brasil). Estas soluções foram utilizadas na etapa de síntese, como agentes de ativação. O reagente, fluoresceína sódica, foi utilizado na caracterização do produto. O corante, alaranjado de metila (Vetec, Jaraguá do Sul, Brasil) foi utilizado no estudo de fotodegradação.

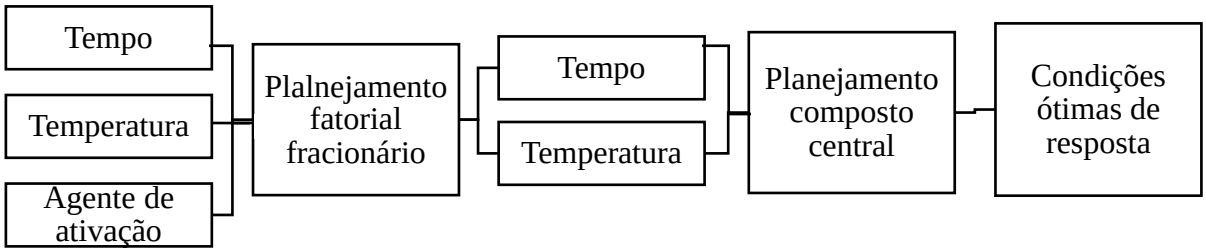
4.2 Preparo de amostra

Aproximadamente 1,0 kg de bagaço de cana-de-açúcar (BCA) foi coletado resíduo de uma empresa sucroalcooleira, a Bambuí Bioenergia S.A., localizada na cidade de Bambuí – MG. O insumo apresentou-se demasiadamente triturado e úmido, isto devido à etapa otimizada de extração dos açúcares da cana-de-açúcar. Logo a amostra foi submetida à etapa de secagem em uma estufa (SL–100, Solab) a 100 °C por 22 h. Após o resfriamento do material, ele foi moído em um moinho de facas (Marconi) e submetido à peneiramento, como descrito por (Sun *et al.*, 2022). O material teve sua granulometria mensurada em uma série de peneiras de Taylor, sendo o material com 48 *mesh* separado e armazenado para uso.

4.3 Otimização multivariada com planejamento experimental

Para a obtenção das melhores condições de síntese de CDs a partir de BCA via HTC, foi realizada a construção de um delineamento experimental para avaliação dos fatores de interesse e os seus níveis. O estudo seguiu o planejamento demonstrado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema do planejamento experimental executado



A variável de resposta considerada foi o percentual de fotodegradação do alaranjado de metila pelos CDs, em um intervalo de 3 horas, determinado empiricamente.

4.3.1 Planejamento experimental: triagem de experimentos

Para a triagem dos fatores e estimativa da influência das variáveis foi determinado os fatores de interesse e os seus níveis, de acordo com o domínio experimental, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores dos níveis empregados na síntese de CDs a partir do bagaço de cana-de-açúcar via HTC para o FFD 2^{3-1} parte A e parte B

Variáveis/ Níveis	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
Tempo (h)	4	24
Temperatura (°C)	120	200
Agente de ativação	H_2O	H_3PO_4 ou NH_3

Para triagem dos parâmetros, tempo, temperatura de síntese hidrotermal e agente de ativação, determinou-se a realização inicial de dois planejamentos fatoriais fracionários 2^{3-1} (FFD 2^{3-1}). O estudo foi executado em duas partes (parte A e parte B) para avaliação dos agentes ativadores: ácido fosfórico (Dutra *et al.*, 2022) e da amônia (Pandiyan *et al.*, 2020). Ambos foram comparados à situação sem ativação, onde foi empregada somente água nos experimentos. O FFD 2^{3-1} parte A demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Matriz de experimentos para o PFF 2^{3-1} Parte A para avaliação do agente ativador, o ácido fosfórico, na síntese de CDs (Valores codificados entre parênteses)

Experimentos	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Agente de ativação
Ensaio 1A	4 (-1)	120 (-1)	H_3PO_4 (+1)
Ensaio 2A	24 (+1)	120 (-1)	H_2O (-1)
Ensaio 3A	4 (-1)	200 (+1)	H_2O (-1)
Ensaio 4A	24 (+1)	200 (+1)	H_3PO_4 (+1)

Para a parte B do FFD 2^{3-1} construiu-se a Tabela 4 abaixo, que se diferencia pelo nível superior da variável qualitativa, o agente de ativação: amônia.

Tabela 4 - Matriz de experimentos para o PFF 2^{3-1} Parte B para a avaliação do agente amônia na síntese de CDs (Valores codificados entre parênteses)

Experimentos	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Agente de ativação
Ensaio 1B	4 (-1)	120 (-1)	NH_3 (+1)
Ensaio 2B	24 (+1)	120 (-1)	H_2O (-1)
Ensaio 3B	4 (-1)	200 (+1)	H_2O (-1)
Ensaio 4B	24 (+1)	200 (+1)	NH_3 (+1)

A execução da matriz de planejamentos decorreu de modo aleatório para a realização de experimentos, assim como o ensaio de fotodegradação do MO pelos CDs resultantes. Os dados obtidos seguiram para tratamento estatístico no *software* - *Statistica® 10.0*, que por sua vez indicou a significância das variáveis sobre a resposta (porcentagem de fotodegradação) e seus níveis (melhores condições de síntese para as variáveis testadas). Nesta etapa, foi avaliado qual o melhor agente de ativação (amônia ou ácido fosfórico ou nenhum) e os melhores níveis de temperatura e tempo para otimização da síntese de CDs, quanto aos valores de fotodegradação do MO.

4.3.2 Planejamento experimental: influência dos fatores sobre a respostas

Após avaliação dos resultados da triagem, determinou-se a aplicação da metodologia de superfície de resposta (RSM) para a otimização das condições de síntese. Inicialmente, foram definidos os intervalos de trabalho para a construção de um planejamento composto central (CCD) (Tabela 5), considerando a água como solvente.

Tabela 5 – Valores dos níveis empregados na síntese e CDs a partir do bagaço de cana-de-açúcar via HTC para o PCC

Níveis/ Variáveis	Nível inferior (-1)	Nível Central (0)	Nível superior (+1)
Tempo (h)	7	14	21
Temperatura (°C)	130	155	180

Por meio do *software* - *Statistica® 10.0*, construiu-se a matriz de experimentos para um planejamento composto central para 2 fatores, que com 3 repetições no ponto central e com pontos ortogonais, para amplificação do estudo (Tabela 6).

Tabela 6 - Matriz de experimentos para o PCC na síntese de CDs (Valores codificados entre parênteses)

Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1.2	7 (-1)	130 (-1)
2.2	7 (-1)	180 (+1)
3.2	21 (+1)	130 (-1)
4.2	21 (+1)	180 (+1)
5.2	4 (-1,141)	155 (0)
6.2	24 (+1,141)	155 (0)
7.2	14 (0)	120 (-1,141)
8.2	14 (0)	190 (+1,141)
9.2	14 (0)	155 (0)
10.2	14 (0)	155 (0)
11.2	14 (0)	155 (0)

Os experimentos do CCD foram executados com água e de modo aleatório, de acordo com os resultados da triagem. Os resultados obtidos foram submetidos ao tratamento estatístico pelo *software* Statistica® *10.0,* que por sua vez informaram a respeito da importância das variáveis sobre a resposta (percentual de fotodegradação de alaranjado de metila), a obtenção de uma superfície de resposta e função matemática que permitiu a obtenção das condições ótimas experimentais.

4.4 Síntese dos CD's derivados de bagaço de cana-de-açúcar

Os pontos de carbono foram obtidos pelo processo de carbonização hidrotérmica (HTC) *one-pot* a partir da biomassa de BCA e um agente de ativação, segundo adaptações dos procedimentos descritos por Sun *et al.* (2022). A síntese foi realizada em uma autoclave de aço inoxidável com um tubo de Teflon® interno (volume aproximado 74,0 mL). Foram transferidos 2,0 g de BCA seco e triturado e homogeneizados com 30,0 mL de água ou do agente de ativação, isto é, a solução de hidróxido de amônio 0,10 mol L^{-1} ou ácido fosfórico 0,10 mol L^{-1}. A temperatura, o tempo de reação e o agente de ativação seguiram os parâmetros determinados nas matrizes de experimentos no item 4.3.1 nas Tabela 3,4 e 6, de acordo com a metodologia do DOE.

Figura 12 - Esquema geral de síntese dos CD's a partir de BCA via HTC *one-pot*

O tempo de reação iniciou-se somente quando a estufa atingiu a temperatura determinada, assim introduziu-se o reator para o aquecimento. Ao término do tempo, aguardou-se o resfriamento por 1,0 h em temperatura ambiente e depois finalizou-se com resfriamento em banho de gelo, como mostrado na Figura 11.

Logo após a realização dos ensaios, o conteúdo do tubo foi filtrado com papel de filtro faixa azul, e lavado duas vezes com água ultrapura, para a obtenção de um volume de 50,0 mL, segundo do procedimento descrito por (Pandiyan *et al.*, 2020).

Em seguida, a suspensão foi devidamente identificada e armazenada sob refrigeração (aproximadamente 4,0 °C), para posterior realização de caracterizações e aplicação.

Eventualmente, as suspensões obtidas nas condições de sínteses otimizadas foram purificadas por meio de uma membrana de diálise Pur-A-Lyzer^{TM} Mega 1000 (Sigma – Aldrich) em água ultrapura por 2 dias, para a realização de microscopias e outras caracterizações específicas.

4.5 Ensaio para fotodegradação do alaranjado de metila

A eficiência fotocatálise de todos os CDs produzidos foram avaliadas por meio da fotodecomposição de uma molécula modelo, o corante alaranjado de metila (MO), usada como molécula modelo.

Conforme metodologia adaptada de (Dutra *et al.*, 2022), foram transferidos 10,0 mL das suspensões de CDs (diluídas 1:10 v v^{-1}) e 40,0 mL de uma solução aquosa de MO (10 mg L^{-1}), em um béquer de 50,0 mL, para a produção da solução teste. A concentração final de

corante na solução teste foi de 8,0 mg L^{-1} e seu volume inicial e final da reação foram monitorados. A câmara de fotodegradação possui uma lâmpada UV baixa (PHILIPS, 250 W, baixa pressão) equipada com um sistema de ventilação (c*oller*), ambos localizados na parte superior. A distância entre a lâmpadas e o reator foi fixada em aproximadamente 10 cm. O sistema de resfriamento com controle de temperatura utilizou em um banho ultratermostático (capacidade:10 L, SolidStreet) com água destilada na temperatura constante de 15,0 °C, uma bomba de aquário submersa (220 L h^{-1}) e mangueiras de poli(cloreto de vinila) em espiral no béquer (Figura 13). Durante o uso do sistema, a temperatura da solução dentro do béquer foi monitorada a cada 30 min.

Para avaliar a eficiência do processo de fotodegradação inicialmente foram conduzidos dois experimentos: (1) sob irradiação da lâmpada UV e com catalisador, os CDs e (2) em ambiente com ausência de luz, ambos com a suspensão de CDs e sob agitação constante. Posteriormente, realizou-se o ensaio de fotodegradação com todos os produtos, por um período de 180 min.

A avaliação da porcentagem de fotodegradação consistiu na irradiação pela lâmpada UV sob uma solução contendo MO (C_{final} = 8,0 mg L^{-1}) e os CDs em suspensão na câmara de fotodegradação. A concentração de MO foi avaliada retirando-se duas alíquotas de 2,0 mL, no tempo 0 mim (T0) e no tempo 180 min (T8), no qual foram adicionados 50,0 μL de uma solução tampão acetato (pH 6,0) e homogeneizadas. Por meio da espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis, foram obtidos os espectros no modo varredura, na faixa de comprimento de onda entre 200-800 nm. O monitoramento da fotodegradação foi realizado no comprimento de onda (λ) de 465 nm, de maior intensidade para AM. Na etapa de leitura, foi utilizada uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico e volume de 2,0 mL. A eficiência de degradação foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$Degradação\ (\%) = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \times 100 \qquad \text{(Equação 1)}$$

Em que, C_0 é a concentração inicial de MO e C_x a concentração residual de MO após um intervalo de tempo. Para a quantificação preparou-se uma curva analítica, com uma faixa de trabalho entre 1,0 mol L^{-1} e 10 mol L^{-1}. As soluções resultantes para o ensaio de fotodegradação foram adicionadas 50,0 μL de solução tampão de acetato (pH= 6), com posterior homogeneização e a leitura pela técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis no λ = 465 nm.

Figura 13 – Câmara de fotodegradação e o sistema de refrigeração com temperatura controlada acoplado ao béquer de 250 mL (à direita), utilizados no trabalho.

Todas as suspensões de CDs produzidas durante o trabalho foram submetidas ao ensaio de fotodegradação descrito. O controle de temperatura do sistema foi aplicado somente nas suspensões de CDs com parâmetros otimizados no CCD, tendo a temperatura aferida em intervalos de 30 min, do início (T0) ao final do ensaio (T7).

4.5.1 Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado com as suspensões de CDs resultantes das condições já otimizadas. Para o estudo, preparou-se a solução teste, descrita no item 4.5, com um volume final de 250,0 mL, que continha: 50,0 mL de uma solução com diluição 1:10 das suspensões de CDs e 200 mL da solução aquosa de MO (10 mg L^{-1}), em um béquer de 250,0 mL.

O ensaio iniciou-se com a retirada de uma alíquota de 2,0 mL do tempo = 0 min, e seguida de intervalos de 20 min até o tempo = 120 min (2 h) e a cada 30 min até o tempo = 180 min (3 h). Para a leitura das alíquotas foram adicionados 50,0 μL de solução tampão de acetato e analisadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis. A concentração remanescente de MO foi averiguada pelo modo varredura, na faixa de comprimento de onda entre 200 - 800 nm, mas sendo monitorado em 465 nm. Para as leituras utilizou-se uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico e volume de cerca de 2,0 mL. A eficiência de degradação foi calculada de acordo com a Eq. 2, no item 4.5.

O modelo para o ajuste definido foi o de Langmuir – Hinshelwood para reações fotocatalíticas pela equação de cinética de primeira ordem (Equação.2) (Zhu *et al.*, 2020).

$$\ln\frac{C}{C_0} = -kt \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde, *Co* e *C* indicam a concentração de corante (mg L^{-1}) inicial (t = 0 min) e ao longo do tempo t7 = (min) de reação e k é a constante de velocidade da reação (min^{-1}).

4.6 Caracterizações

4.6.1 Análises físico-químicas

As caracterizações físico-químicas foram realizadas em todas as suspensões de CDs obtidos. A análises físico-químicas consistiram na medição do pH, da condutividade elétrica (CE) e do potencial Zeta, isto por meio de um condutivímetro (Handlab LF1, Schott), um pHmetro de bancada com um eletrodo de vidro selado (K39 - 1014B, KASVI) à temperatura de 25,0 °C e analisador de partícula e potencial carga (Litesizer^{TM} 500, da Anton Paar) respectivamente. A dosagem de sólidos foi quantificada por meio de análise gravimétrica, em que um volume de 10 mL da suspensão de CDs do CCD e dos obtidos nas condições ótimas foram avaliados.

4.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi efetuada nas amostras de BCA úmido e BCA seco em um equipamento analisador térmico DTG–60H da Shimadzu. As suspensões submetidas ao processe de secagem para obtenção de material sólido suficiente para a realização da análise. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foi submetida a um aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de gás nitrogênio em 50,0 mL min^{-1}. Por meio das curvas de TGA analisou-se a temperatura de degradação (estabilidade química), teor de cinzas e umidade.

4.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi feita nas amostras de BCA úmido, BCA seco e em todos as suspensões dos CDs, após o processo de secagem para obtenção de material sólido suficiente para a realização da análise. A análise permitiu a identificação de presença de grupos funcionais na estrutura do material, por meio das vibrações das ligações químicas. A caracterização foi realizada em um espectrofotômetro IR Prestig-21 da Shimatzu, utilizando o método Attenuated Total Reflectance (ATR) e na faixa de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}.

4.6.4 Espectroscopia de absorção molecular (UV-Vis)

O Espectrofotômetro de Absorção Molecular na região do Ultravioleta e no Visível (UV-Vis) (KASVI), com fonte de lâmpadas de deutério foi empregada para a análise das

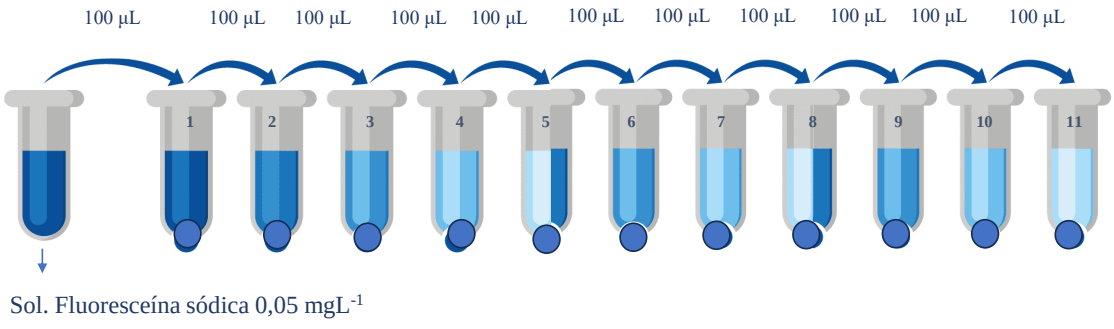
transições eletrônicas no CDs e no ensaio de fotodegradação do alaranjado de metila (MO) pelas dispersões de CDs, Para a leitura, utilizou-se uma cubeta de quartzo, de 10 mm de caminho óptico e volume aproximado de 4,0 mL. Para a espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis, pipetou-se 15,0 µL das suspensões de CDs para uma cubeta e preencheu-se com água ultrapura até volume final de 4,0 mL. Em seguida realizou-se uma varredura de 200 - 800 nm.

4.6.5 Fluorescência e Espectroscopia de fluorescência (FS)

Foi verificada a propriedade de fluorescência em todas as suspensões obtidas por meio de uma luz ultravioleta com comprimento de onda de 365 nm, para a excitação das partículas. Uma caixa com interior preto foi projetada para a captação de imagens, onde a luz foi fixada na parte superior interna e acima do local definido para o posicionamento do frasco de vidro contendo a suspensão com CDs. Um orifício frontal para a posição do frasco de vidro permitiu o registro de imagens nítidas, uma vez que a câmera permaneceu parada e estável em todo o processo. O procedimento descrito foi montando dentro de uma segunda caixa com tampa, para diminuir a presença de luz ambiente e principalmente para padronizar as imagens, uma vez que ocorre interferência com a luminosidade do ambiente.

A espectrofotômetro de fluorescência molecular ocorreu em um espectrofotômetro de fluorescência Cary Eclipse Agilent, empregando-se uma cubeta de 3,5 mL, com caminho ótico de 10 mm. As propriedades de fotoluminescência, assim como o rendimento quântico (QY) foram verificadas nas suspensões de CDs obtidas. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos por meio de diluição seriada da solução da suspensão coloidal de CDs com fator de diluição de 2,0 vezes a cada diluição, ou seja, foi realizado uma diluição 1:1 v v $^{-1}$ sucessivamente (Figura 14). A curva analítica também foi realizada por meio de diluição seriada de uma solução de fluoresceína sódica 0,050 mgL^{-1} com a leitura da absorbância.

Figura 14 - Esquema da diluição seriada realizada para a leitura da espectroscopia de fluorescência das suspensões de *carbon dots* e fluoresceína sódica



A determinação do rendimento quântico (QY) utilizou uma solução referência de fluoresceína (QY= 79%) (Kim *et al.*, 2008), na faixa de emissão de 500-550 nm, e excitação em 324 nm, segundo metodologia adaptada (Aydin *et al.*, 2009).

Os parâmetros obtidos das curvas analíticas referentes à fluoresceína sódica e os CDs seguiram de acordo com a Equação 3, para cálculo do rendimento quântico (QY).

$$QY_x = QY_{ref} \frac{m_x}{m_{ref}} \frac{\eta_x^2}{\eta_{ref}^2} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde, m_x e mr_{ef} referem se à inclinação da curva analítica das amostras e da fluoresceína, respectivamente. Os valores de η_x e ηr_{ef} são os índices de refração dos solventes e QY_{ref} corresponde ao rendimento quântico da fluoresceína em 0,10 mol L^{-1} de NaOH, que equivale a 0,79 (Aydin *et al.*, 2009; YVON, [s.d.]).

4.6.6 Difração de raios X (XDR)

A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X (DRX), em um sistema de difração da Shimadzu, 7000 XRD, com uma velocidade de 1 ° min^{-1}, na faixa angular de 2θ = 5°- 95º a 0,02°/ passos. A fase cristalina será 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. As suspensões de CDs foram analisadas diretamente.

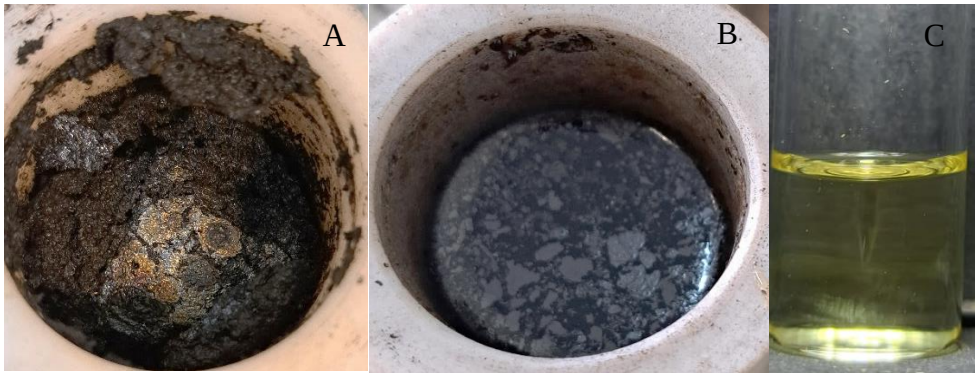
5 RESULTADOS

O insumo (BCA) foi submetido a secagem para armazenamento a longo prazo. A secagem ocorreu 100 °C por 22 h em estufa, com posterior moagem em moinho de facas e separação granulométrica por série de Taylor (Figura 42 - Apêndice) e caracterizado para comparação com o produto da síntese (Figuras 43,44 e 45 - Apêndice).

5.1 Síntese de CDs

Por meio de testes isolados e pesquisa bibliográfica, determinou-se os fatores e a faixa de trabalho inicial, demonstrado na Tabela 2, no item 4.3.1. Os CDs foram sintetizados de acordo com a metodologia do item 4.4 e as matrizes de experimentos citada no item 4.3.1, o FFD 2^{3-1} parte A e parte B. A produção de CDs via HTC gerou uma suspensão contendo os CDs (líquido amarelado), uma parte sólida constituída de biocarvão e resquícios de biomassa, como mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Imagens de (a) biocarvão, (b) suspensão de CDs no reator de Teflon® e (c) suspensão de CDs após o processo de filtração em um tubo (ensaio 3B (4 h; 200 °C; H_2O))



As suspensões de CDs apresentaram coloração amarelada, como descrito na literatura (Ferjani *et al.*, 2024; Thambiraj e Ravi Shankaran, 2016). Por meio do processo de HTC pode-se obter CDs dopados e com tamanho e forma controlados (Arshad, Pal e Sk, 2021; Xu-Cheng *et al.*, 2018). Os produtos foram caracterizados e avaliados quanto a porcentagem de fotodegradação do azo-corante.

5.2 Planejamento fatorial fracionário

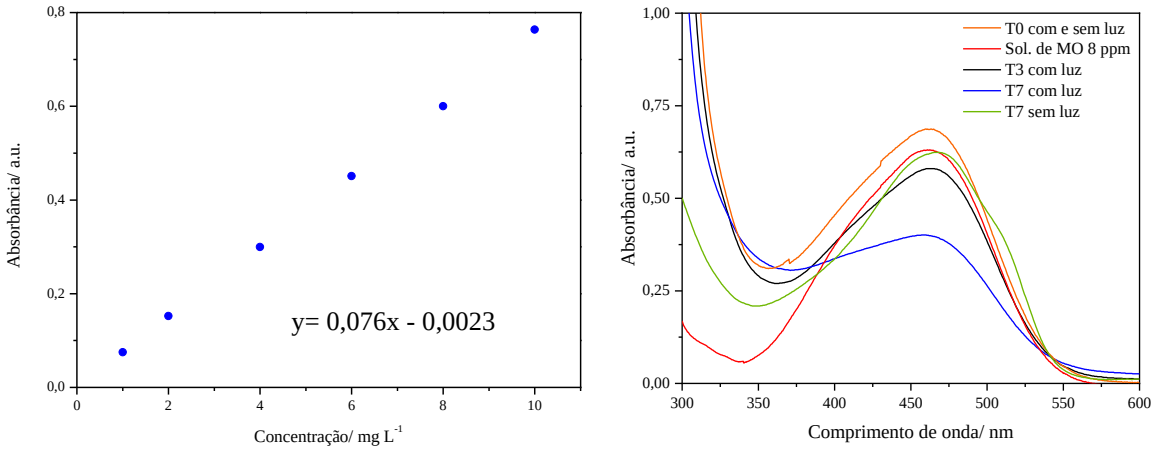
5.2.1 Fotodegradação do alaranjado de metila

Inicialmente, os parâmetros analíticos para a quantificação de alaranjado de metila por espectrometria de absorção molecular na região do visível foram investigados. Para isso, foi construída uma curva analítica, cujos resultados são mostrados na Figura 16.

O modelo linear foi ajustado aos dados experimentais, demonstrando um bom ajuste, com um coeficiente de determinação igual a 1,0 (α=0,05). Por meio da curva analítica determinou-se os limites de quantificação e detecção, que por sua vez foram de 1,9 ppm e 0,65 ppm, respectivamente.

Inicialmente, avaliou-se a ativação do processo de fotodegradação do alaranjado de metila pelos CDs com uma fonte de energia radiante, a luz ultravioleta, assim como o processo de adsorção do corante pelas partículas, ambas empregaram um dos produtos de síntese, o ensaio 3B (4 h;200 °C; H_2O).

Figura 16 - Curva analítica do corante, alaranjado de metila, obtida pela leitura de absorbância em 465 nm e espectro de UV-Vis referente ao ensaio 3B (4 h; 200 °C; H_2O) com luz e sem luz, em um intervalo de 2,5 h e a solução de MO 8 mg mL^{-1}.



Como demonstrado na Figura 16 (à direita), o uso de luz ultravioleta acarretou considerável diminuição da concentração de MO em comparação com o processo sem a fonte de energia, onde ocorre a diminuição da banda a partir do tempo de 0 min (t0), em 465 nm. Logo, o nanomaterial não apresentou eficiência no processo de adsorção razoável, contudo, a ativação fotocatalítica ocorreu com êxito e demonstrando eficiência fotocatalítica satisfatória, que resultaram em 49% e 3% em um intervalo de 2,5 h, respectivamente.

Os ensaios de fotodegradação sucederam-se como descrito no item 4.1, havendo realização de réplicas, em modo aleatório, para os FFD 2^{3-1} parte A e parte B (Tabela 7 e Tabela 8).

Tabela 7 - Resultados referentes a porcentagem de fotodegradação do alaranjado de metila pelo CDs do FFD 2^{3-1} parte A (Valores codificados entre parênteses)

Experimentos	t (h)[a]	T (ºC)[b]	A.A.[c]	%degradação[d]
Ensaio 1A	4 (-1)	120 (-1)	H_3PO_4 (+1)	94 ± 3
Ensaio 2A	24(+1)	120 (-1)	H_2O (-1)	87 [e] ± 1
Ensaio 3A	4 (-1)	200 (+1)	H_2O (-1)	71 [e] ± 3
Ensaio 4A	24(+1)	200 (+1)	H_3PO_4 (+1)	44 ± 11

[a]tempo de síntese. [b]temperatura de síntese. [c]agente de ativação. [d] média ± desvio padrão, n = 2, [e] valores estatisticamente semelhantes (teste F e teste *t*, α=0,05).

O ensaio 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4) possui o melhor resultado (Tabela 7), sendo provenientes do agente de ativação ácido, que atua como um catalisador no processo hidrotérmico (Wongso *et al.*, 2021). No entanto, o ensaio 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) não obteve resultado semelhante, devido ao tempo e temperatura elevados (níveis superiores).

Tabela 8 - Resultados referentes a porcentagem de fotodegradação do alaranjado de metila pelo CDs do do FFD 2^{3-1} parte B (Valores codificados entre parênteses)

Experimentos	t (h)[a]	T (ºC)[b]	A.A.[c]	%degradação[d]
Ensaio 1B	4 (-1)	120 (-1)	NH_3(+1)	14 ± 6
Ensaio 2B	24(+1)	120 (-1)	H_2O (-1)	65 [e] ± 1
Ensaio 3B	4 (-1)	200 (+1)	H_2O (-1)	58 [e] ± 5
Ensaio 4B	24(+1)	200 (+1)	NH_3(+1)	18 ± 1

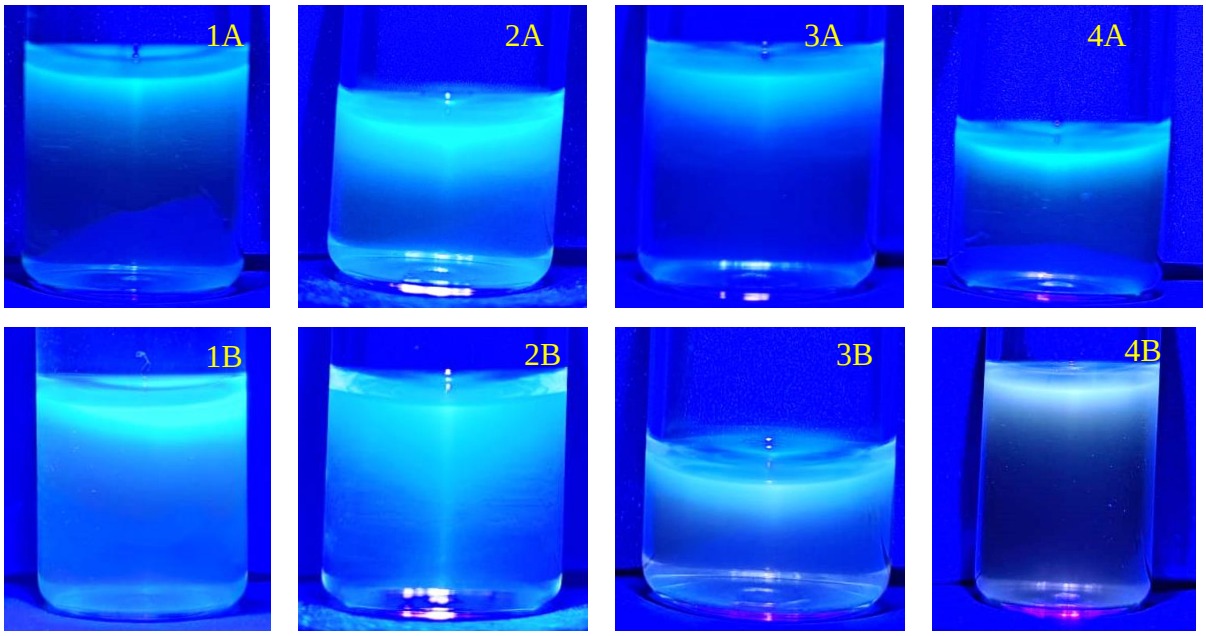
[a]tempo de síntese. [b] temperatura de síntese. [c] agente de ativação. [d] média ± desvio padrão, n = 2, [e] valores estatisticamente semelhantes (teste F e teste *t*, α=0,05).

O percentual de degradação para os ensaios 2B (24 h; 120 °C; H_2O) e 3B (4 h; 200 °C; H_2O) (Tabela 11) demonstraram os melhores resultados (65% e 58%) em comparação com os ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3), com um agente de ativação (14% e 18%)

5.2.2 Caracterizações

As suspensões foram submetidas a luz ultravioleta para a visualização da fluorescência característica dos CDs, como demonstrado na Figura 17.

Figura 17 - Imagens das suspensões de CDs dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O), 3A (4 h; 200 °C; H_2O), 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) e dos ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) excitadas com luz ultravioleta (λ=365 nm)



As suspensões dos CDs obtidos apresentaram emissão de luz visível de coloração azul, quando excitada em 365 nm, que por sua vez indica um tamanho de partícula em torno de 2 nm (Alfi *et al.*, 2022; Chai *et al.*, 2019). (Nugraha, Zainal Abidin, *et al.*, 2021; Pandiyan *et al.*, 2020; Sun e Mosleh, 2023; Thambiraj e Ravi Shankaran, 2016) observaram um comportamento semelhante para os CDs obtidos em seus trabalhos, oriundos de BCA e com tamanho de aproximadamente 2 nm. Visualmente pode-se observar uma maior intensidade nos ensaios 2A, 2B e 1B

As análises físico-químicas das suspensões obtidas na parte A do FFD 2^{3-1} (agente ativador: ácido fosfórico) estão descritas na Tabela 9.

As suspensões dos ensaios 2A (24 h; 120 °C; H_2O) e 3A (4 h; 200 °C; H_2O), apresentaram pH abaixo de 7, ou seja, meio ácido e condutividade elevada, em relação à água ultrapura, indicando a formação de grupos carboxílicos, que ocorre no processo de descarboxilação. Os ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) apresentaram pH inferior aos demais ensaios, devido a resquícios de ácido fosfórico e formação de grupos carboxílicos. Estes ensaios também demonstraram alta condutividade elétrica, proveniente da elevada mobilidade dos íons hidrônios presentes na solução (Ohlweiler, 1976).

Tabela 9 - Resultados referentes ao pH, potencial Zeta, condutividade e rendimento quântico referente as suspensões de CDs do FFD 2^{3-1}: parte A

Ensaios	pH	ζ^a (mV)	σ^b (mS cm^{-1})	Φ^c (%)
1A (4 h;120 °C; H_3PO_4)	1,7	3,0	5.900	6,41
2A (24 h;120 °C; H_2O)	3,5	-17,3	600	8,20
3A (4 h;200 °C; H_2O)	3,6	-15,3	800	8,43
4A (24 h, 200 °C; H_3PO_4)	1,8	3,3	5.400	16,13

[a] Potencial Zeta (ζ), [b] condutividade(σ) e [c] rendimento quântico (Φ)

O potencial Zeta das suspensões dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) exibiram valores positivos, em meio ácido, o que indica a protonação de grupos ácido-base de Brønsted presentes nos CDs (Costa, da *et al.*, 2021). As partículas presentes nos ensaios 2A (24 h; 120 °C; H_2O) e 3A (4 h; 200 °C; H_2O) em meio ácido apresentaram carga negativa. Tyagi *et al.* (2016) também observaram valores negativos do potencial Zeta nos CDs produzidos com resíduo de casca de limão via HTC.

As análises físico-químicas das suspensões do FFD 2^{3-1} referentes à parte B (agente: amônia) foram executadas e descritas na Tabela 10

Tabela 10 - Resultados referentes ao pH, potencial Zeta, condutividade e rendimento quântico referente as suspensões de CDs do FFD 2^{3-1}: parte B

Ensaios	pH	ζ^a (mV)	σ^b (mS cm^{-1})	Φ^c (%)
1B (4 h; 120 °C; NH_3)	8,9	-11,9	3,3	14,16
2B (24 h; 120 °C; H_2O)	4,5	-17,7	0,5	9,76
3B (4 h; 200 °C; H_2O)	3,5	-19,8	0,5	9,44
4B (24 h; 200 °C; NH_3)	4,0	1,3	1,2	8,94

[a] Potencial Zeta (ζ), [b] condutividade(σ) e [c] rendimento quântico (Φ)

As suspensões de CDs 1B (4 h; 120 °C; NH_3) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) exibiram condutividade elevada em virtude de íons hidroxila presentes, que por sua vez possuem alta mobilidade no meio aquoso (Ohlweiler, 1976). Estes ensaios também demonstraram os valores de pH e condutividade elétrica distintos entre si, resultante dos níveis inferiores e superiores aplicados na síntese de cada ensaio, sob os fatores, tempo e temperatura.

Os resultados do potencial Zeta dos ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) sugerem a desprotonação e a protonação de grupos de ácido-base nos CDs, isto por

influência do pH do meio, assim resultando em uma carga negativa e positiva, respectivamente (Costa, da *et al.*, 2021). Um comportamento semelhante foi observado para os ensaios empregando água ultrapura, os ensaios 2B (24 h; 120 °C; H_2O) e 3B (4 h; 200 °C; H_2O), que apresentaram valores negativos em meio ácido. Os valores de potencial Zeta positivos em meio ácido foram observados por Dutra *et al.* (2022), para suspensões de GQDs obtidos a partir de grãos usados da indústria cervejeira via HTC.

Os ensaios 2B (24 h; 120 °C; H_2O) e 3B (4 h; 200 °C; H_2O) do FFD 2^{3-1} parte A e os ensaios 2A (24 h; 120 °C; H_2O) e 3A (4 h; 200 °C; H_2O) do FFD 2^{3-1} parte A, possuem pH abaixo de 7, condutividade elevada e o potencial Zeta negativo em um meio ácido, em relação à água ultrapura utilizada. Estes resultados indicam a presença de grupos carboxílicos dos CDs obtidos, além da reprodutibilidade do material pelo processo.

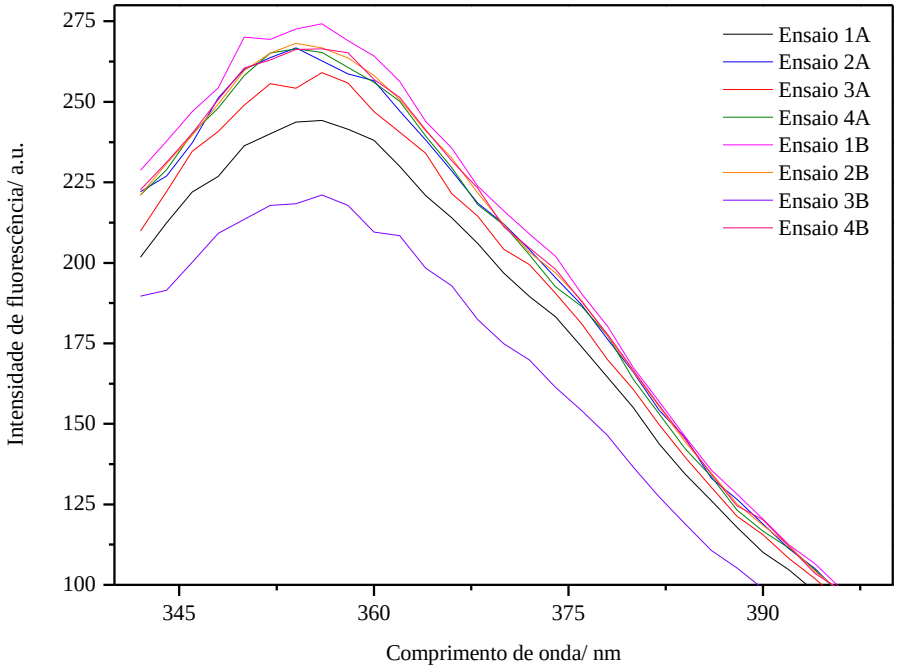
No geral, observou-se uma carga negativa sobre a camada de cisalhamento na maioria dos CDs sintetizados, isto também é observado em outros CDs oriundos de biomassas diferentes (Anushree e Philip, 2019; Moonrinta *et al.*, 2018; Oza *et al.*, 2015)

As propriedades fotoluminescentes foram avaliadas de acordo com o item 4.6.5, com a construção de uma curva analítica do material de referência, a fluoresceína sódica, e leituras das suspensões de CDs diluídas em série (Figura 18), e assim foram obtidos os valores de rendimento quântico (QY), por meio da equação 3. A curva analítica apresentou um m_{ref} igual a 4587,80 e R^2 igual a 1,0 (Gráfico 3– Apêndice).

Os espectros de fluorescência do FFD 2^{3-1} parte A e parte B demonstram maior intensidade de fluorescência em torno de 362 nm, que foi utilizado para os cálculos do QY. Em relação aos valores de QY, todas as suspensões de CDs correspondentes aos ensaios com o ensaio 4A (24 h; 200 °C; $H_3 PO_4$) e o ensaio 1B (4 h; 120 °C; NH_3) apresentaram resultados ligeiramente maiores, isto indica uma influência dos parâmetros de tempo e temperatura nos níveis superiores e inferiores, nesta ordem.

Alfi *et al.* (2022) e colaboradores produziram CDs dopados com nitrogênio a partir de BCA via HTC, que por sua vez obtiveram valores de QY de até 24,81%. Os autores realizaram um pré-tratamento no insumo e avaliaram durante síntese a razão massa/ solvente na síntese dos nanomateriais. O uso de agentes de ativação não influenciou diretamente os valores de QY dos CD's produzidos em ambos FFD, assim com os percentuais de fotodegradação não se relacionam com os valores de QY.

Figura 18 - Espectros de fluorescência para as suspensões coloidais contendo CDs referentes a diluição 11, provindas dos FFD 2^{3-1}: parte A e B.

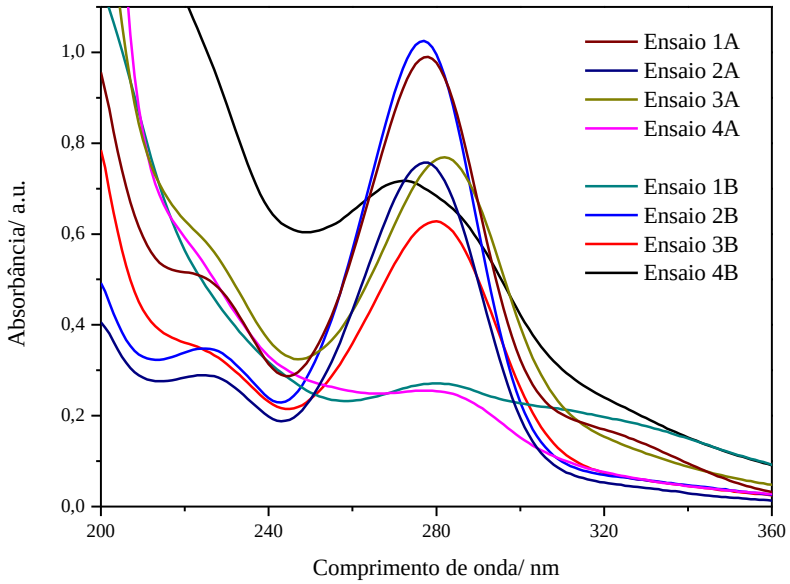


Wongso *et al.* (2021) relataram o aumento do *band gap* de CQDs com a presença de grupos hidroxila na superfície, assim aumentando a diferença de energia entre o HOMO e LUMO e promovendo o deslocamento para a região do visível. Este comportamento foi observado no ensaio 1B (4 h; 120 °C; NH_3), que por sua vez empregou uma base de Brønsted em sua síntese.

Os espectros resultantes da técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis indicam as transições eletrônicas permitidas no material. A leitura empregou um micro volume das suspensões dos CDs (~25 µL), para a obtenção de valores de absorbância inferiores a 1,0 (Figura 19). Os resultados da fotodegradação acompanham a intensidade de absorbância das transições eletrônicas na região do UV-Vis, no qual os ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) exibem a maior e menor banda em torno de 280 nm, referente as transições eletrônicas $\pi - \pi^*$, conforme a Figura 19.

Todos os ensaios apresentaram uma banda acentuada em torno de 280 nm, com exceção dos ensaios ensaio 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) e ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), que foram de baixa intensidade, contudo possuem os maiores valores de QY.

Figura 19 - Espectros na região do UV-Vis dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O), 3A (4 h; 200 °C; H_2O), 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) do FFD 2^{3-1} : parte A e os ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) do FFD 2^{3-1}: parte B



Segundo Sun *et al.* (2022), uma banda localiza em 268 nm e em 305 nm indicam transições eletrônicas do π para π* referente as ligações de C sp^2 em estruturas aromáticas e transições eletrônicas do orbital n para π* em ligações C=O, como visto nos espectros de absorção molecular dos CQDs e N-CQDs 13. Os autores sintetizaram CQDs e N-CQDs via HTC com BCA e ureia, como agente de ativação.

Os CQDs obtidos a partir de BCA pré-tratada via HTC por Chai *et al.* (2019), também exibiram transições eletrônicas semelhantes, em 280 nm e em 320 nm, respectivamente. Este comportamento foi constatado no ensaio 1B (4 h; 120 °C; NH_3) (λ1~280 nm e λ2 ~328 nm).

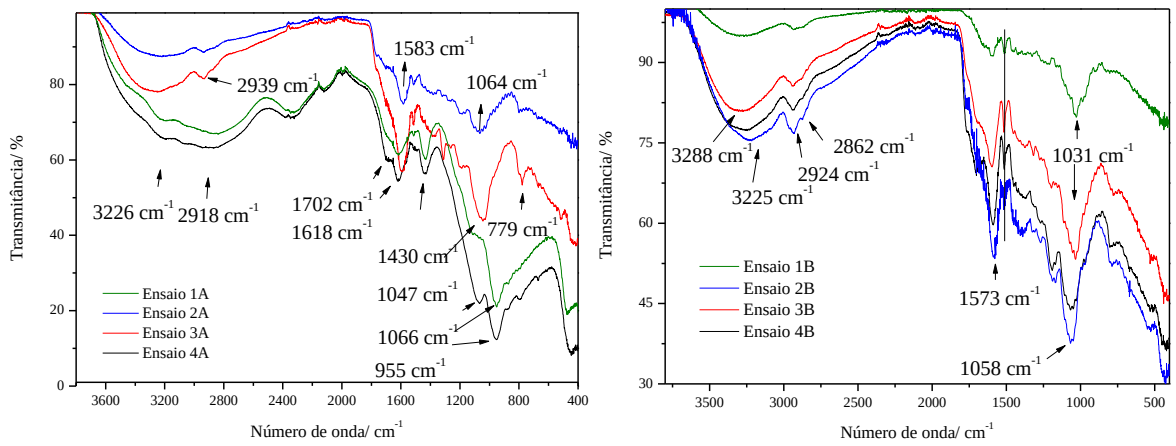
Pandiyan *et al.* (2020) observaram em seus CQDs sintetizados com BCA e ácido cítrico via HTC, bandas de absorção na região do UV-Vis em 233 nm, também visto nos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O) e 2B (24 h; 120 °C; H_2O) (Figura17). A transição eletrônica em 233 nm corresponde as ligações C=C presentes em seus CQDs.

As Figuras 20 e 21 apresentam os espectros na região do infravermelho das suspensões de CDs provenientes do FFD 2^{3-1} parte A, do FFD 2^{3-1} parte B e do BCA seco, para a análise dos grupos funcionais presentes nos CDs e no insumo.

Os espectros do FFD 2^{3-1} parte A e do FFD 2^{3-1}: parte B apresentaram uma banda referente as ligações νN – H/νO – H de aminas, álcoois e fenóis com ligações de hidrogênio, entre 3500 - 3100 cm^{-1} (Figura 21 – faixa azul). Sendo os ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) resultantes do uso de um agente de

ativação, possuem um alargamento da banda e deslocamento para menores frequências, isto decorrente da grande quantidade de ligações de hidrogênio e interações intermoleculares. Um comportamento semelhante também foi observado para os ensaios empregando água, nos ensaios 2 A/B (24 h; 120 °C; H_2O) e 3A/B (4 h; 200 °C; H_2O), em ambos os planejamentos.

Figura 20 - Espectros na região do infravermelho do FFD 2^{3-1}: parte A (à esquerda) e parte B (direita), com bandas indicadas.



Estes mesmos grupos funcionais estão presentes na biomassa (BCA) (Figura 43 – Apêndice). Segundo Gond and Gupta (2020) e Carvalho *et al.* (2021) as bandas entre 3419-3392 cm^{-1} indicam ligações υO-H presentes na celulose, hemicelulose e lignina no BCA.

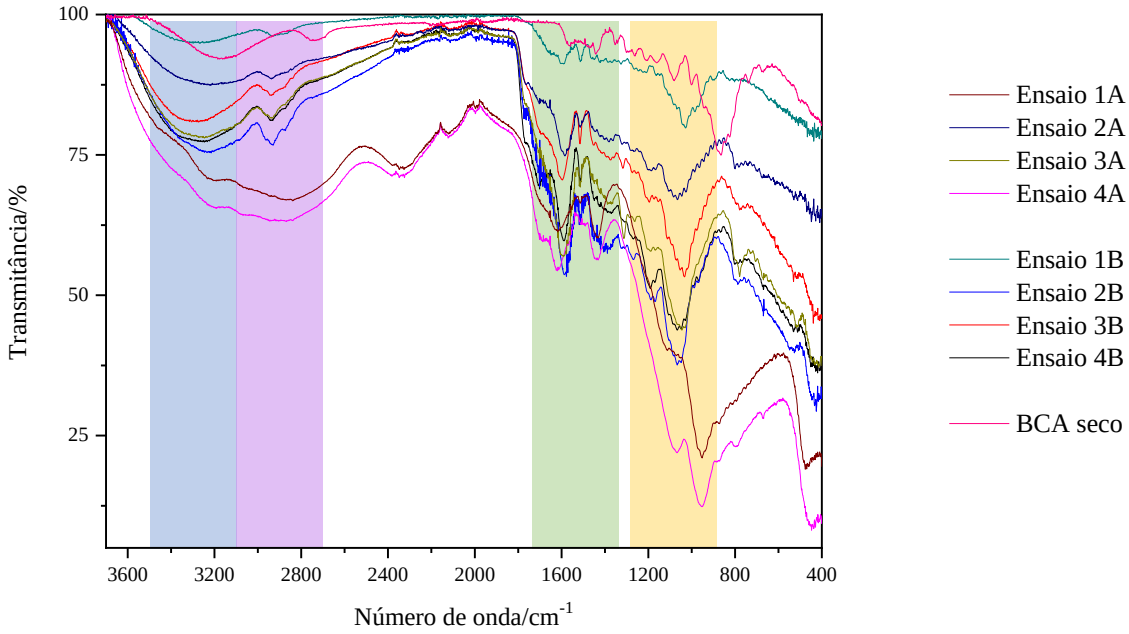
A confirmação dos grupos funcionais, álcoois, fenóis e aminas, ocorre pela aparição das bandas de maior intensidade relacionada ao estiramento das ligações C – O, C – N e C – C, entre 1300 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} (Figura 21 – faixa verde). Na biomassa, ocorrem bandas intensas no espectro nesta região, que mostram a vibração de ligações de ácidos carboxílicos, estruturas aromáticas e da ligação C-O-C do anel de piranose (Barbosa, 2007; Carvalho *et al.*, 2021; Gond e Gupta, 2020)

A presença do estiramento das ligações C – H sp^3 alifáticos foram indicados pela presença da banda em 2939 cm^{-1} nos ensaios 2A (24 h; 120 °C; H_2O) e 3A (4 h; 200 °C; H_2O) e nos ensaios 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; H_3PO_4) apresentam duas bandas muito próximas, em 2924 cm^{-1} e 2862 cm^{-1}.

As ligações de νC – H sp^2 (anéis aromáticos e alcenos) ocorrem em frequências maiores que 3000 cm^{-1}, contudo esta banda não foi visualizada em nenhum ensaio, devido a sobreposição do alargamento das ligações de hidrogênio. Na região de 3150-2800 cm^{-1},

encontram-se bandas pertencentes as ligações νC – H sp^2 e νC – H sp^3, nesta ordem (Figura 21 – faixa lilás).

Figura 21 - Espectro na região do infravermelho dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O), 3A (4 h; 200 °C; H_2O) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) do FFD 2^{3-1} parte A, dos ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) do FFD 2^{3-1} parte B e do percursor, o BCA.

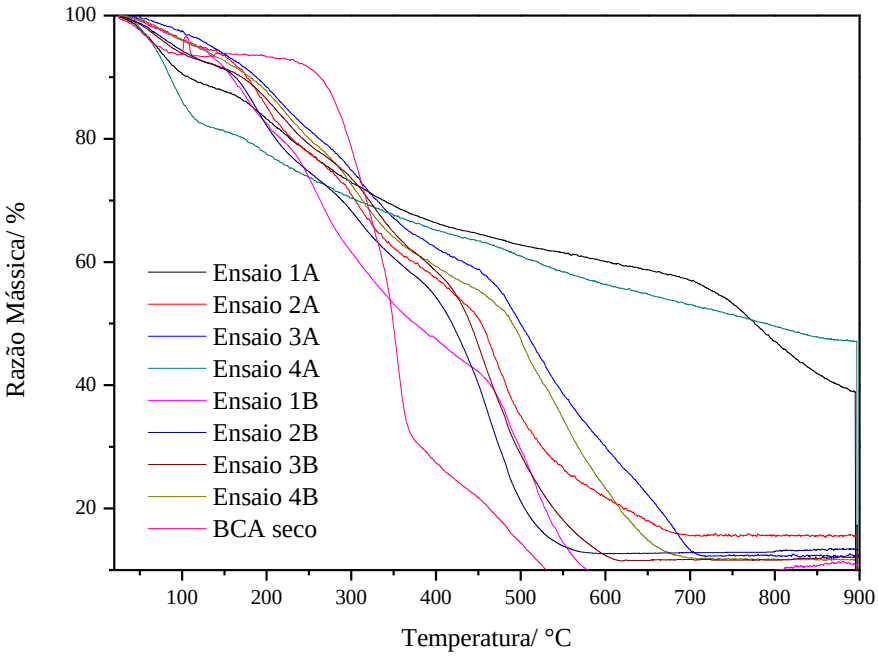


As bandas com menor intensidade, entre 1760 cm^{-1} a 1450 cm^{-1}, representam os estiramentos das ligações C = O e C = C pertencente aos grupos carboxílicos e em anéis aromáticos, respectivamente (Figura 21 – faixa verde), que estão presentes nos CDs e na biomassa (Barbosa, 2007; PAVIA *et al.*, 2015). As bandas de média e forte intensidade na região de 1600 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} correspondem a ligação C = C de anéis aromáticos (PAVIA *et al.*, 2015).

Laluce *et al.* (2019) observaram as bandas em 1604 cm^{-1} e em 1735 cm^{-1} como pertencentes aos grupos acetil presentes na hemicelulose, da amostra de BCA. Os espectros dos ensaios 2 (24 h; 120 °C; H_2O) e ensaios 3 (4 h; 200 °C; H_2O) do FFD 2^{3-1}: parte A e parte B possuem valores de banda semelhantes entre si, indicando uma reprodutibilidade dos materiais.

Por meio da TGA, avaliou-se o comportamento térmico do material de partida e os CDs produzidos na triagem, como demonstrado na Figura 22.

Figura 22 - Curvas termogravimétricas dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O), 3A (4 h; 200 °C; H_2O) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) do FFD 2^{3-1} parte A, dos ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3), 2B (24 h; 120 °C; H_2O), 3B (4 h; 200 °C; H_2O) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3) do FFD 2^{3-1}: parte B e do percursor, o BCA, em atmosfera de N_2.

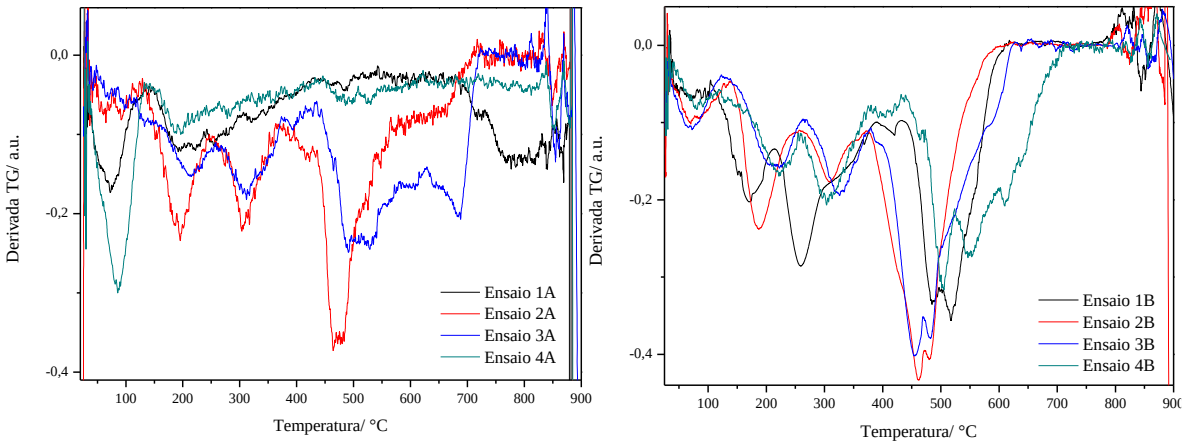


Inicialmente, pode-se averiguar que os ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) não efetuaram sua total decomposição, logo possuem estabilidade térmica superior aos demais. As amostras em específico devem ser repetidas, com o aumento do intervalo de temperatura.

Todos os termogramas dos ensaios do FFD 2^{3-1} parte A, Parte B e da biomassa mostraram perda de massa entre 200 °C à 700 °C, com exceção dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4). O evento térmico de perda de massa mais acentuado ocorreu em torno de 450 °C, como indicado pela DTG (Figura 21)

Tyagi *et al.* (2016) e colaboradores verificaram um evento térmico de perda de massa em torno de 420 °C relacionado à degradação de fortes ligações covalentes de grupos funcionais presentes em seus CDs oriundos da biomassa, casca de limão, via HTC. Este fato, foi observado principalmente nos ensaios 2 (24 h; 120 °C; H_2O) e 3 (4 h; 200 °C; H_2O) e nos ensaios 1B (4 h; 120 °C; NH_3) e 4B (24 h; 200 °C; NH_3), onde empregaram água e uma base de Brønsted na produção.

Figura 23 – Derivada das curvas termogravimétricas do material proveniente dos ensaios do FFD 2^{3-1} parte A e dos ensaios do FFD 2^{3-1} parte B, em atmosfera de N_2.



Sobre a biomassa, observou-se perdas de massa durante a degradação do BCA, que se referem à perda de moléculas de água fracamente ligadas à superfície da biomassa e a degradação dos componentes presentes no bagaço (hemicelulose, lignina, entre outros), como relatado por Laluce *et al.* (2019). A degradação dos constituintes da biomassa ocorre entre a faixa de temperatura de 220-350°C, com a quebra das ligações de celulose e despolimerização de hemicelulose. A decomposição da lignina aconteceu em uma temperatura mais elevada, entre 350-500°C, isto pois apresenta vários grupos funcionais constituídos de oxigênio com variações térmicas e estabilidade (Gond e Gupta, 2020; Kusuma *et al.*, 2023; Laluce *et al.*, 2019). Assim como mostra na TGA e confirmado na DTG (Figuras 46 e 47 - Apêndice) da biomassa empregada no estudo.

Os resultados do teor de umidade e de cinzas do BCA foram 17% e 3,7% respectivamente, encontram-se próximos aos estudos com bagaço de cana-de-açúcar da literatura (Boruah *et al.*, 2020; Chai *et al.*, 2019; Kusuma *et al.*, 2023; Laluce *et al.*, 2019).

Os teores de umidade e cinzas dos CDs obtidos no estudo foram demonstrados na Tabela 11. Dentre os resultados, destacam-se o teor de cinzas dos ensaios 1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4) e 4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4) que estão 51% acima da média. Os materiais do FFD 2^{3-1} Parte B apresentam valores superiores ao teor de cinzas do BCA, isto sugere a presença de sais inorgânicos.

Tabela 11– Resultados referente aos teores de umidade e cinza dos CDs dos FFD 2^{3-1}: parte A e parte B

Ensaios	TU[a] (%)	TC[b] (%)	Ensaios	TU[a] (%)	TC[b] (%)
1A (4 h; 120 °C; H_3PO_4)	9,4	39,0	**1B (4 h; 120 °C; NH_3)**	3,8	10,0
2A (24 h; 120 °C; H_2O)	4,0	16,0	**2B (24 h; 120 °C; H_2O)**	5,6	13,0
3A (4 h; 200 °C; H_2O)	2,4	13,0	**3B (4 h; 200 °C; H_2O)**	3,9	12,0
4A (24 h; 200 °C; H_3PO_4)	15,0	47,0	**4B (24 h; 200 °C; NH_3)**	6,1	12,0

[a] teor de umidade e [b] teor de cinzas

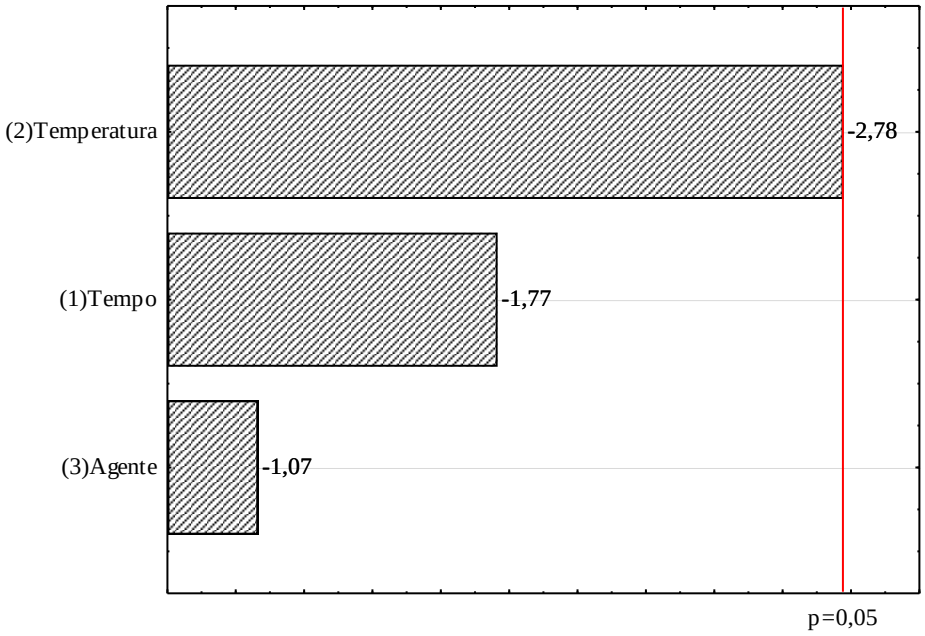
Por meio das caracterizações, contatou-se a transformação da biomassa em CDs, cujo ensaios demonstraram a formação de grupos funcionais observados pelo FTIR, mudança de pH e pelas propriedades fotoluminescentes.

5.2.3 Tratamento estatístico

Os resultados da fotodegradação do MO pelos CDs em um intervalo de 3,0 h foram inseridos no *software* Statistica® *10.0*, assim gerando o gráfico de Pareto para a avaliação das variáveis e seus níveis, como mostra a Figura 24 e 25.

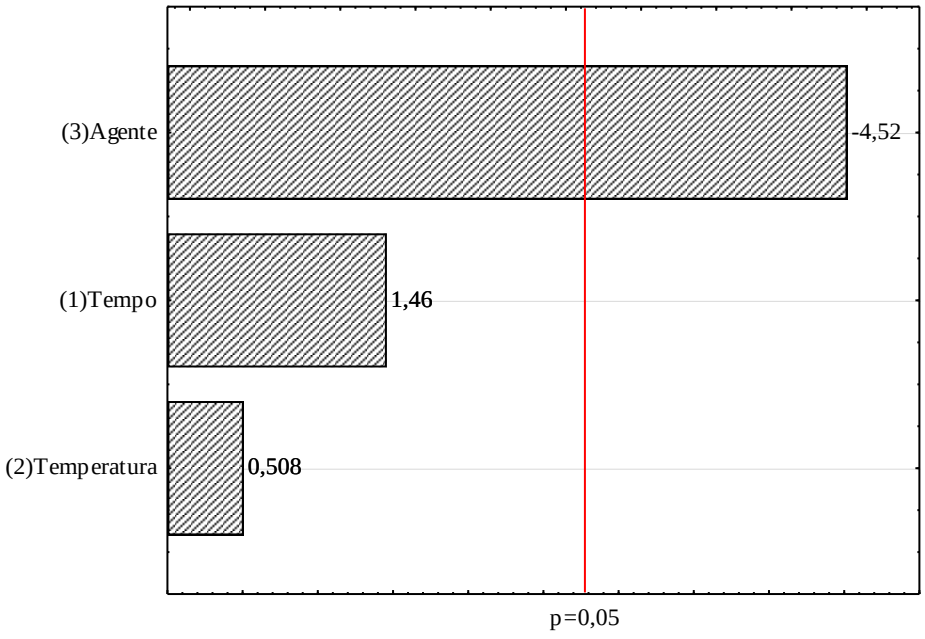
Os resultados do FFD 2^{3-1} parte A indicam um efeito proeminente da temperatura no nível inferior (120 °C), sendo este efeito mais relevante do que os efeitos das variáveis tempo e agente de ativação, a um nível de 5% de significância (α= 0,05). Os fatores tempo e agente de ativação não se mostraram significativos (Figura 24) para o sistema.

Figura 24 - Gráfico de Pareto referente ao FFD 2^{3-1} parte A



O gráfico de Pareto do FFD 2^{3-1} parte B (Figura 24) mostra a variável - agente de ativação com efeito significativo a um nível de 5% de significância (p = 0,05), indicando a água como melhor agente de ativação, quando comparada à amônia para as condições verificadas. Os fatores tempo e temperatura não mostraram efeitos importantes para o sistema estudado.

Figura 25 - Gráfico de Pareto obtido com o FFD 2^{3-1} parte B



As conclusões dos FFD 2^{3-1}: parte A e B acompanham os resultados mais satisfatórios das caracterizações de fluorescência e TGA, como demonstrado pelos ensaios 1A (4 h; 12,0 °C; H_3PO_4), 2A (24 h; 120 °C; H_2O) e 2B (24 h; 120 °C; H_2O). Contudo, estes ensaios não apresentaram os maiores de QY, mas valores razoáveis.

Logo, os CDs obtidos a partir do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar mostraram-se potencialmente promissores para a remoção do azo-corante, alaranjado de metila. Os efeitos da temperatura (120 °C) e o agente de ativação (água) mostraram maior importância sobre a resposta, com porcentagens de fotodegradação entre 14% e 94%, assim considerou-se o uso de água como solvente na HTC para a próxima etapa de investigação. Liu *et al.* (2022b)Liu e colaboradores avaliaram os nanocompósitos ZnO/BNQD na fotodegradação de corantes, azul de metileno e alaranjado de metila sob irradiação de luz UV, que demonstraram desempenhos fotocatalíticos superiores, com valores entre 91% e 98%. Na literatura foram obtidos os valores satisfatórios, mas associando CDs com outros metais.

5.3 Planejamento composto central

Os estudos preliminares permitiram a avaliação do melhor agente de ativação, sendo definido o solvente água para a próxima etapa de investigação. As variáveis tempo e temperatura foram avaliadas através da metodologia de superfície de resposta, com o planejamento composto central (CCD) para a otimização das condições de síntese. O planejamento foi executado em triplicata e aleatoriamente.

5.3.1 Fotodegradação

Como descrito no item 4.5, as suspensões de CDs obtidas no CCD foram avaliadas através dos ensaios de fotodegradação do MO. O experimento foi realizado de modo aleatório e com replicatas, como demonstrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados do percentual de fotodegradação do MO pelos CDs obtidos pelo CCD para dois fatores (Valores codificados entre parênteses)

Experimentos	t(h)[a]	T(°C)[b]	%degradação[c]
Ensaio 1.2	7 (-1)	130 (-1)	67 ± 1,4
Ensaio 2.2	7 (-1)	180 (+1)	93 ± 0,2
Ensaio 3.2	21 (+1)	130 (-1)	88 ± 0,7
Ensaio 4.2	21 (+1)	180 (+1)	80 ± 7,7
Ensaio 5.2	4 (-1,141)	155 (0)	71 ± 5,1
Ensaio 6.2	24 (+1,141)	155 (0)	83 ± 0,6
Ensaio 7.2	14 (0)	120 (-1,141)	87± 0,9
Ensaio 8.2	14 (0)	190 (+1,141)	54 ± 3,3
Ensaio 9.2	14 (0)	155 (0)	75 ± 3,1
Ensaio 10.2	14 (0)	155 (0)	89 ± 2,2
Ensaio 11.2	14 (0)	155 (0)	83 ± 2,9

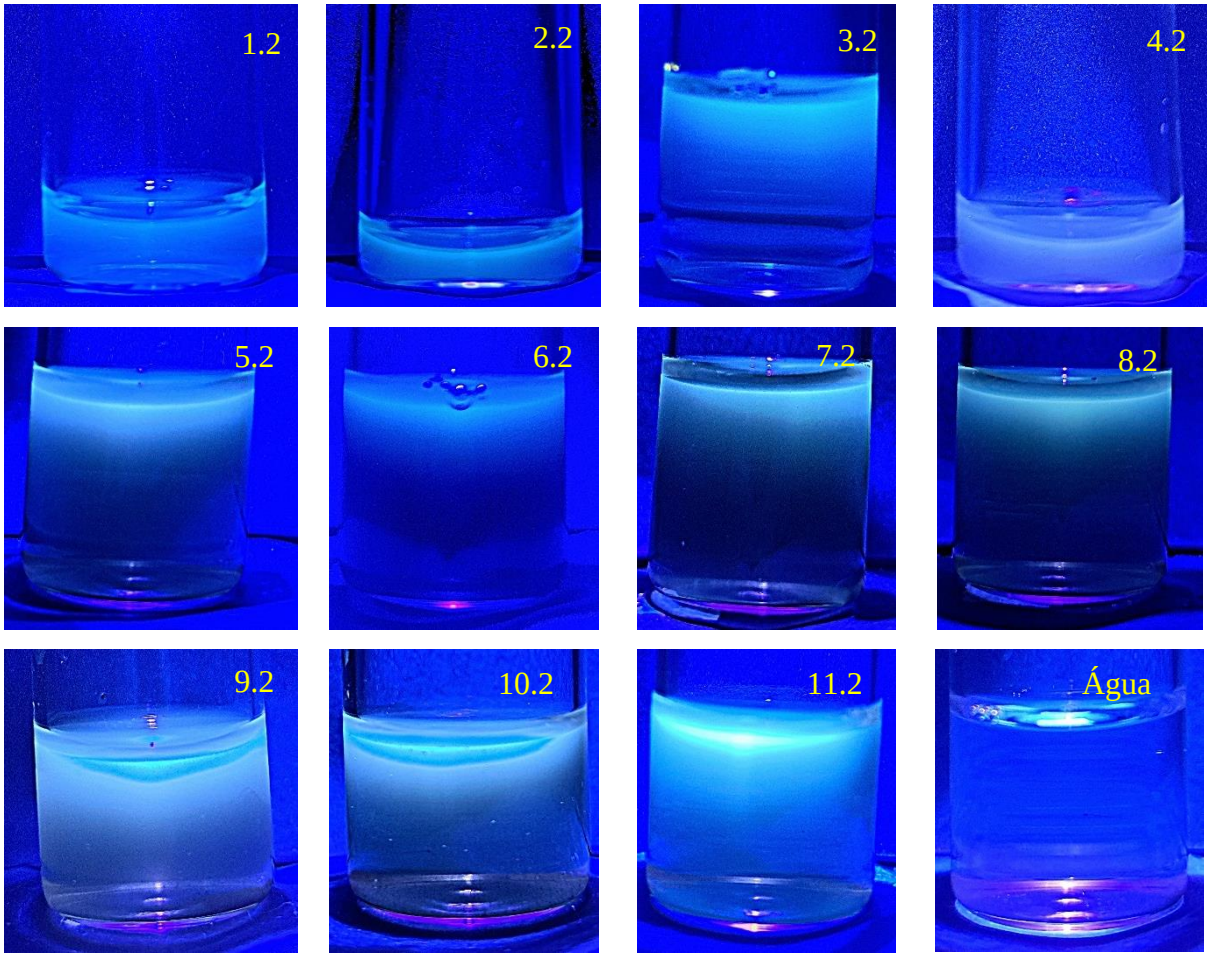
[a] tempo de síntese. [b] temperatura de síntese. [c] média ± desvio padrão, n = 1.

Os maiores valores de fotodegradação foram obtidos pelos ensaios 2.2 (7,0 h, 180 °C) com tempo e temperatura em níveis antagónicos, (-1) e (+1), respectivamente. Os ensaios 2.2 (21 h, 130 °C) e 7.2 (14 h, 120 °C) destacaram-se com valores em torno de 88%, também observado para o ensaio 10.2 (14 h, 155 °C), no ponto central. A suspensão proveniente da combinação de tempo de 14 h e temperatura de 190 °C (maior temperatura) resultou no menor valor de porcentagem de degradação do MO, sugerindo que houve maior carbonização do BCA e não produziu CDs adequados para catálise ou um baixo rendimento.

5.3.2 Caracterizações

As suspensões obtidas do planejamento composto central de dois fatores foram submetidas a luz ultravioleta para a visualização da fluorescência característica dos CDs, como demonstrado na Figura 26. As suspensões de CDs obtidas no CCD também exibem propriedades fluorescentes características e indica um tamanho de partícula de aproximadamente 2 nm, como descrito no item 5.2.2.

Figura 26 – Imagens das suspensões contendo CDs dos ensaios 1.2 (7,0 h, 130 °C), 2.2 (7,0 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,1 h, 155 °C), 6.2 (23,9 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120°C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C), 11.2 (14 h, 155 °C) e água sob luz ultravioleta (λ=365 nm)



As propriedades físico-químicas foram avaliadas nas suspensões de CDs, onde observou-se que todos os ensaios apresentaram o pH abaixo de 7 (meio ácido) e elevada condutividade elétrica, em relação à água ultrapura, assim indicando a formação de grupos carboxílicos, que ocorre no processo de descarboxilação (Tabela 13). Os CDs apresentam excelentes valores de condutividade elétrica, o que lhes permite a transferência de elétrons rapidamente em reações eletroquímicas (Mansuriya e Altintas, 2021).

A dosagem de sólidos na suspensão de CDs foi mensurada por análise gravimétrica em cada suspensão. Os resultados indicam a massa de CDs e impurezas presentes nas suspensões, que por sua vez sugerem uma variação no rendimento de material produzido em cada ensaio, com dados variaram entre 1,9 g L^{-1}e 8,5 g L^{-1} (Tabela 13).

Tabela 13 - Resultados de pH, condutividade, dosagem de sólidos e o rendimento quântico dos CDs obtidos com o CCD para dois fatores

Ensaio	**Condições**	**pH**	**ζ[a] (mV)**	**σ[b] (mS cm^{-1})**	**Φ[c] (%)**	**C[d] (g L^{-1})**
1.2	(7 h, 130 °C)	2,1	-6,5	510	10,9	4,1
2.2	(7 h, 180 °C)	3,5	-24,7	610	11,8	2,5
3.2	(21 h, 130 °C)	2,4	-11,9	600	7,6	2,7
4.2	(21 h, 180 °C)	2,2	-17,7	690	8,9	3,2
5.2	(4 h, 155 °C)	1,1	-9,1	550	9,6	8,5
6.2	(24 h, 155 °C)	2,4	-16,5	560	7,5	2,2
7.2	(14 h, 120 °C)	1,4	-10,7	590	10,9	3,5
8.2	(14 h, 190 °C)	4,0	-29,1	660	12,2	3,0
9.2	(14 h, 155 °C)	1,6	-15,2	530	4,5	1,9
10.2	(14 h, 155 °C)	1,2	-8,8	620	9,4	2,3
11.2	(14 h, 155 °C)	3,8	-25,7	600	12,3	2,3

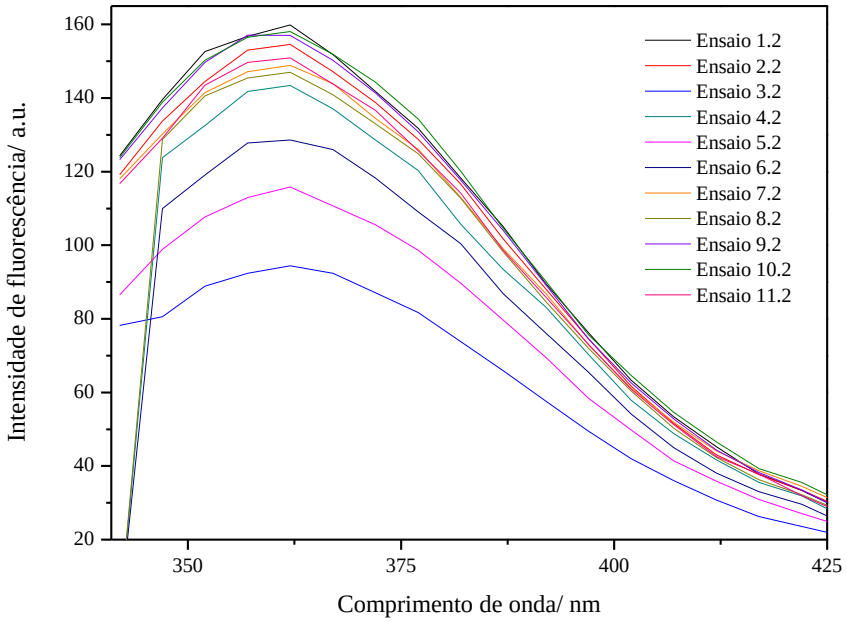
[a] Potencial Zeta (ζ), [b] condutividade (σ), [c] rendimento quântico (Φ) e [d] dosagem de sólidos (C).

As propriedades fluorescentes e o rendimento quântico foram realizados como descrito anteriormente, no item 5.2.2, os quais apresentaram resultados em torno de 10,0% (Tabela 12). Os espectros de fluorescência dos 11 ensaios (Figura 27) demonstraram emissão máxima em aproximadamente 362 nm, sob excitação de luz fixada em 324 nm, faixa aproximada a encontrada em outros trabalhos com BCA (Pandiyan *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2021).

O potencial Zeta das suspensões exibiram valores negativos, em meio ácido, assim como observado por Leuterio *et al.* (2022) e colaboradores, que produziram CNDs provenientes de carragena e galactose via HTC. A superfície negativa indica a desprotonação de grupos ácido-base de Brønsted presentes nos CDs, como mencionado anteriormente no item 5.1.1.

A estabilidade térmica dos nanomateriais foi avaliada pelas curvas da TGA (Figura 28), que indicam eventos térmicos de perda de massa característicos dos CDs, em aproximadamente 150 °C e 500 °C (Figura 49 – Apêndice). Tal comportamento foi mencionado anteriormente (5.2.2).

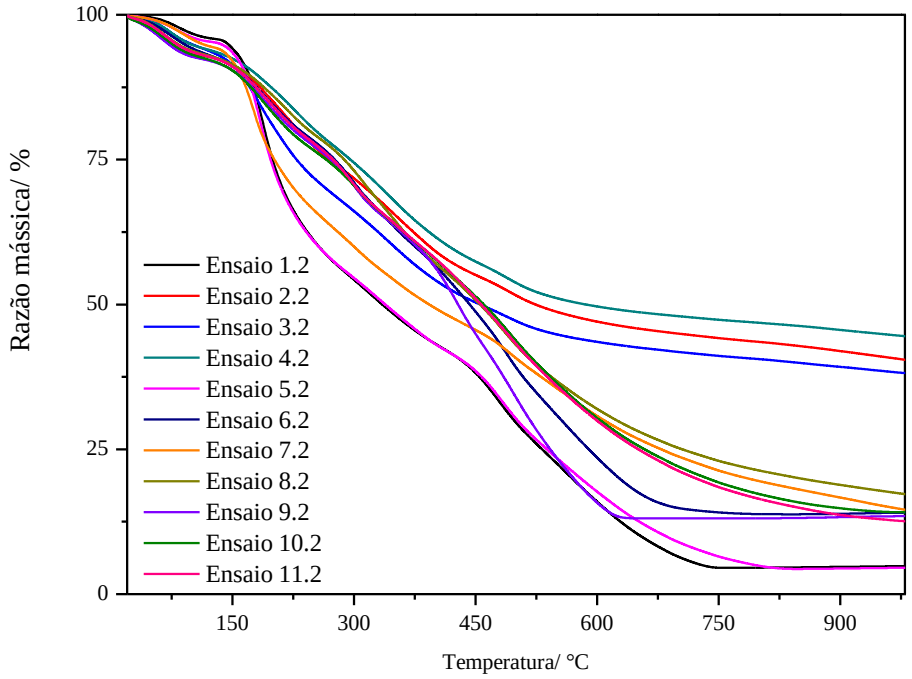
Figura 27 - Espectros de fluorescência das suspensões contendo CDs (diluição 11) provindas dos ensaios 1.2 (7 h, 130 °C), 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,1 h, 155 °C), 6.2 (23,9 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120 °C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C), 11.2 (14 h, 155 °C)



Os CDs referentes aos ensaios 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C) e 4.2 (21 h, 180 °C) possuem altos teores de cinzas e curva de TGA com comportamento semelhante (Figura 28). Estes CDs apresentam temperatura e/ou tempo elevados, que sugere a influência destes fatores no nível superior (+1) sobre carbonização dos nanomateriais. Este comportamento também foi observado nos CDs obtidos com o FFD 2^{3-1} parte A e B, no item 5.2.2.

Entretanto, os ensaios 1.2 (7 h, 130 °C) e 5.2 (4,1 h, 155 °C) apresentam condições de síntese em níveis inferiores, o que demonstraram teores de cinzas relativamente baixos e alguns semelhantes ao BCA (TC=3,5%).

Figura 28 – Curva termogravimétrica dos CDs presente nas suspensões dos ensaios 1.2 (7 h, 130 °C), 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,1 h, 155 °C), 6.2 (23,9 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120 °C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C), 11.2 (14 h, 155 °C) em atmosfera de N_2.



Os teores de umidade e cinzas foram obtidos por meio da TGA, com valores médios de 5,5% e 20%, respectivamente (Tabela 14). Dentre os resultados, observou-se que os maiores teores de cinzas são dos ensaios com os valores de tempo ou temperatura no nível superior, além de apresentarem os melhores resultados da fotodegradação do MO (Tabela 12). Isto sugere que os pontos de carbono com um sistema mais organizado, que implica em maior estabilidade térmica, possuem melhor desempenho fotocatalítico.

Tabela 14 – Valores de umidade e cinzas do CDs do CCD com dois fatores (Valores codificados entre parênteses)

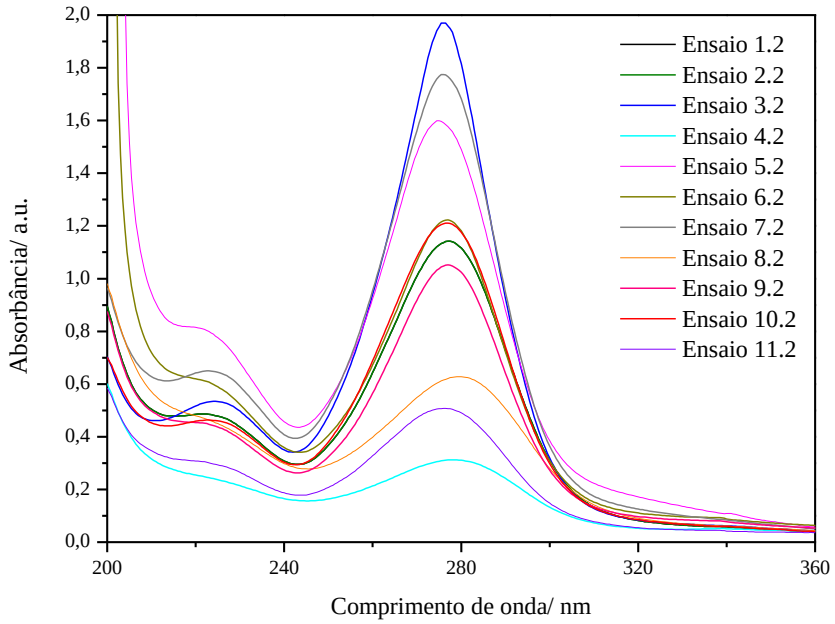
Experimentos	Tempo (h)	Temperatura (°C)	TU (%)[a]	**TC (%)[b]
Ensaio 1.2	7 (-1)	130 (-1)	3,2	4,9
Ensaio 2.2	7 (-1)	180 (+1)	6,5	40,0
Ensaio 3.2	21 (+1)	130 (-1)	5,1	38,0
Ensaio 4.2	21 (+1)	180 (+1)	5,2	44,0
Ensaio 5.2	4 (-1,141)	155 (0)	3,9	4,6
Ensaio 6.2	24 (+1,141)	155 (0)	5,8	14,0
Ensaio 7.2	14 (0)	120 (-1,141)	4,2	14,0
Ensaio 8.2	14 (0)	190 (+1,141)	6,2	17,0
Ensaio 9.2	14 (0)	155 (0)	7,2	14,0
Ensaio 10.2	14 (0)	155 (0)	6,9	14,0
Ensaio 11.2	14 (0)	155 (0)	6,4	13,0

[a] teor de umidade e [b] teor de cinzas

As transições eletrônicas foram avaliadas mediante aos espectros na região do UV-Vis obtidos com a leitura de um micro volume (15 μL) das suspensões dos CDs do CCD (Figura 29 e Figura 48 - Apêndice). Todos os ensaios também apresentam uma banda em 280 nm e uma banda menos intensa em torno de 230 nm, que correspondem a região no UV-Vis característica do CDs oriundo de biomassa (Arshad, Pal e Sk, 2021; Atchudan *et al.*, 2020).

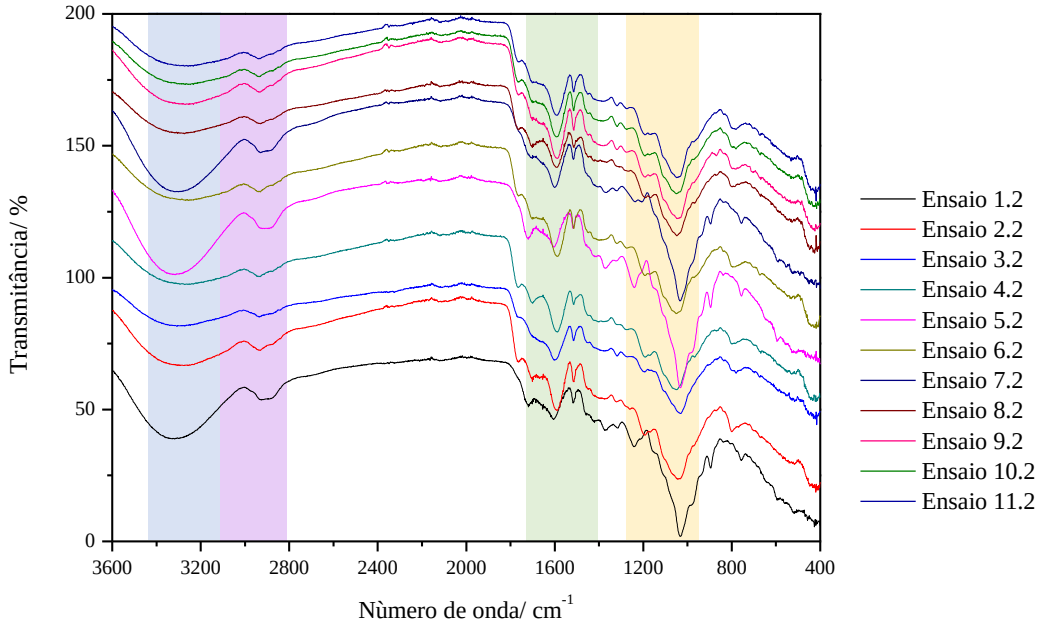
Segundo Boruah *et al.* (2020), os CDs apresentam uma banda acentuada entre 260–280 nm, isto decorrente de transições eletrônicas do π para o π* de sistemas conjugados com ligações π. Bem como, (Thambiraj e Ravi Shankaran, 2016) em seu trabalho, em que obtiveram CQDs via pirólise do BCA com ácido cítrico. Os autores relatam uma banda de alta intensidade em 283 nm, que pode indicar as transições das ligações carbono sp^2 hibridizado de anéis aromáticos.

Figura 29 - Espectros na região do UV-Vis dos ensaios 1.2 (7 h, 130 °C), 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,10 h, 155 °C), 6.2 (23,90 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120 °C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C) e 11.2 (14 h, 155 °C).



A presença de grupos funcionais foi avaliada pelos espectros na região do infravermelho da parte sólida das suspensões de CDs (Figura 30).

Figura 30 - Espectros na região do infravermelho dos ensaios 1.2 (7 h, 130 °C), 2.2 (7 h, 180 °C), 3.2 (21 h, 130 °C), 4.2 (21 h, 180 °C), 5.2 (4,10 h, 155 °C), 6.2 (23,90 h, 155 °C), 7.2 (14 h, 120 °C), 8.2 (14 h, 190 °C), 9.2 (14 h, 155 °C), 10.2 (14 h, 155 °C), 11.2 (14 h, 155 °C).



Como averiguado anteriormente no item 5.2.1, os espectros exibem bandas em áreas, que correspondem aos estiramentos:

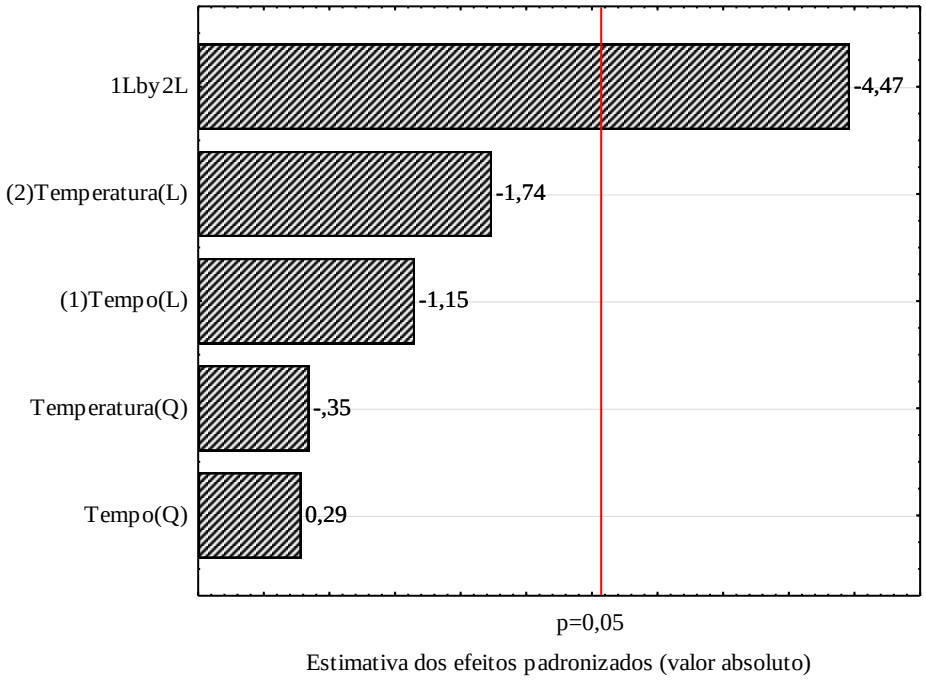
- das ligações N – H/O – H, presente em aminas, álcoois e fenóis com ligações de hidrogênio (Faixa azul),
- das ligações C – H sp^2 (anéis aromáticos) / C – H sp^3 alifáticos (Faixa lilás),
- das ligações C = O e C = C (em conjugação), presente em grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos) e nos anéis aromáticos (Faixa verde) e
- das ligações C – O e C – N de aminas, álcoois e fenóis (Faixa amarela) (PAVIA *et al.*, 2015).

Os nanomateriais produzidos no CCD apresentaram algumas variações entre si, assim demonstrando a influência do tempo e temperatura nas suspensões.

5.3.3 Tratamento estatístico

Os dados foram inseridos na matriz de experimentos no software Statistica® 10.0 para análise estatística, que por sua vez gerou o gráfico de Pareto (Figura 31).

Figura 31 – Gráfico de Pareto referente aos resultados do CCD



Pelo gráfico de Pareto foi evidenciado um efeito elevado e significativo na interação entre os dois fatores em estudo, o tempo e a temperatura. A interação demonstrou ser antagônica, os ensaios com menor temperatura e maior tempo assim como aqueles com maior temperatura e menor tempo apresentaram altos valores de fotodegradação (tabela 12). A

variável temperatura apresentou um efeito proeminente para o sistema em seu nível inferior, mas a variável tempo não demonstrou efeito significativo.

Dentre os efeitos avaliados no gráfico de Pareto, somente a temperatura e a interação entre os dois fatores foram relevantes para o CCD ao nível de 5% de significância (p = 0,05).

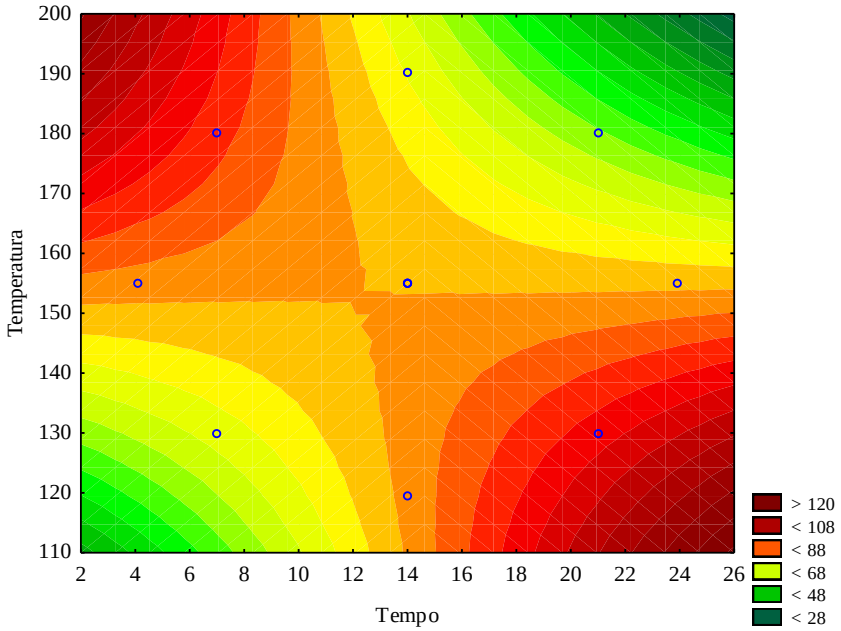
Com os resultados obtidos, pode-se escrever a equação do modelo ajustado (equação 4).

$$y = 80 - 27Tt \qquad \text{Equação 4}$$

Sendo y correspondente a resposta, a fotodegradação do MO, o t referente ao tempo de síntese e o T referente a temperatura.

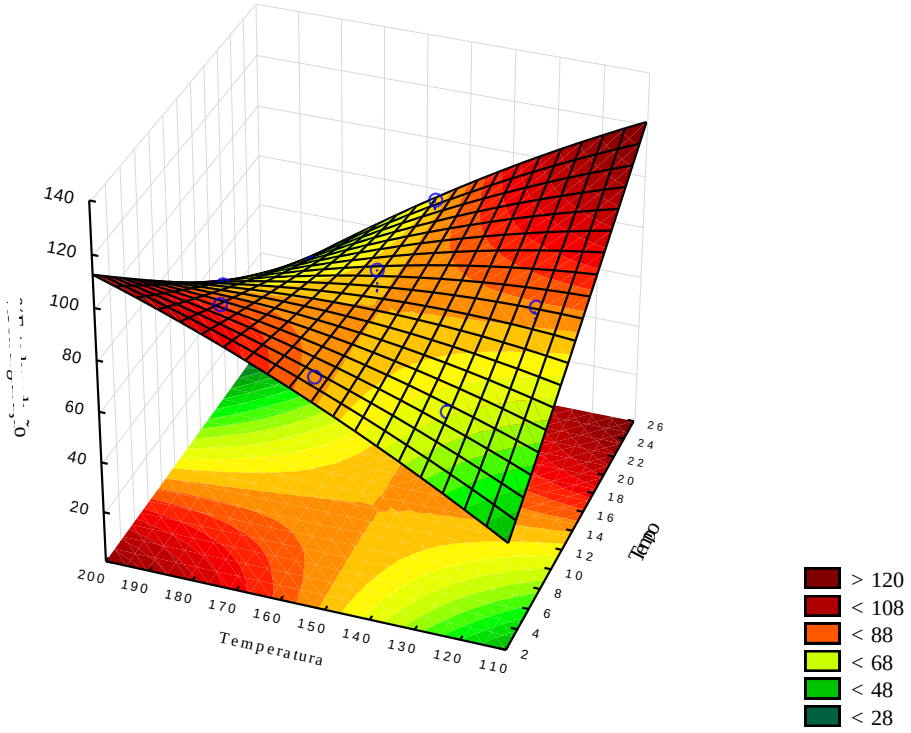
Por meio da equação 4 pode-se gerar a forma da superfície de resposta do sistema. Os gráficos de curvas de contorno (Figura 32) e a superfície quadrática (Figura 33) foram obtidos para a identificação do caminho da região ótima, onde estão demonstrados a localização dos ensaios em ambos os gráficos, por meio de pontos azuis.

Figura 32 - Curvas de contorno referente ao CCD descrito na Tabela 15



A superfície quadrática demonstrou um ponto de sela, que sugere a expansão do planejamento para alcançar o ponto de máximo. Contudo, o caminho para expansão do estudo não é viável, devido a deformação do termoplástico (poli(tetrafluoretileno), conhecido como Teflon®) que ocorre no reator interno quando submetido a temperatura acima de 200 °C, como indica a superfície (Amorim, de *et al.*, 2011).

Figura 33 – Superfície de resposta referente ao CCD



Em contrapartida, nos pontos extremos observados na Figura 32, foram alcançadas elevadas porcentagens de fotodegradação do MO, o que permite o uso como ponto ótimo para as melhores condições de síntese. As regiões de extremo, apresentam predisposição para obtenção de percentuais de fotodegradação de MO próximos a 100%. Como indicado no gráfico, os valores obtidos nas condições ótimas para a síntese dos CDs ocorrem nas áreas de coloração vermelho mais intenso (vinho), sendo esses parâmetros: (A) 2 h a 200 °C e (B) 24 h a 110 °C.

5.4 Otimização multivariada

O CCD possibilitou a modelagem do sistema para a metodologia de superfície de resposta obter as condições de síntese, ou seja, o caminho de máxima inclinação. Os valores dos níveis obtidos pelo tratamento estatístico estão demonstrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores descodificados da região ótima de síntese de CDs de BCA

Experimentos	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Solvente
Síntese A	2	200	Água
Síntese B	24	110	Água

As sínteses foram realizadas com descrito no item 4.4, e seus produtos de interesse submetidos a caracterizações e avaliação da propriedade fotocatalítica dos CDs.

5.4.1 Fotodegradação do alaranjado de metila

As suspensões de CDs provenientes de condições otimizadas foram avaliadas quanto ao percentual de fotodegradação do MO, O como descrito no item 4.5. Os ensaios também foram avaliados sem resfriamento inicialmente e pelo período de 180 mim e 360 min. O experimento foi realizado de modo aleatório e com replicatas (Tabela 16).

Tabela 16 – Resultados referentes aos ensaios de fotodegradação do alaranjado de metila pelos CDs em condições otimizadas sem controle de temperatura.

Experimentos	**t (h)[a]**	**T (°C)[b]**	**%degradação (%) 3 horas[c]**	**%degradação (%) 6 horas[c]**
Síntese A	2	200	90,5[d] ± 2,2	99,4 [e] ± 0,2
Síntese B	24	110	92,3 [d] ± 0,1	96,9 [e] ± 1,2

[a]tempo de síntese. [b] temperatura de síntese. [c] média ± desvio padrão, n = 3.

[d,e] valores estatisticamente semelhantes (Teste F e Teste *t*, α=0,05).

Os resultados obtidos foram condizentes com o esperado, de acordo, com a área da superfície de resposta. No período de 360 min (6 h), houve aumento razoável, principalmente na síntese A, que alcançou 99% de fotodegradação do MO.

Resultados semelhantes também foram observados por Shafique *et al.* (2022) e colaboradores, que avaliaram o potencial de fotodegradação de MO de nanopartículas de TiO_2 e do nanocompósito de CQDs/ TiO_2 em diferentes valores de pH. O estudo mostrou resultados muito satisfatórios, com a execução de 5 ciclos de reuso.

Tabela 17 – Resultados referentes aos ensaios de fotodegradação do alaranjado de metila pelos CDs em condições otimizadas em um período de 3 horas.

Experimentos	**%degradação (%)a**	**%degradação (%)a**
	Sem refrigeração	Com refrigeração*
Síntese A	91 c,d ± 2	87 c ± 9
Síntese B	91d ± 11	71 ± 9

[a] média ± desvio padrão, n = 3, [b] temperatura média de 33°C; [c,d] valores estatisticamente semelhantes (Teste F e Teste *t*, a=0,05).

A fim de avaliar os resultados do ensaio de fotodegradação com temperatura controlada e próximo de valores obtidos em ETA's e no meio ambiente, realizou-se o ensaio

com controle de temperatura (Tabela 18) por meio do sistema descrito no item 4.1.1. A temperatura foi aferida em ambas as condições para comparação, com descrito no item 4.1.1.

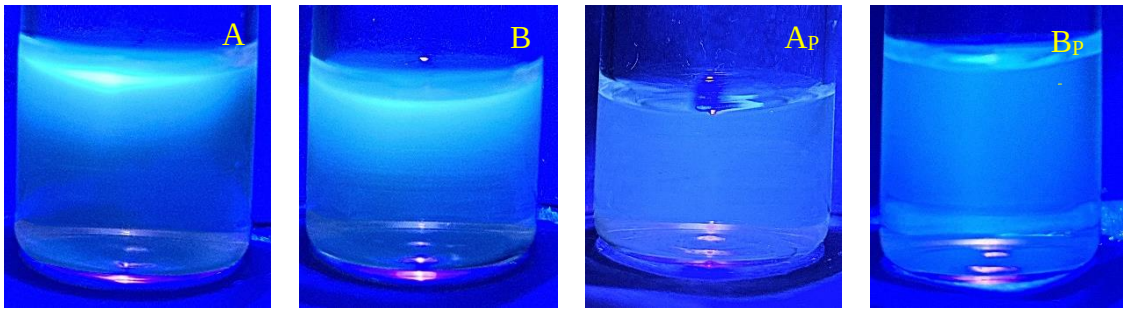
O controle de temperatura causou uma diminuição da porcentagem de fotodegradação, onde a síntese B demonstrou maior queda. O uso de um sistema de resfriamento durante o ensaio de fotodegradação proporcionou um controle de temperatura semelhante as condições ambientais em ETA's e ETE's, reduzindo a temperatura máxima de 40 °C para 33 °C, a evaporação de água excessiva no béquer e a interferências da temperatura ambiente (onda de calor).

Os resultados apresentam valores semelhantes aos mencionados na Tabela 16, não havendo diferença significativa com o uso do controle de temperatura do sistema. Pode-se constatar, que os parâmetros empregados na síntese demonstraram percentuais elevados de fotodegradação do MO, apesar da falta de purificação do produto.

5.4.2 Caracterizações

A princípio a fluorescência dos CDs foi averiguada por meio da excitação em 356 nm (Figura 34). As suspensões de CDs iniciais foram filtradas por uma membrana de diálise, para purificação da suspensão, e ambas apresentaram coloração amarelada, como descrito na literatura (Alfi *et al.*, 2022; Chai *et al.*, 2019).

Figura 34 - Suspensões de CDs obtidos nas condições ótimas da síntese A (2 h, 200 °C), síntese B (24 h, 110 °C), síntese A_P (2 h, 200 °C, purificada por diálise) e síntese B_P (24 h, 110 °C purificada por diálise) excitada com luz ultravioleta (λ=365 nm)



As suspensões dos CDs brutas e purificadas das sínteses A e B demonstraram emissão de luz visível de coloração azul sobre a superfície e de modo uniforme, respectivamente, indicando um tamanho de partícula de aproximadamente 2 nm, como descrito no item 5.2.2. (Alfi *et al.*, 2022; Barus *et al.*, 2019; Grewal *et al.*, 2022; Nugraha, Sambudi, *et al.*, 2021; Pandiyan *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2022) também relataram em seus trabalhos, com suspensões de CDs provenientes de BCA.

Tabela 18 - Resultados referentes ao pH, condutividade e concentração das suspensões de CDs obtidos nas condições ótimas

Experimentos	t (h)[a]	T (°C)[b]	pH	ζ[c] (mV)	σ[d] (mS cm^{-1})	Φ[e] (%)	C[f] (g L^{-1})
Síntese A	2	200	2,5	-14,6	480	1,0	30
Síntese B	24	110	2,1	-11,2	590	0,9	33

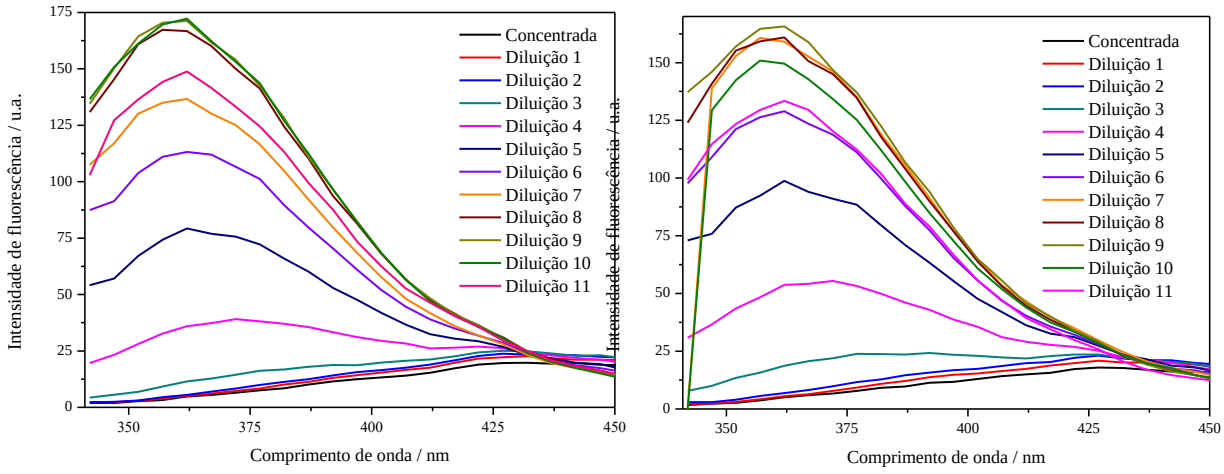
[a] Tempo de síntese, [b] temperatura, [c] potencial Zeta (ζ), [d] condutividade (σ), [e]rendimento quântico (Φ)e [f] dosagem de sólidos (C)

As propriedades físico-químicas foram verificadas, assim como a concentração de sólidos nas suspensões (Tabela 18). Os valores de pH, condutividade e QY foram semelhantes, apesar das condições distintas entre os ensaios A e B. O pH abaixo de 7 (meio ácido) e condutividade em torno de 540 mS cm^{-1} devido ao processo de descarboxilação durante síntese do CDs, como mencionado anteriormente. Estes valores de pH abaixo de 7 também foram observados por Dutra *et al.* (2022) em suas suspensões de GQDs obtidos a partir de grãos usados da indústria cervejeira via HTC.

Os valores do potencial Zeta encontram-se fora da faixa entre -10mV e +10 mV, o que indica estabilidade à longo prazo e retardamento da aglomeração das partículas (Leuterio *et al.*, 2022).

A concentração de sólidos apresentou resultados superiores as sínteses anteriores (Tabela 18). Os CDs e outras partículas (impurezas) compõe os sólidos presentes nas suspensões de CDs brutas.

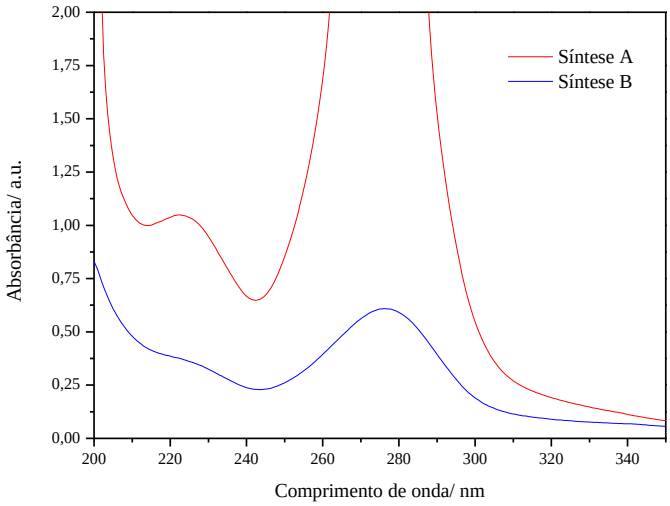
Figura 35 - Espectros de fluorescência das suspensões coloidais contendo CDs e suas diluições da síntese A (à esquerda) e da síntese B (à direita).



Os valores máximos de rendimento quântico (QY) da síntese A e B foram de 14% e 8,1%, respectivamente, em 362 nm (Figura 35). Na literatura, os rendimentos quânticos das suspensões de CDs oriundos de BCA mostraram resultados próxmos, com valores em torno de 19% (Pandiyan *et al.*, 2020; Thambiraj e Ravi Shankaran, 2016)

A leitura por varredura na região do UV-Vis das suspensões contendo CDs obtidos nas condições otimizadas foram realizadas para a avaliação das transições eletrônicas (Figura 36). Os CDs resultantes das sínteses A e B possuem uma banda em 280 nm referente as transições eletrônicas do orbital π - π* de ligações insaturadas, como observado em outros trabalhos (Atchudan *et al.*, 2020; Boruah *et al.*, 2020).

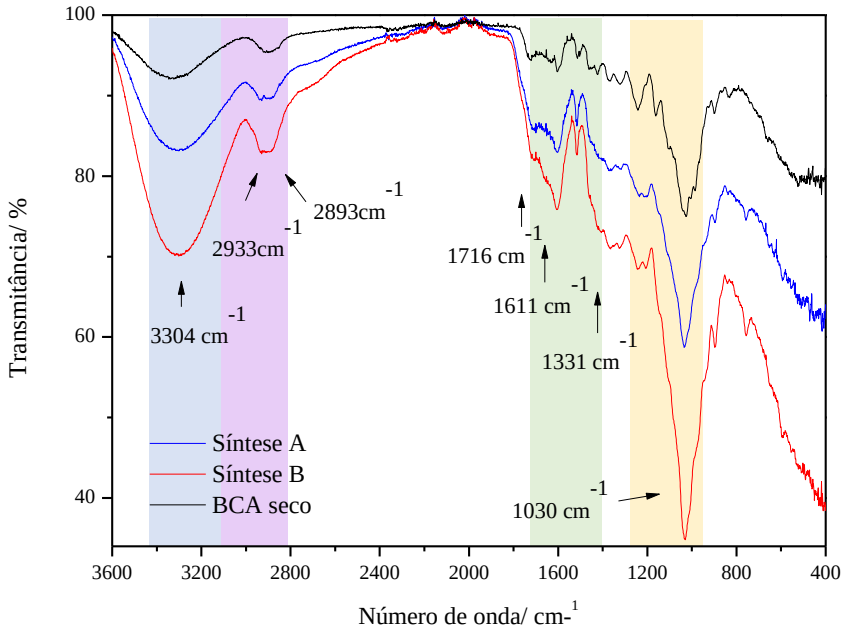
Figura 36 - Espectro na região do UV-Vis das suspensões de CDs referentes a síntese A (15 µL) e síntese B (15 µL).



Nugraha, Sambudi *et al.*, (2021) também constatou uma banda em 236 nm no espectro de absorção molecular de seus CQDs e N-CQDs, que por sua vez indica transição π para π* das ligações carbono sp2 aromático, assim como uma banda primária em torno de 225 nm na síntese A. Apesar do uso de micro volumes na análise e menor concentração de sólidos presentes na suspensão, a síntese A apresentou uma banda intensa em 280 nm.

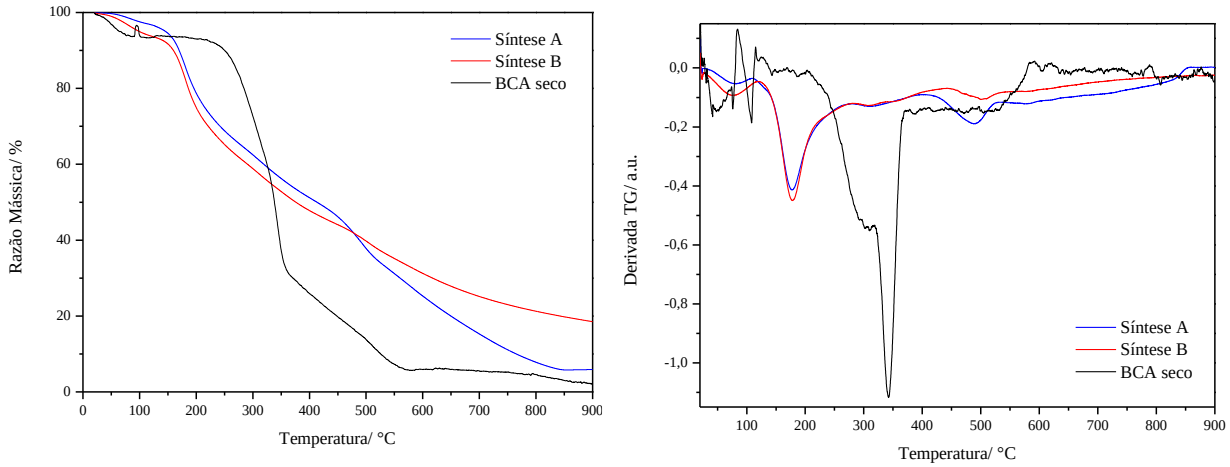
A Figura 37 apresenta os espectros na região do infravermelho do BCA e das suspensões de CDs da síntese A e B, onde foi identificado as principais bandas dentro das regiões com os principais grupos funcionais dos CDs. As faixas de colorações azul, lilás, verde e amarelo correspondem as regiões com ligações νN-H/νO-H, ligações νC-H, ligações νC=O/νC=C e ligações νC-O/νC-N, nesta ordem, como mostrado anteriormente no item 5.2.1 (PAVIA *et al.*, 2015).

Figura 37 - Espectro na região do infravermelho do sólido presente nas suspensões de CDs obtidos nas condições ótimas da síntese A e síntese B.



As curvas de TGA dos CDs referentes a síntese A e B foram avaliados e comparados com a biomassa (BCA), como demonstrado na Figura 38.

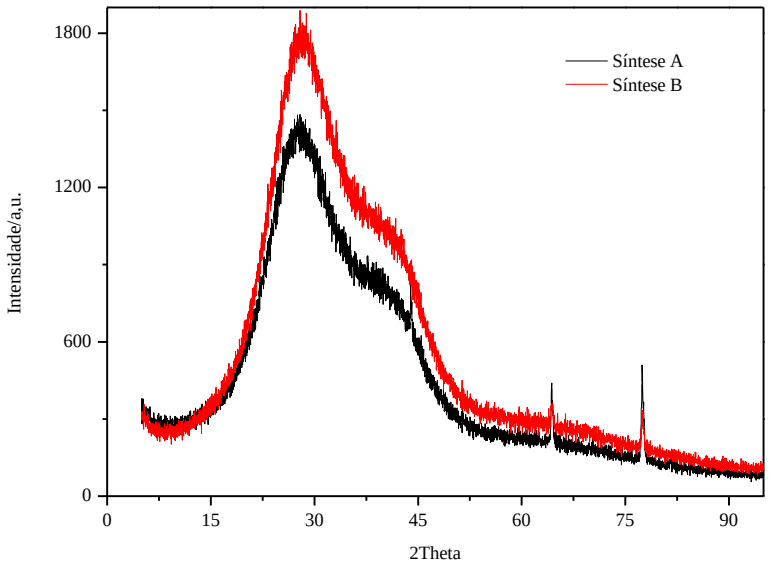
Figura 38 - Curva termogravimétrica dos CDs presentes nas suspensões de CDs da síntese A, síntese B e o BCA, em atmosfera de N_2.



Os teores de umidade referentes as suspensões obtidas com condições da RSM foram de 2,4% e 5,0%, para a síntese A e B, nessa ordem. Os resultados do teor de cinzas para a síntese A e B foram de 6,1% e 17%, respectivamente, demonstrando valores próximos dos ensaios dos CCD, no item 5.2.2.

A difração de raio-X possibilitou verificar a presença de fase cristalina e amorfa na amostra, como demonstra a Figura 39.

Figura 39 –Difratograma de raio-X das suspensões coloidais dos CDs da síntese A e síntese B



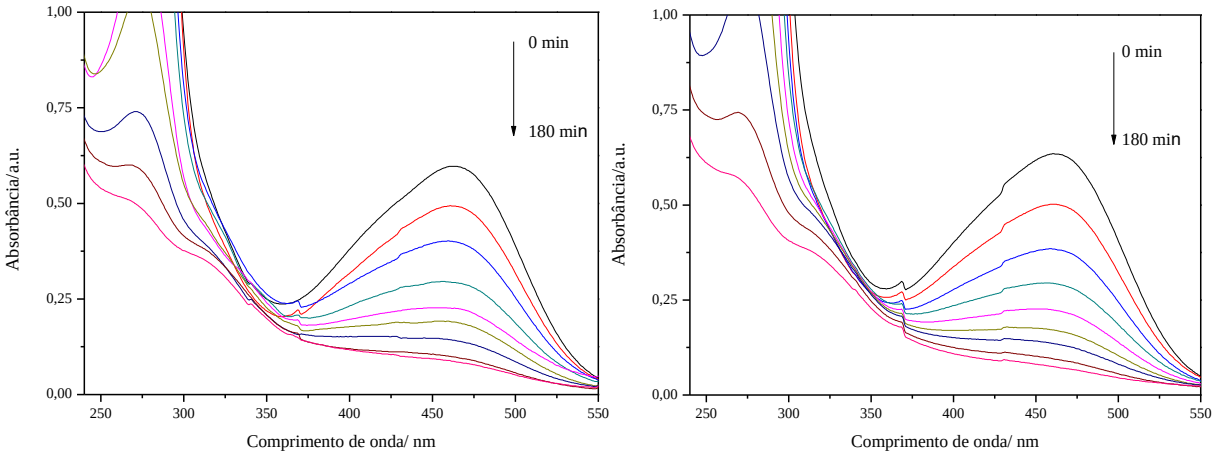
O difratograma da síntese A (2 h; 200 °C) e síntese B (24 h; 120 °C) apresentaram picos largos na região de (15° – 45°) 2θ, característicos de CDs, que por sua vez indicam uma fase amorfa (não-cristalina). Os picos de difração de raio X em 28° e 40° foram observados por Parveen *et al.* (2024) nos CDs oriundo de BCA, que corresponde aos planos 002 e 101, respectivamente. Os CQD e N-CQD-13 produzidos a partir de BCA e ureia via HTC por. Sun *et al.* (2022), também apresentaram pico de difração de banda larga em 2θ = 22° para CQD e 2θ = 20°, respectivamente. A presença de dois picos em aproximadamente 2θ = 65° e 2θ =75°, respectivamente, que corresponde aos metais que compõe a porta amostra, isto pois a análise foi realizada em uma camada muito fina (Saravanan *et al.*, 2023).

Os materiais produzidos apresentaram características correspondentes aos CDs, como observado na fluorescência, a estabilidade térmica (TGA) e a presença de fase não cristalina no material, sugerindo a formação de CDs a partir de BCA via HTC.

5.4.3 Estudo cinético

As suspensões de CDs resultantes da otimização multivariada pela metodologia de superfície de resposta e com os melhores desempenhos fotocatalíticos foram submetidas ao estudo cinético em duplicata, pelo período de 180 min e com refrigeração, como descrito no item 4.5.1.

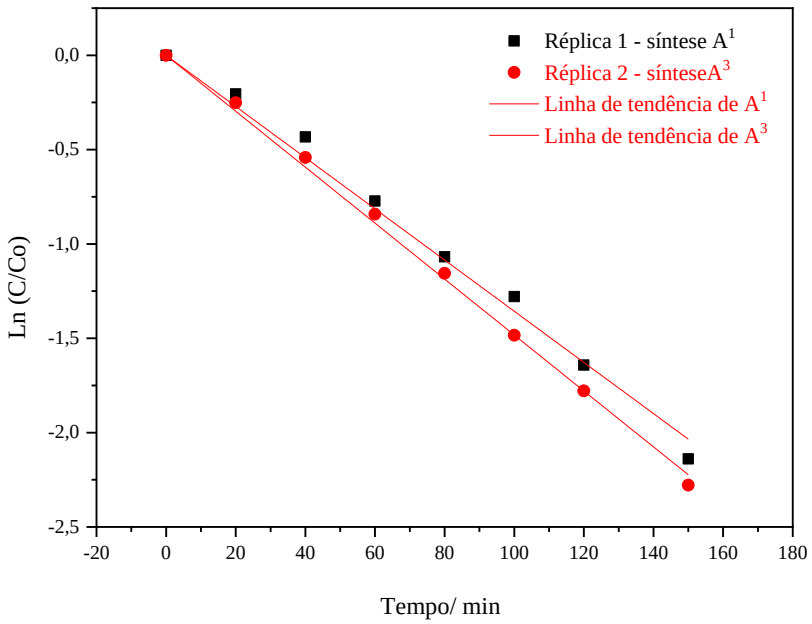
Figura 40 – Espectros na região do UV-Vis referente ao estudo cinético dos CDs obtidos nas condições ótimas da síntese A com controle de temperatura



Em ambas as Figuras (Figura 40), observou-se uma diminuição da intensidade da banda referente ao MO, em 465 nm, indicativo da redução da concentração com o avanço do tempo. Mesmo comportamento foi observado pela banda referente ao CDs, em 280 nm. Com base nos dados obtidos, o percentual de fotodegradação do MO pela suspensão contendo CDs da síntese A foi de (92,0 ± 3,1) %.

A partir dos valores de absorbância do estudo cinético, foram obtidas as concentrações correspondentes a cada intervalo de tempo, para a construção do Gráfico 1, que indicou a presença de uma etapa somente no mecanismo de primeira ordem da reação pela inclinação da reta única, com R^2 de 0,99.

Gráfico 1- Estudo cinéticos referente aos CDs obtidos nas condições ótimas da síntese A

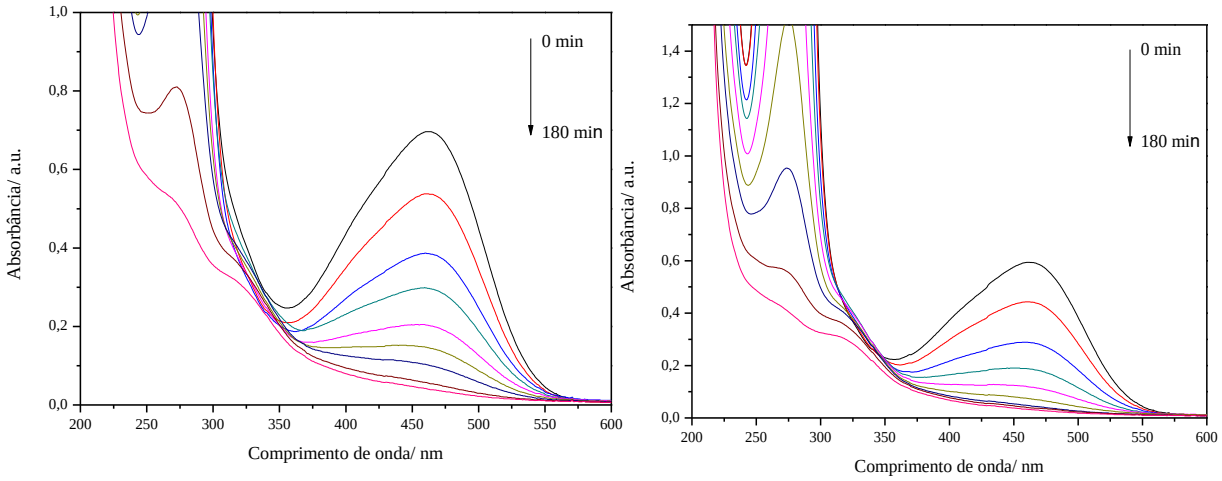


Por meio da Equação 2, referente ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, calculou-se o valor de k que foi de aproximadamente 1,25 x 10^{-2} min^{-1} para a síntese A.

Dutra *et al.* (2022) e colaboradores realizaram o estudo cinético referente a fotodegradação do MO pelos GQDs provenientes de bagaço de malte via HTC, onde foi obtido um valor de k igual a 4,7 x 10^{-3} min^{-1} no estágio 2, atribuído a fotodegradação do MO. O estágio 1 corresponde a adsorção do MO na superfície dos GQDs, com uma constante de velocidade inferior, 1,0 x 10^{-3} min^{-1}. Tal fato, não ocorre na síntese A, que demonstra uma velocidade de reação maior,

Os resultados de varredura na região do UV-Vis para o estudo cinético da síntese B estão demostrados na Figura 41, onde o ensaio foi realizado em duplicata.

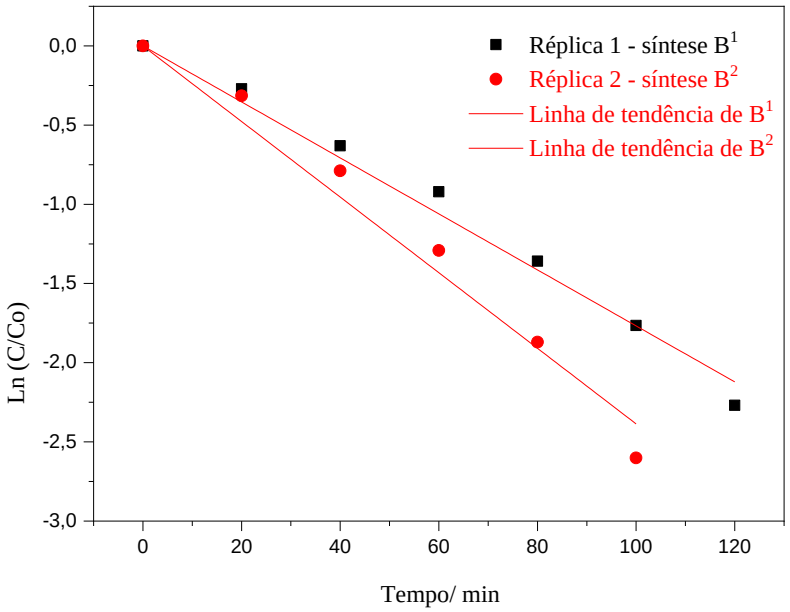
Figura 41 - Espectros na região do UV-Vis referente ao estudo cinético dos CDs obtidos nas condições ótimas da síntese B, com controle de temperatura



Também se observou uma diminuição da intensidade da banda referente ao MO e na banda referente ao CDs, em 465 nm e em 280 nm, respectivamente, que indica a redução da concentração com o avanço do tempo.

Segundo os resultados da absorbância do estudo cinético com a suspensão contendo CDs da síntese B, calculou-se as concentrações correspondentes (Gráfico 2).

Gráfico 2 – Estudo cinéticos referente aos CDs obtidos nas condições ótimas da síntese B



Através do modelo de Langmuir-Hinshelwood calculou-se o valor de k para a reação de fotodegradação do MO pelos CDs presentes nas suspensões da síntese B, que pelo valor do módulo da inclinação foi de 3,1 x 10^{-2} min^{-1}, relacionada a presença de uma etapa no mecanismo de primeira ordem da reação.

Shafique *et al.* (2022) e autores determinaram valores de k igual a 2,4 x 10^{-3} min^{-1} e 10,8 x 10^{-3} min^{-1} na fotodegradação do MO pelas nanopartículas de TiO_2 e o nanocompósito de CQDs/TiO_2, respectivamente. Em comparação com a literatura, o valor da constante de velocidade (k) da síntese B demonstrou resultados razoavelmente maiores, assim como da síntese A.

O percentual de fotodegradação do MO pelos CDs da síntese B foi de (99 ± 1,2) %, com R^2 igual a 0,99, relacionada a etapa no mecanismo de primeira ordem da reação.

Leuterio *et al.* (2022) e colaboradores aplicaram seus CNDs e filmes de CNDs, oriundo de carragena e galactose via HTC, na fotodegradação do azo-corante (MO). Os filmes de CNDs demonstraram melhores resultados em comparação com os CNDs, com uma eficiência de degradação do MO de 45%-51% (t=35 min) e 3%-22% (t=180 min), respectivamente.

Logo, os resultados obtidos demonstraram que os parâmetros da síntese A e B alcançaram resultados satisfatórios de degradação do MO, com e sem controle de temperatura.

6 CONCLUSÃO

O uso de biomassa, o bagaço de cana-de-açúcar, como fonte de carbono na síntese de CDs mostrou-se viável, sendo um método com potencial para a agregação de valor em um resíduo abundante do agronegócio.

Com base neste estudo, pode-se concluir a realização da síntese de CDs a partir de BCA via HTC *one-pot* com êxito. O processo utilizou água e biomassa para a obtenção de um nanomaterial promissor, assim cumprindo alguns dos 12 princípios da Química Verde: (3) síntese de produtos menos perigosos, (4) desenho de produtos seguros e (7) uso de fontes renováveis de matéria-prima.

O planejamento experimental foi aplicado ao trabalho em etapas, para a triagem das variáveis, análise da influência dos fatores sobre a resposta e a otimização da resposta, a fotodegradação do MO por CDs obtidos a partir de BCA via HTC *one-pot*. O emprego de tratamento estatístico possibilitou a avaliação da influência do tempo e da temperatura na produção de CDs, bem como o uso de agentes de ativação, cuja influência não se mostrou significativa quando comparada ao sistema sem uso de ativador.

As caracterizações do material de partida e dos produtos do FFD 2^{3-1} parte A, e FFD 2^{3-1} parte B e do CCD para dois fatores permitiram averiguar as mudanças significativas e correspondentes aos CDs. Em comparação com a biomassa, notou-se mudanças estruturais por meio do FTIR, que indicou a presença de bandas de grupos funcionais e as transições eletrônicas nos espectros de UV-Vis, ambos relatados em outros trabalhos de síntese de CDs por biomassa, assim como, a bandas indicativas de ligações de carbono hibridizado sp2 presente em CDs.

Os resultados da caracterização indicaram a presença de CDs, que também é confirmada pela incidência de luz UV (λ = 365 nm) para verificação da propriedade de fluorescência do material.

A otimização multivariada através da RSM resultou em duas condições ótimas, que foram 2h a 200 °C (Síntese A) e 24 h a 110 °C (Síntese B). As suspensões contendo os CDs obtidos com estes parâmetros apresentaram pH abaixo de 7 (meio ácido), condutividade em torno de 0,50 mS cm^{-1} e concentração de sólidos de 31 g L^{-1}. O percentual de fotodegradação de MO apresentou resultados entre 91% à 99%, sem controle de temperatura e entre 71% à 99% com o controle de temperatura no sistema.

Os produtos da síntese A (2,0 h a 200 °C) e B (24 h a 110 °C) demonstraram resultados satisfatórios e reprodutíveis em geral, visto que possuem elevado potencial de

fotodegradação com e sem controle de temperatura e não foram purificados para a realização dos ensaios.

Logo, os nanomateriais produzidos nas sínteses A e B exibiram características visuais de CDs (fluorescência), mudanças estruturais relevantes, como verificado pelos TGA e DRX. Os CDs apresentaram elevados percentuais de fotodegradação do azo-corante (MO) em um período de 3 h, isto, através de uma síntese relativamente fácil, reagentes verdes (água e biomassa) e de fácil acesso, indicando sua potencialidade como fotocatalisador do azo-corante.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os estudos de microscopia estão em andamento, assim permitirão a elucidação da morfologia das partículas, os CDs obtidos em condições otimizadas.

O material obtido pode ser testado para outros contaminantes, devido ao potencial observado como fotocatalisador. No entanto, se faz necessária a avaliação da citotoxidade e da mineralização do corante, sendo esta última realizada por meio de ensaios cromatográficos (ESI – MS).

O aprimoramento de metodologias para a liofilização, das suspensões contendo CDs, proporcionará um avanço no estudo, na padronização do material em diferentes fases. Além disso, o nanomaterial pode ser aplicado na degradação de outros contaminantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A.; TABISH, T. A.; BULL, S. J.; LIM, T. M.; PHAN, A. N. High yield synthesis of graphene quantum dots from biomass waste as a highly selective probe for Fe3+ sensing. **Scientific Reports 2020 10:1**, v. 10, n. 1, p. 1–16, 4 dez. 2020.

AHN, J.; PEALER, C.; KIM, S. Analysis of Carbon Dots Synthesized at Different Hydrothermal Carbonization Temperatures and Their Ferric Ion Detection Performances. **Physic Status Solidi (B) Basic Research**, 2024.

ALFI, A. A.; ALAMRANI, N. A.; AZHER, O. A.; SNARI, R. M.; ABUMELHA, H. M.; AL-AHMED, Z. A.; EL-METWALY, N. M. Development of carbon dots sensor dipstick from sugarcane bagasse agricultural waste toward all-cellulose-derived tetracycline sensor. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 19, p. 4697–4707, jul. 2022.

ALJUAID, A.; ALMEHMADI, M.; ALSAIARI, A. A.; ALLAHYANI, M.; ABDULAZIZ, O.; ALSHARIF, A.; ALSAIARI, J. A.; SAIH, M.; ALOTAIBI, R. T.; KHAN, I. g-C3N4 Based Photocatalyst for the Efficient Photodegradation of Toxic Methyl Orange Dye: Recent Modifications and Future Perspectives. **Molecules**, v. 28, n. 7, 1 abr. 2023.

ALMEIDA, S. G. C. DE; MELLO, G. F. DE; SANTOS, M. G. DO; SILVA, D. D. V. DA; GIESE, E. C.; HASSANPOUR, M.; ZHANG, Z.; DUSSÁN, K. J. Saccharification of acid–alkali pretreated sugarcane bagasse using immobilized enzymes from Phomopsis stipata. **3 Biotech**, v. 12, n. 1, 1 jan. 2022.

AMORIM, F. R. DE; FRANCO, M. B.; NASCENTES, C. C.; SILVA, J. B. B. DA. Direct Determination of Molybdenum in Milk and Infant Food Samples Using Slurry Sampling and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 4, n. 1, p. 41–48, 1 mar. 2011.

ANUSHREE, C.; PHILIP, J. Efficient removal of methylene blue dye using cellulose capped Fe 3 O 4 nanofluids prepared using oxidation-precipitation method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 567, p. 193–204, 20 abr. 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, 17 jun. 2019.

ARSHAD, F.; PAL, A.; SK, M. P. Review—Aggregation-Induced Emission in Carbon Dots for Potential Applications. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 021001, 4 fev. 2021.

ASAAD, S. M.; INAYAT, A.; GHENAI, C.; SHANABLEH, A. Response Surface Methodology in Biodiesel Production and Engine Performance Assessment. **International Journal of Thermofluids**, v. 21, p. 100551, 1 fev. 2024.

ATCHUDAN, R.; EDISON, T. N. J. I.; PERUMAL, S.; MUTHUCHAMY, N.; LEE, Y. R. Hydrophilic nitrogen-doped carbon dots from biowaste using dwarf banana peel for environmental and biological applications. **Fuel**, v. 275, 1 set. 2020.

AYDIN, B. M.; ACAR, M.; ARIK, M.; ONGANER, Y. The fluorescence resonance energy transfer between dye compounds in micellar media. **Dyes and Pigments**, v. 81, n. 2, p. 156–160, maio 2009.

BALAGUER MOYA, E.; CUNHA, M. L. S.; PRADO, C. A.; TURELLA, S.; SILVA, S. S. DA; ABOU-HACHEM, M.; DRAGONE, G.; SANTOS, J. C. DOS; MUSSATTO, S. I. Evaluation of Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Using Combination of Enzymes or Co-Substrate to Boost Lytic Polysaccharide Monooxygenases Action. **Catalysts 2022, Vol. 12, Page 1158**, v. 12, n. 10, p. 1158, 1 out. 2022.

BALOCH, H. A.; SIDDIQUI, M. T. H.; NIZAMUDDIN, S.; RIAZ, S.; HARIS, M.; MUBARAK, N. M.; GRIFFIN, G. J.; SRINIVASAN, M. P. Effect of solvent on hydro-solvothermal co liquefaction of sugarcane bagasse and polyethylene for bio-oil production in ethanol–water system. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 148, p. 1060–1069, 1 abr. 2021.

BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia-no-infravermelho-na-caracterizacao-de-compostos-organicos-livro-pdf**. 1. ed. Viçosa: [s.n.].

BARROS NETO, B. DE.; SCARMINIO, I. SPACINO.; BRUNS, R. EDWARD. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimeno na ciência e na indústria.** Campinas - SP: Editora da Unicamp, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria** . 4. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2010.

BARUS, D. A.; GINTING, J.; GINTING, H.; SIREGAR, A. H.; RAHAYU, S.; PILIANG, A. F.; UTARI, S. R.; GEA, S. **The use of nanofibrils celulose of sugarcane bagasse as precursor in synthesizing carbon nanodots by hydrothermal method**Journal of Physics: Conference Series. **Anais**...Institute of Physics Publishing, 15 nov. 2019

BERNARDI, A. V.; GEROLAMO, L. E.; DINAMARCO, T. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Optimization of biomass saccharification processes with experimental design tools for 2G ethanol production: a review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 17, n. 6, p. 1789–1806, 1 nov. 2023.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. **Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistryTalanta**Elsevier, , 15 set. 2008.

BORUAH, A.; SAIKIA, M.; DAS, T.; GOSWAMEE, R. L.; SAIKIA, B. K. Blue-emitting fluorescent carbon quantum dots from waste biomass sources and their application in fluoride ion detection in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 209, 1 ago. 2020.

BOZETINE, H.; MEZIANE, S.; AZIRI, S.; BERKANE, N.; ALLAM, D.; BOUDINAR, S.; HADJERSI, T. 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. 1–12, 1 dez. 2021.

CAMPALANI, C.; CATTARUZZA, E.; ZORZI, S.; VOMIERO, A.; YOU, S.; MATTHEWS, L.; CAPRON, M.; MONDELLI, C.; SELVA, M.; PEROSA, A. Biobased Carbon Dots: From Fish Scales to Photocatalysis. **Nanomaterials 2021, Vol. 11, Page 524**, v. 11, n. 2, p. 524, 18 fev. 2021.

CARNEIRO, L. F.; OLIVEIRA, R. A. DE; WEBER, H.; DAROS, E.; BERTON, G. S.; RODRIGUES, F. V. Alternative sugarcane production for conservation of sandy soils: sugarcane straw, intercropping and nitrogen. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 44, n. 009920, p. 1–9, 17 jul. 2020.

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 Technologies and Environmental Policy**, v. 23, n. 1, p. 173–181, 1 jan. 2021.

CARVALHO, J. T. T.; MILANI, P. A.; CONSONNI, J. L.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 19, p. 24744–24755, 1 maio 2021.

CHAI, X.; HE, H.; FAN, H.; KANG, X.; SONG, X. A hydrothermal-carbonization process for simultaneously production of sugars, graphene quantum dots, and porous carbon from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 282, p. 142–147, 1 jun. 2019.

CHEN, J.; WEI, J. S.; ZHANG, P.; NIU, X. Q.; ZHAO, W.; ZHU, Z. Y.; DING, H.; XIONG, H. M. Red-Emissive Carbon Dots for Fingerprints Detection by Spray Method: Coffee Ring Effect and Unquenched Fluorescence in Drying Process. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 22, p. 18429–18433, 7 jun. 2017.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar - Quarto levantamento. **CONAB**, p. 1–52, 4 abr. 2024.

COSTA, W. K. O. C. DA; GAVAZZA, S.; DUARTE, M. M. M. B.; FREITAS, S. K. B.; PAULA, N. T. G. DE; PAIM, A. P. S. Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse and Removal of Color and Organic Matter from Real Textile Wastewater. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 9, p. 1–13, 1 set. 2021.

DA, X.; HAN, Z.; YANG, Z.; ZHANG, D.; HONG, R.; TAO, C.; LIN, H.; HUANG, Y. Preparation of multicolor carbon dots with high fluorescence quantum yield and application in white LED. **Chemical Physics Letters**, v. 794, p. 139497, 1 maio 2022.

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.

DOMINGO-TAFALLA, B.; MARTÍNEZ-FERRERO, E.; FRANCO, F.; PALOMARES-GIL, E. Applications of Carbon Dots for the Photocatalytic and Electrocatalytic Reduction of CO2. **Molecules 2022, Vol. 27, Page 1081**, v. 27, n. 3, p. 1081, 6 fev. 2022.

DUTRA, L. V.; OLIVEIRA FONTOURA, C. R. DE; CRUZ, J. C. DA; NASCIMENTO, M. A.; OLIVEIRA, A. F. DE; LOPES, R. P. Green synthesis optimization of graphene quantum dots by Doehlert design for dye photodegradation application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 651, 20 out. 2022.

EBRAHIMI, M.; SAMADI, M.; YOUSEFZADEH, S.; SOLTANI, M.; RAHIMI, A.; CHOU, T. C.; CHEN, L. C.; CHEN, K. H.; MOSHFEGH, A. Z. 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, 3 jan. 2017.

FARIAS, J. P.; OKEKE, B. C.; ÁVILA, F. D. DE; DEMARCO, C. F.; SILVA, M. S.; CAMARGO, F. A. DE O.; MENEZES BENTO, F.; PIENIZ, S.; ANDREAZZA, R. Biotechnology process for microbial lipid synthesis from enzymatic hydrolysate of pre-treated sugarcane bagasse for potential bio-oil production. **Renewable Energy**, v. 205, p. 174–184, 1 mar. 2023.

FERJANI, H.; ABDALLA, S.; OYEWO, O. A.; ONWUDIWE, D. C. Facile synthesis of carbon dots by the hydrothermal carbonization of avocado peels and evaluation of the photocatalytic property. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 160, 1 fev. 2024.

FERNANDES PREVIDELLO, B. A.; CARVALHO, F. R. DE; TESSARO, A. L.; SOUZA, V. R. DE; HIOKA, N. O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos coloidais. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 600–606, 2006.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; SILVA, E. G. P. DA; PORTUGAL, L. A.; REIS, P. S. DOS; SOUZA, A. S.; SANTOS, W. N. L. DOS. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, n. 2, p. 179–186, 10 ago. 2007.

FLORENCIO, C.; BADINO, A. C.; FARINAS, C. S. Addition of Soybean Protein Improves Saccharification and Ethanol Production from Hydrothermally Pretreated Sugarcane Bagasse. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 1, p. 81–93, 15 mar. 2019.

FRANÇA, S.; FERNANDES FIGUEIREDO, P.; NÓBREGA SOUSA, L.; VINICIO DE MOURA SOLAR SILVA, M.; HENRIQUE RIBEIRO BORGES, P.; CESAR DA SILVA BEZERRA, A. Reaction mechanisms in geopolymers produced from sugarcane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 377, p. 131124, 9 maio 2023.

GAO, W.; ZHANG, S.; WANG, G.; CUI, J.; LU, Y.; RONG, X.; GAO, C. A review on mechanism, applications and influencing factors of carbon quantum dots based photocatalysis. **Ceramics International**, v. 48, p. 35986–35999, 2022.

GHORBANNEZHAD, P.; SHEN, G.; ALI, I. Microwave-assisted hot water treatment of sugarcane bagasse for fast pyrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, p. 1–8, 4 mar. 2022.

GOERCK, J.; WOLFF, D. B.; ARAÚJO, R. K. DE; DECEZARO, S. T. Electrocoagulation as post-treatment of the effluent from a vertical flow constructed wetland. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 1, p. 113–121, 1 jan. 2021.

GOND, R. K.; GUPTA, M. K. A novel approach for isolation of nanofibers from sugarcane bagasse and its characterization for packaging applications. **Polymer Composites**, v. 41, n. 12, p. 5216–5226, 1 dez. 2020.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, R. B.; SHARMA, A.; PARRA-SALDÍVAR, R.; RAMIREZ-MENDOZA, R. A.; BILAL, M.; IQBAL, H. M. N. Decontamination of emerging pharmaceutical pollutants using carbon-dots as robust materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, 5 fev. 2022.

GREWAL, J. K.; KAUR, M.; MANDAL, K.; SHARMA, V. K. Carbon Quantum Dot-Titanium Doped Strontium Ferrite Nanocomposite: Visible Light Active Photocatalyst to Degrade Nitroaromatics. **Catalysts**, v. 12, n. 10, 1 out. 2022.

HAN, M.; ZHU, S.; LU, S.; SONG, Y.; FENG, T.; TAO, S.; LIU, J.; YANG, B. Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications. **Nano Today**, v. 19, p. 201–218, 1 abr. 2018.

HAO, Q.; LV, H.; MA, H.; TANG, X.; CHEN, M. Development of Self-Assembly Methods on Quantum Dots. **Materials 2023, Vol. 16, Page 1317**, v. 16, n. 3, p. 1317, 3 fev. 2023.

JORNS, M.; PAPPAS, D. A review of fluorescent carbon dots, their synthesis, physical and chemical characteristics, and applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, 1 jun. 2021.

KANG, C.; HUANG, Y.; YANG, H.; YAN, X. F.; CHEN, Z. P. A review of carbon dots produced from biomass wastes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 1–24, 1 nov. 2020.

KHAIROL ANUAR, N. K.; TAN, H. L.; LIM, Y. P.; SO'AIB, M. S.; ABU BAKAR, N. F. A Review on Multifunctional Carbon-Dots Synthesized From Biomass Waste: Design/ Fabrication, Characterization and Applications. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, p. 626549, 26 abr. 2021.

KHAN, Z. G.; PATIL, P. O. A comprehensive review on carbon dots and graphene quantum dots based fluorescent sensor for biothiols. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 105011, 1 set. 2020.

KIM, E.; KOH, M.; RYU, J.; SEUNG, B. P. Combinatorial discovery of full-color-tunable emissive fluorescent probes using a single core skeleton, 1,2-dihydropyrrolo[3,4-β]indolizin-3-one. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 37, p. 12206–12207, 17 set. 2008.

KUMAR, P.; DUA, S.; KAUR, R.; KUMAR, M.; BHATT, G. A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics. **RSC Advances**, v. 12, n. 8, p. 4714–4759, 3 fev. 2022.

KUSUMA, H. S.; PERMATASARI, D.; UMAR, W. K.; SHARMA, S. K. Sugarcane bagasse as an environmentally friendly composite material to face the sustainable development era. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, p. 1–14, 16 jan. 2023.

LALUCE, C.; ROLDAN, I. U.; PECORARO, E.; IGBOJIONU, L. I.; RIBEIRO, C. A. Effects of pretreatment applied to sugarcane bagasse on composition and morphology of cellulosic fractions. 2019.

LEUTERIO, J. C.; CAMACHO, D. H.; BANTANG, J. P. O.; ARGAMINO, C. R. A. Influence of precursor chemistry in the property of carbon nanodots and its application for the degradation of methyl orange. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, 15 fev. 2022.

LI, X. *et al.* Review on carbon dots: Synthesis and application in biology field. **BMEMat**, v. 1, n. 4, p. e12045, 1 dez. 2023.

LI, Y.; LIN, H.; LUO, C.; WANG, Y.; JIANG, C.; QI, R.; HUANG, R.; TRAVAS-SEJDIC, J.; PENG, H. Aggregation induced red shift emission of phosphorus doped carbon dots. **RSC Advances**, v. 7, n. 51, p. 32225–32228, 23 jun. 2017.

LIU, D.; SONG, J.; CHUNG, J. S.; HUR, S. H.; CHOI, W. M. ZnO/Boron Nitride Quantum Dots Nanocomposites for the Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Methyl Orange. **Molecules**, v. 27, n. 20, p. 6833, 1 out. 2022.

LIU, S. H.; KUAN, C. F.; KE, C. Y.; SHEN, M. Y.; CHIANG, C. L. Preparation of thermally stable and flame-retardant sugarcane bagasse-ammonium dihydrogen phosphate/epoxy composites and their performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 141, n. 14, p. e55201, 10 abr. 2024.

LUO, H.; LIU, H.; SUN, C. Removal of Sulfide Ions from Kraft Washing Effluents by Photocatalysis with N and Fe Codoped Carbon Dots. **Polymers**, v. 15, n. 3, p. 679, 1 fev. 2023.

MADHU, S.; DEVARAJAN, Y.; NATRAYAN, L. Effective utilization of waste sugarcane bagasse filler-reinforced glass fibre epoxy composites on its mechanical properties - waste to sustainable production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 16, p. 15111–15118, 1 nov. 2023.

MANSURIYA, B. D.; ALTINTAS, Z. Carbon Dots: Classification, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications in Health Care—An Updated Review (2018–2021). **Nanomaterials 2021, Vol. 11, Page 2525**, v. 11, n. 10, p. 2525, 27 set. 2021.

MKHARI, O.; NTULI, T. D.; COVILLE, N. J.; NXUMALO, E. N.; MAUBANE-NKADIMENG, M. S. Supported carbon-dots: A review. **Journal of Luminescence**, v. 255, p. 119552, 1 mar. 2023.

MOLAEI, M. J. The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review. **Solar Energy**, v. 196, p. 549–566, 15 jan. 2020.

MONTGOMERY, D.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 4° ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

MOONRINTA, S.; KWON, B.; IN, I.; KLADSOMBOON, S.; SAJOMSANG, W.; PAOPRASERT, P. Highly biocompatible yogurt-derived carbon dots as multipurpose sensors for detection of formic acid vapor and metal ions. **Optical Materials**, v. 81, p. 93–101, 1 jul. 2018.

MOUSA, A. O.; NASER, B. A. Nonlinear Optical Properties of Pure and Dye Doped Nematic Liquid Crystals. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 14, n. 4, p. 2601–2610, 26 dez. 2016.

MUKHERJEE, T.; TRABLY, E.; KAPARAJU, P. Critical Assessment of Hydrogen and Methane Production from 1G and 2G Sugarcane Processing Wastes Using One-Stage and Two-Stage Anaerobic Digestion. **Energies 2023, Vol. 16, Page 4919**, v. 16, n. 13, p. 4919, 24 jun. 2023.

NDLWANA, L.; RALEIE, N.; DIMPE, K. M.; OGUTU, H. F.; OSEGHE, E. O.; MOTSA, M. M.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Sustainable Hydrothermal and Solvothermal Synthesis of Advanced Carbon Materials in Multidimensional Applications: A Review. **Materials 2021, Vol. 14, Page 5094**, v. 14, n. 17, p. 5094, 6 set. 2021.

NUGRAHA, M. W.; SAMBUDI, N. S.; KASMIARNO, L. D.; KAMAL, N. A. The effect of amino-functionalization on photoluminescence properties of sugarcane bagasse-derived carbon quantum dots. **ASEAN Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 62–72, 2021.

NUGRAHA, M. W.; ZAINAL ABIDIN, N. H.; SUPANDI; SAMBUDI, N. S. Synthesis of tungsten oxide/ amino-functionalized sugarcane bagasse derived-carbon quantum dots (WO3/N-CQDs) composites for methylene blue removal. **Chemosphere**, v. 277, 1 ago. 2021.
OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976. v. 3

OLIVEIRA, C. C. N.; ROCHEDO, P. R. R.; BHARDWAJ, R.; WORRELL, E.; SZKLO, A. Bio-ethylene from sugarcane as a competitiveness strategy for the Brazilian chemical industry. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 14, n. 2, p. 286–300, 1 mar. 2020.

OZA, G.; OZA, K.; PANDEY, S.; SHINDE, S.; MEWADA, A.; THAKUR, M.; SHARON, MAHESHWAR; SHARON, MADHURI. A green route towards highly photoluminescent and cytocompatible carbon dot synthesis and its separation using sucrose density gradient centrifugation. **Journal of Fluorescence**, v. 25, n. 1, p. 9–14, 2015.

PANDIYAN, S.; ARUMUGAM, L.; SRIRENGAN, S. P.; PITCHAN, R.; SEVUGAN, P.; KANNAN, K.; PITCHAN, G.; HEGDE, T. A.; GANDHIRAJAN, V. Biocompatible Carbon Quantum Dots Derived from Sugarcane Industrial Wastes for Effective Nonlinear Optical Behavior and Antimicrobial Activity Applications. **ACS Omega**, v. 5, n. 47, p. 30363–30372, 1 dez. 2020.

PARVEEN, S.; BUKHARI, N.; RAMZAN, N.; MUSADDIQ, S.; MUBARAK, S.; KALSOOM, A.; QURESHI, W. A. Green Synthesis of Value-Added Fluorescent Carbon Dots from Sugarcane Bagasse and Their Antioxidant, Reducing and Catalytic Activities. **Sugar Tech**, v. 26, n. 1, p. 33–44, 1 fev. 2024.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia - Tradução da 5a ed. norte americana- Cengage Brasil**. 5. ed. ed. São Paulo: Cengage Brasil, 2015.

PEREIRA LOPES, R.; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 426, 1 jan. 2021.

PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por etaas. **Quimica Nova**, v. 25, n. 2, p. 246–253, 2002.

QIN, L.; HU, Q.; ZHENG, Q.-M.; DOU, Y.; YANG, H.; ZHENG, G. Syntheses, crystal structures, dye degradation and luminescence sensing properties of four coordination polymers†. **Royal Society of Chemistry**, v. 22, p. 2327, 21 fev. 2020.

SANCHES, G. M.; BORDONAL, R. DE O.; MAGALHÃES, P. S. G.; OTTO, R.; CHAGAS, M. F.; CARDOSO, T. DE F.; LUCIANO, A. C. DOS S. Towards greater sustainability of sugarcane production by precision agriculture to meet ethanol demands in south-central Brazil based on a life cycle assessment. **Biosystems Engineering**, v. 229, p. 57–68, 1 maio 2023.

SANTOS, J. L.; MÄKI-ARVELA, P.; MONZÓN, A.; MURZIN, D. Y.; CENTENO, M. Á. Metal catalysts supported on biochars: Part I synthesis and characterization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, 5 jul. 2020.

SARAVANAN, K.; JAYABALAKRISHNAN, D.; BHASKAR, K.; MADHU, S. Thermally reduced sugarcane bagasse carbon quantum dots and in-plane flax fiber unsaturated polyester composites: surface conductivity and mechanical properties. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, p. 1–10, 12 abr. 2023.

SEMENIUK, M.; YI, Z.; POURSORKHABI, V.; TJONG, J.; JAFFER, S.; LU, Z. H.; SAIN, M. Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications. **ACS Nano**, v. 13, n. 6, p. 6224–6255, 25 jun. 2019.

SENDÃO, R. M. S.; ESTEVES DA SILVA, J. C. G.; PINTO DA SILVA, L. Photocatalytic removal of pharmaceutical water pollutants by TiO2 – Carbon dots nanocomposites: A review. **Chemosphere**, v. 301, p. 134731, 1 ago. 2022.

SGANZERLA, W. G.; LACHOS-PEREZ, D.; BULLER, L. S.; ZABOT, G. L.; FORSTER-CARNEIRO, T. Cost analysis of subcritical water pretreatment of sugarcane straw and bagasse for second-generation bioethanol production: a case study in a sugarcane mill. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 16, n. 2, p. 435–450, 1 mar. 2022.

SHAFIQUE, M.; MAHR, M. S.; YASEEN, M.; BHATTI, H. N. CQD/TiO2 nanocomposite photocatalyst for efficient visible light-driven purification of wastewater containing methyl orange dye. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. 125583, 15 fev. 2022.

SUN, S.; GUO, S.; QIN, Q.; LIAO, Y.; LI, M.; DU, F. Box–Behnken Design Optimizing Sugarcane Bagasse-Based Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots Preparation and Application in Ferric Ion Detection. **Chemosensors**, v. 10, n. 11, 1 nov. 2022.

SUN, X.; MOSLEH, N. Fluorescent Carbon Dots for Super-Resolution Microscopy. **Materials 2023, Vol. 16, Page 890**, v. 16, n. 3, p. 890, 17 jan. 2023.

SUN, Y.; OUYANG, Y.; LUO, J.; CAO, H.; LI, X.; MA, J.; LIU, J.; WANG, Y.; LU, L. Biomass-derived nitrogen self-doped porous activation carbon as an effective bifunctional electrocatalysts. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, n. 1, p. 92–98, 1 jan. 2021.

SUN, Y. P. *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, p. 7756–7757, 21 jun. 2006.

THAMBIRAJ, S.; RAVI SHANKARAN, D. Green synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from sugarcane bagasse pulp. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 435–443, 30 dez. 2016.

THANGARAJ, B.; SOLOMON, P. R.; CHUANGCHOTE, S.; WONGYAO, N.; SURAREUNGCHAI, W. **Biomass-derived Carbon Quantum Dots – A Review. Part 2: Application in BatteriesChemBioEng Reviews**John Wiley and Sons Inc, , 1 ago. 2021.

TRAPANI, D.; MACALUSO, R.; CRUPI, I.; MOSCA, M. Color Conversion Light-Emitting Diodes Based on Carbon Dots: A Review. **Materials 2022, Vol. 15, Page 5450**, v. 15, n. 15, p. 5450, 8 ago. 2022.

TYAGI, A.; TRIPATHI, K. M.; SINGH, N.; CHOUDHARY, S.; GUPTA, R. K. 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.

ULLAL, N.; MEHTA, R.; SUNIL, D. Separation and purification of fluorescent carbon dots – an unmet challenge. **Analyst**, v. 149, n. 6, p. 1680–1700, 11 mar. 2024.

WANG, X.; FENG, Y.; DONG, P.; HUANG, J. A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, 4 out. 2019.

WANG, Z.; SHEN, X.; WEI, J.; CHEN, L.; HU, F.; QI, F.; OUYANG, Q. Zinc-Reduced Carbon Quantum Dots as Color-Conversion Materials in Blue Light-Emitting Diodes. **ACS Applied Nano Materials**, v. 7, n. 1, p. 940–950, 12 jan. 2024.

WONGSO, V.; SAMBUDI, N. S.; SUFIAN, S.; ISNAENI. 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. 6, p. 2641–2654, 1 dez. 2021.

XIAO, J.; MOMEN, R.; LIU, C. Application of carbon quantum dots in supercapacitors: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 132, 1 nov. 2021.

XU, X.; RAY, R.; GU, Y.; PLOEHN, H. J.; GEARHEART, L.; RAKER, K.; SCRIVENS, W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 13 out. 2004.

XU-CHENG, F.; XUAN-HUA, L.; JIN, J. Z.; ZHANG, J.; WEI, G. Facile synthesis of bagasse waste derived carbon dots for trace mercury detection. **Materials Research Express**, v. 5, n. 6, 1 jun. 2018.

YADAV, P.; ISMAIL, N.; ESSALHI, M.; TYSKLIND, M.; ATHANASSIADIS, D.; TAVAJOHI, N. Assessment of the environmental impact of polymeric membrane production. **Journal of Membrane Science**, v. 622, 15 mar. 2021.

YAO, Y.; ZHANG, H.; HU, K.; NIE, G.; YANG, Y.; WANG, Y.; DUAN, X.; WANG, S. Carbon dots based photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107336, 1 abr. 2022.

YU, J.; SONG, H.; LI, X.; TANG, L.; TANG, Z.; YANG, B.; LU, S. Computational Studies on Carbon Dots Electrocatalysis: A Review. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 49, 1 dez. 2021.

YVON, H. J. **A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields**. Disponível em: <www.jyhoriba.co.uk>. Acesso em: 10 nov. 2022.

ZAHEDIFAR, M.; SEYEDI, N.; SALAJEGHE, M.; SHAFIEI, S. Nanomagnetic biochar dots coated silver NPs (BCDs-Ag/MNPs): A highly efficient catalyst for reduction of organic dyes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 246, 1 maio 2020.

ZHAI, L.; BAI, Z.; ZHU, Y.; WANG, B.; LUO, W. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 3, p. 657–666, 1 mar. 2018.

ZHANG, B.; LIU, Y.; REN, M.; LI, W.; ZHANG, X.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M.; WANG, L. Sustainable Synthesis of Bright Green Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots from Alkali Lignin. **ChemSusChem**, v. 12, n. 18, p. 4202–4210, 20 set. 2019.

ZHANG, J.; ZHANG, S.; ZHANG, Y.; AL-HARTOMY, O. A.; WAGEH, S.; AL-SEHEMI, A. G.; HAO, Y.; GAO, L.; WANG, H.; ZHANG, H. Colloidal Quantum Dots: Synthesis, Composition, Structure, and Emerging Optoelectronic Applications. **Laser and Photonics Reviews**, 1 mar. 2022.

ZHU, Z.; YANG, P.; LI, X.; LUO, M.; ZHANG, W.; CHEN, M.; ZHOU, X. 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, 15 fev. 2020.

APÊNDICE

Figura 42 - Imagens do (a) BCA úmido, (b) do BCA seco e (c) BCA triturado e peneirado.

Figura 43 - Curva termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar seco (BCA seco) e bagaço de cana-de-açúcar úmido (BCA úmido) em atmosfera de N_2

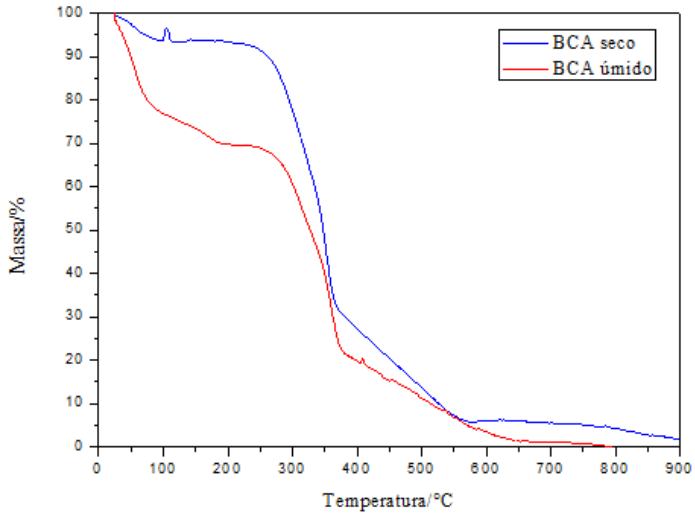


Figura 44 – Derivada da curva termogravimétrica do bagaço de cana-de-açúcar seco (BCA seco) e bagaço de cana-de-açúcar úmido (BCA úmido) em atmosfera de N2.

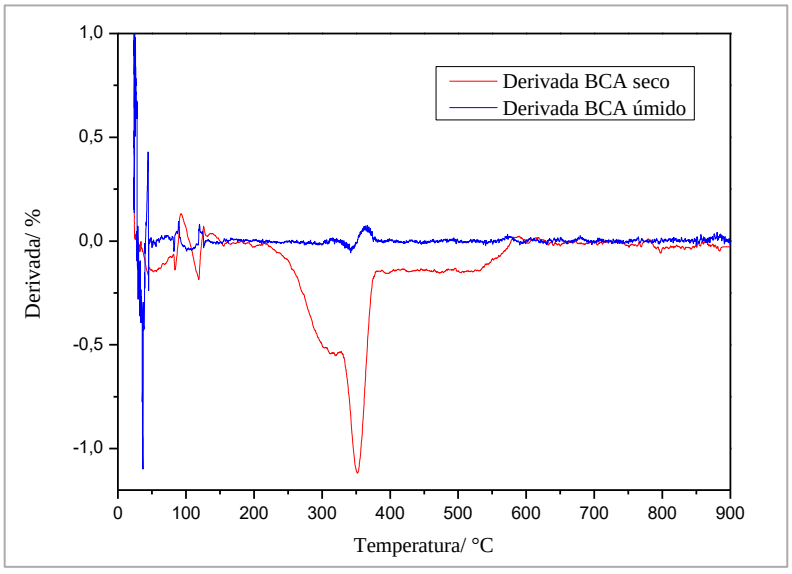


Figura 45 - Espectro na região do infravermelho do BCA úmido e do BCA seco

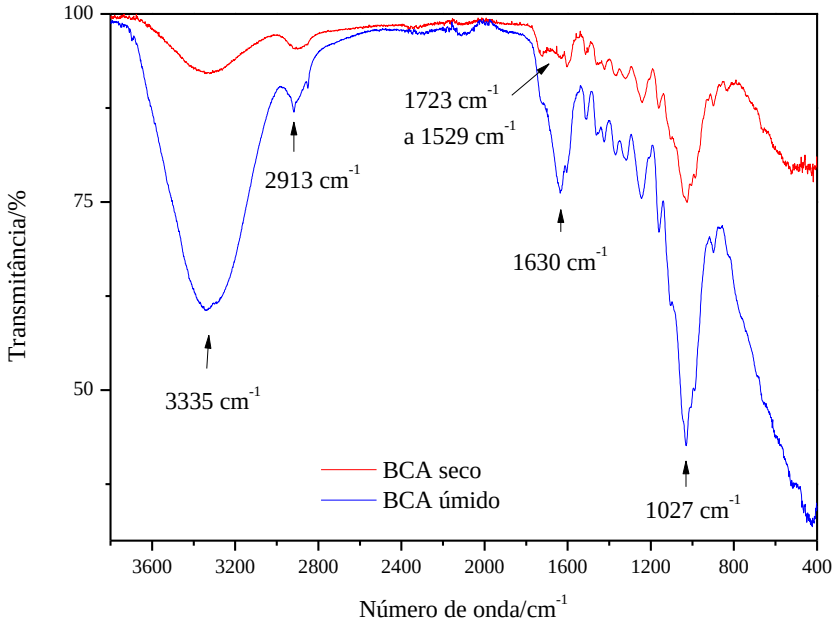


Gráfico 3 - Curva analítica de fluoresceína sódica

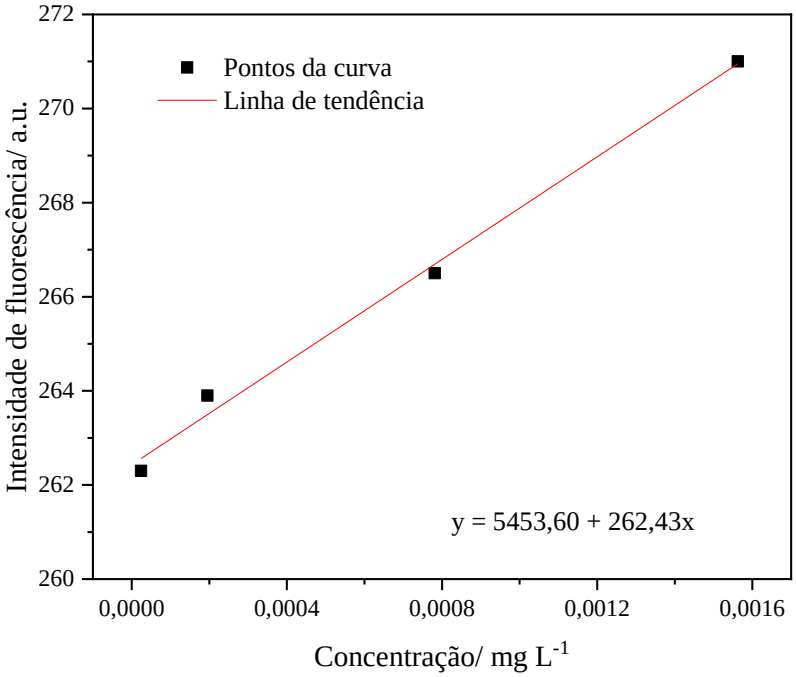


Figura 46 - Derivada das curvas termogravimétricas do ensaio 1A, do ensaio 2A, do ensaio 3A e do ensaio 4A do PFF 2^{3-1} parte A, em atmosfera de N_2.

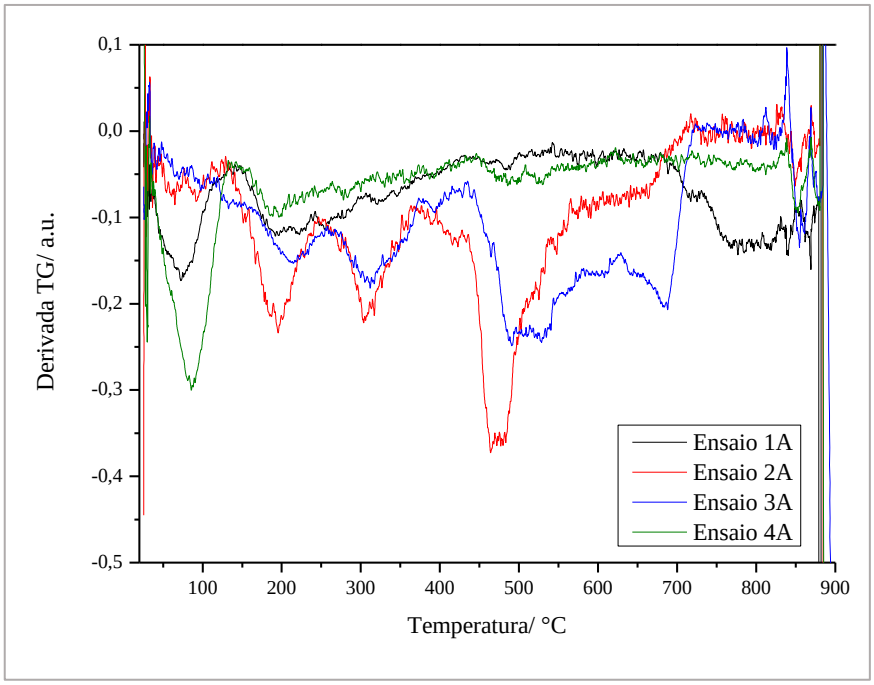


Figura 47 - Derivada das curvas termogravimétricas do ensaio 1B, do ensaio 2B, do ensaio 3B e do ensaio 4B do PFF 2^{3-1} parte B, em atmosfera de N_2.

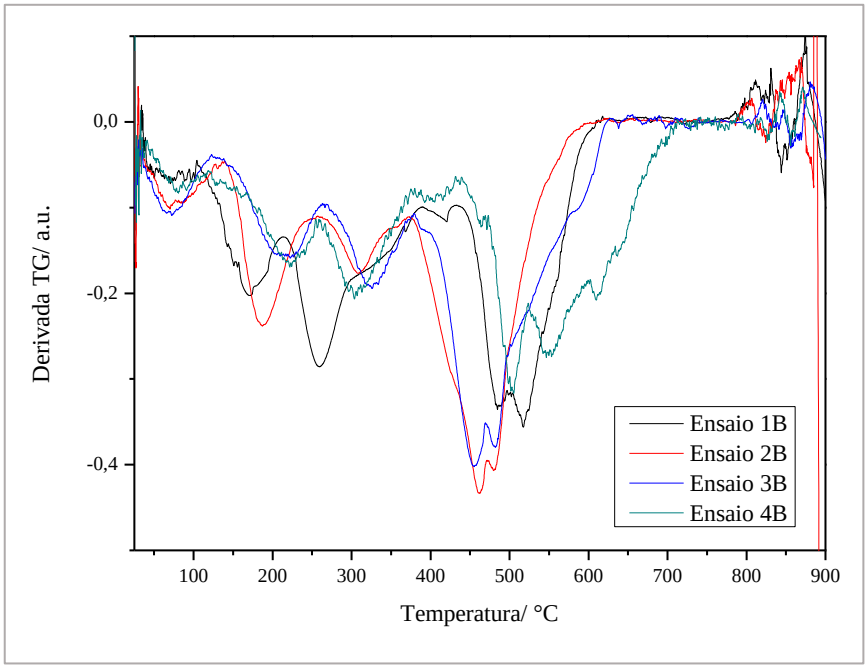


Figura 48 – Espectros na região do UV-Vis do ensaio 1.2, ensaio 2.2, ensaio 3.2, ensaio 4.2, ensaio 5.2, ensaio 6.2, ensaio 7.2, ensaio 8.2, ensaio 9.2, ensaio 10.2 e ensaio 11.2

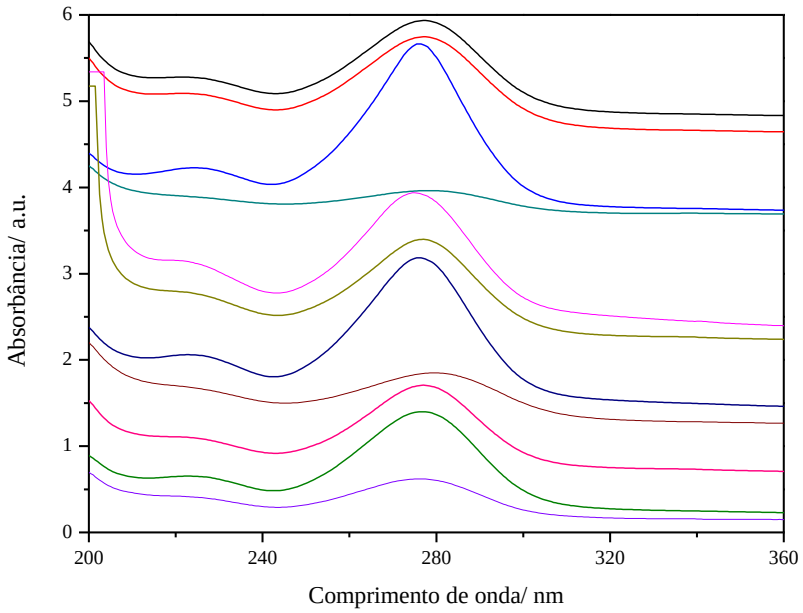
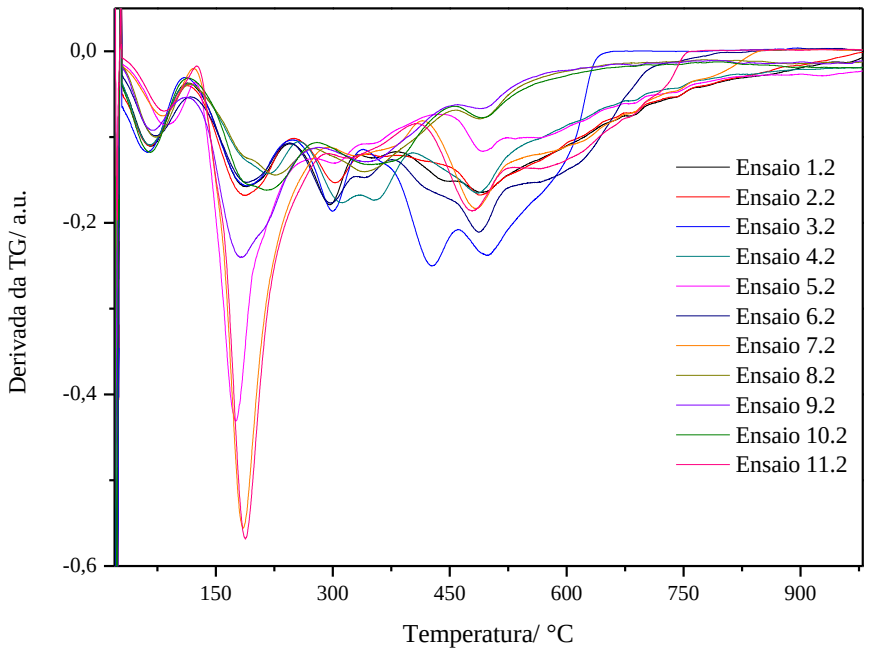


Figura 49 -

Derivada das curvas termogravimétricas dos ensaios 1.2, 2.2, 3.2, 4.2, 5.2, 6.2, 7.2, 8.2, 9.2, 10.2 e 11.2, em atmosfera de N_2.