

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

Investigação de propriedades eletroquímicas de pontos quânticos de carbono obtidos a partir da biomassa de cana-de-açúcar

Autor: Carlos Vinicius Costa Martins
Orientador: Dr. João Carlos Perbone de Souza
Coorientadoras: Dr^a. Eloiza da Silva Nunes Viali
Dr^a. Marilene Oliveira Silva

Rio Verde - Goiás
Fevereiro – 2021

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

Investigação de propriedades eletroquímicas de pontos quânticos de carbono obtidos a partir da biomassa de cana-de-açúcar

Autor: Carlos Vinicius Costa Martins
Orientador: Dr. João Carlos Perbone de Souza
Coorientadoras: Dr^a. Eloiza da Silva Nunes Viali
Dr^a. Marilene Oliveira Silva

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA, no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde - Área de concentração Agroquímica.

Rio Verde - Goiás
Fevereiro – 2021

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

M386i Martins , Carlos Vinicius Costa
Investigação de propriedades eletroquímicas de pontos quânticos de carbono obtidos a partir da biomassa de cana-de-açúcar / Carlos Vinicius Costa Martins ; orientador João Carlos Perbone de Souza ; co-orientador Eloiza da Silva Nunes Viali. -- Rio Verde, 2021.
74 p.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) -- Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2021.

1. Biomassa de cana-de-açúcar. 2. C-dots. 3. Eletroquímica. 4. Bioeletrocatalise. I. Souza , João Carlos Perbone de , orient. II. Viali, Eloiza da Silva Nunes , co-orient. III. Título.



Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF Goiano
Sistema Integrado de Bibliotecas

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- Tese Artigo Científico
 Dissertação Capítulo de Livro
 Monografia – Especialização Livro
 TCC - Graduação Trabalho Apresentado em Evento
 Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____

Nome Completo do Autor: Carlos Vinicius Costa Martins

Matrícula: 2018203310310023

Título do Trabalho: Investigação de propriedades eletroquímicas de pontos quânticos de carbono obtidos a partir da biomassa de cana-de-açúcar

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 26/04/2021

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

1. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
2. obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
3. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde, 24/04/2021

Carlos Vinicius Costa Martins

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

João Carlos Perbone de Souza
Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Documentos 16/2021 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIANO

INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO
OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Autor: Carlos Vinicius Costa Martins
Orientador: João Carlos Perbone de Souza

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica - Área de Concentração Agroquímica

APROVADA em 26 de fevereiro de 2021.

Prof. Dr. Rodrigo Michelin Iost
Avaliador externo - USP -
Instituto de Química de São Carlos

Prof. Dr. Vítor Alexandre Nunes de
Carvalho
Avaliador externo - Instituto
Federal do Maranhão

Prof. Dr. João Carlos Perbone de Souza
Presidente da Banca - IF Goiano / Campus Rio Verde

Documento assinado eletronicamente por:

- Vítor Alexandre Nunes de Carvalho, Vítor Alexandre Nunes de Carvalho - Professor Avaliador de Banca - Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde (10651417000500), em 26/02/2021 18:00:19.
- Rodrigo Michelin Iost, Rodrigo Michelin Iost - Professor Avaliador de Banca - Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde (10651417000500), em 26/02/2021 17:58:54.
- Joao Carlos Perbone de Souza, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 26/02/2021 17:58:02.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 23/02/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 242479
Código de Autenticação: fc9c9bdd88



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Rio Verde
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970
(64) 3620-5600

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, a minha mãe Leocardina e ao meu pai Valdivino pelo apoio às minhas aventuras como pesquisador e como viajante na vida, sem o apoio deles eu não conseguiria chegar a lugar nenhum. Aos meus irmãos, que mesmo longe estão perto, Valdivino Augusto (Guto), Franciele, Francisnei (Nei), obrigado!

A minha esposa Helen, que me acompanhou durante todo esse tempo de mestrado, ouvindo minhas angústias e se solidarizando com o meu sofrimento quando as coisas não estavam bem me ajudando a não desistir, dando o apoio possível para que eu pudesse continuar. Obrigado por me fazer feliz todos os dias, te amo.

A meus amigos “Pescadores Raiz”, ao Autielis o meu obrigado por ser esse amigo que posso contar sempre, trago-o desde a graduação com apreço muito grande que posso considerá-lo como da família. Fernando e Raigne, muito obrigado pelos muitos momentos em que conversamos, o apoio de vocês foi crucial. Ao Éder, obrigado pela bicicleta quando me emprestou para poder ir ao IF me ajudando a economizar uns trocados logo no início do mestrado. Meus amigos de Montividiu – GO, Jonathan, Jader e Thiago, que estamos juntos desde adolescência, obrigado por serem parte destes momentos de crescimento profissional sempre entendendo os meus sumiços. Enfim, obrigado a vocês que são os melhores amigos que a vida poderia me dar.

Ao meu orientador João Carlos Perbone de Souza, que me aceitou como seu orientado mesmo com as minhas inúmeras limitações me cobrou, deu alternativas, fazendo buscar o conhecimento necessário; Sou grato pelas oportunidades que você me possibilitou durante o mestrado. Muito Obrigado!

Ao professor Dr. Frank Crespilho, que possibilitou o meu acesso ao laboratório em que coordena me deixando fazer parte do grupo de Bioeletroquímica e Interfaces para desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa de Físico-Química de Interfaces, Gabriel e Marilene. Ao Grupo de Bioeletroquímica e Interfaces da USP de São Carlos, que me receberam e me ajudaram durante o processo de desenvolvimento deste trabalho: José Guilherme, Natália, Iago, Ayaz, Thiago Cota, Giovana Rosso, Luana, Lucyano, Graziela, José Eduardo, Isabela, Thiago (Salsa), Giovana Rossi. Agradeço a cada um de vocês r

paciência e pelos momentos de descontração em que tomamos café. Ao Iago pelo auxílio nas análises de fluorescência, ao Lucyano nas análises de infravermelho, e a Marilene pela disposição em ajudar nas primeiras análises de fluorescência e discussões sobre o trabalho.

A CAQI e seus técnicos, que possibilitaram as análises de fluorescência e as imagens de MET.

Aos Professores do IF Goiano por estarem presente desde a graduação até a conclusão do mestrado. Muito obrigado!

As agências de fomento CNPq, Fapesp e a Capes, pela concessão de bolsa.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Sou Carlos Vinicius Costa Martins, natural de Rio Verde - Goiás, nascido em 15 março de 1994, filho de Valdivino Alves Martins e Leocardina Alves Costa, esposo da Helen Carolina Ferreira Santos. Licenciado em Química pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde no ano de 2017. Em 2018/2 ingressei no mestrado em Agroquímica na mesma instituição; Durante o mestrado fui aluno visitante no Laboratório de Bioeletroquímica de Interfaces na Universidade de São Paulo - USP.

ÍNDICE

	PÁGINA
1 INTRODUÇÃO	3
1.1 Revisão bibliográfica	5
1.1.1 Nanociências e nanotecnologia	5
1.1.2 Pontos quânticos de carbono - <i>C-dots</i>	7
1.1.3 Tipos de sínteses	8
1.1.4 Biomassa lignocelulósica	11
1.1.4.1 Celulose	11
1.1.4.2 Hemicelulose	12
1.1.4.3 Lignina	12
1.1.5 Biomassa lignocelulósica de cana-de-açúcar	13
1.1.6 Técnicas de pirólise	14
1.1.7 Transferências eletrônicas	15
1.1.8 Voltametria cíclica	17
1.1.9 Enzima álcool desidrogenase - ADH	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 Geral	21
2.2 Específicos	21
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 Reagentes e equipamentos	22
3.2 Preparo da biomassa de cana-de-açúcar	23
3.3 Produção de material pirolisado a partir da biomassa de cana-de-açúcar	23
3.4 Síntese dos <i>C-dots</i> partindo do grafite da biomassa de cana-de-açúcar	23
3.5 Técnicas de Caracterização	24

3.5.1	Determinação de características ópticas	24
3.5.1.1	Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-vis	24
3.5.1.2	Espectroscopia de fluorescência	25
3.5.2	Caracterização química e morfológica	25
3.5.2.1	Microscopia acoplada Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	25
3.5.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão	25
3.5.2.3	Espectroscopia Raman	26
3.5.3	Medidas eletroquímicas	26
3.5.3.1	Limpeza de eletrodos	26
3.5.3.2	Modificação de superfície de eletrodos com <i>C-dots</i>	26
3.5.3.3	Modificação do eletrodo de trabalho com adição da enzima álcool desidrogenase - ADH.	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Espectroscopia Raman	28
4.2	Espectroscopia de absorção e emissão	33
4.3	Espectroscopia de fluorescência	34
4.4	Microscopia eletrônica de transmissão - MET	37
4.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - FTIR	38
4.6	Caracterização eletroquímica de eletrodos modificado com <i>C-dots</i>	39
4.6.1	Caracterização utilizando sondas redox metálicas e cloreto de potássio	39
4.6.2	Determinação da área eletroquimicamente ativa	45
4.6.3	Estudo da eletro-oxidação do NADH	47
4.6.4	Bioeletrocatalise do etanol pela enzima álcool desidrogenase - ADH	48
5	CONCLUSÃO	50
6	REFERÊNCIAS	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Densidade de estados para clusters semicondutores de macromaterial, até pontos quânticos em diferentes escalas de tamanho.	6
Figura 2 – Exemplo de diferentes tipos de pontos quânticos de carbono.	8
Figura 3 - Representação dos tipos de sínteses de carbon quantum dots (<i>C-dots</i>) e nanopartículas.	9
Figura 4 - Esquema das estruturas da celulose.	12
Figura 5 - Esquema das estruturas da hemicelulose.	12
Figura 6 - Unidades de álcoois precursores da lignina.	13
Figura 7 – Diagrama de energias para absorção e emissão de energia por um átomo. .	15
Figura 8 - Uma das formas de representação do Diagrama de Jablonski.	16
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos em solução $K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	18
Figura 10 - Estrutura da álcool desidrogenase.	19
Figura 11 - Fluxograma de etapas de síntese de <i>C-dots</i> de material pirolisado de ca- de-açúcar.	24
Figura 12 - Espectro Raman do material pirolisado de cana-de-açúcar	28
Figura 13 - Mecanismo para formação de carbono grafítico a partir da hemicelulose.	30
Figura 14 – Mecanismo para formação de carbono grafítico a partir da celulose.	31
Figura 15 - Mecanismo para formação de carbono grafítico a partir da lignina.	32
Figura 16 - (●) O espectro UV - vis dos <i>C-dots</i> produzidos do grafite da biomassa de cana-de-açúcar; (●) Espectros de emissão com excitação em 470 nm com o máximo de excitação em 522 nm.	34

- Figura 17** - (a) – Espectro de emissão dos *C-dots* evidencia a dependência da fluorescência com o comprimento de excitação. ($\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 510 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 540 \text{ nm}$, ●); (b) – Espectro de emissão dos *C-dots* normalizados mostrando desvio para o vermelho ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$, ●) ($\lambda_{\text{exc}} = 540 \text{ nm}$, ●).
..... 35
- Figura 18** - (●) Espectros de excitação com emissão em 400 nm; (●) Espectros de emissão com excitação em 400 nm..... 36
- Figura 19** – (a), (b) e (c) - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos *C-dots* em diferentes regiões; (d) histograma e ajuste gaussiano da distribuição de partículas dos *C-dots*..... 37
- Figura 20** – Espectro vibracional na região do infravermelho (FTIR) dos *C-dots*..... 38
- Figura 21** - (a) Voltamogramas cíclicos em solução KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} (●) *background* (●) *C-dots* $10 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $20 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $30 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $40 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $50 \mu\text{L}$; (b) Voltamogramas cíclicos em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ comparação entre (●) *C-dots* $50 \mu\text{L}$ com o *background* (●)..... 40
- Figura 22** - (a) Voltamogramas cíclicos em solução KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura (●) 10 (●) 25 (●) 50 (●) 100 (●) 200 mV s^{-1} ; (b) Voltamogramas cíclicos em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ampliação da região $-0,3$ a $0,3 \text{ V}$ para observação do processo eletroquímico na superfície do eletrodo. (c) Dependência da corrente em função da velocidade de varredura. 41
- Figura 23** - (a) Voltamogramas cíclicos em solução $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de varredura 10 mV s^{-1} (●) *background* (●) *C-dots* $10 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $20 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $30 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $40 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $50 \mu\text{L}$; (b) Voltamogramas cíclicos em solução $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ comparação entre (●) *C-dots* $50 \mu\text{L}$ com *background* (●); (c) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (●) 10 (●) 25 (●) 50 (●) 100 (●) 200 mV s^{-1} 43
- Figura 24-** (a) Voltamogramas cíclicos em solução $[\text{Ru}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de varredura 10 mV s^{-1} (●) *background* (●) *C-dots* $10 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $20 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $30 \mu\text{L}$ (●) *C-dots* $40 \mu\text{L}$

(●) *C-dots* 50 μL . (b) Voltamogramas cíclicos em solução $[\text{Ru}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} comparação entre (●) *background* com (●) *C-dots* 50 μL . (c) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura (●)10 (●)25 (●) 50 (●) 100 (●) 200 mV s^{-1} 44

Figura 25 – (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificados com 50 μL *C-dots* (GC/*C-dots*) em solução de KCl 0,5 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura; (b) Relação de Δi vs v para o eletrodo modificado com 50 μL *C-dots* (c) Voltamogramas cíclicos do *background* em solução de KCl 0,5 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura; (d) Relação de Δi vs v para o *background*. 45

Figura 26 – (a) Voltamogramas cíclicos em solução de NADH 0,001 mol L^{-1} em diferentes valores pH , em velocidade de varredura 10 mV s^{-1} , em atmosfera de N_2 ; (b) Voltamogramas cíclicos em solução de NADH 0,001 mol L^{-1} em pH 7,5 comparações da superfície do eletrodo com e sem a adição de *C-dots*. 47

Figura 27 – Reação redox para o NADH mediada pela orto-quinona. 48

Figura 28 – (a) Voltametrias cíclicas GC/*C-dots*/ADH com adições sucessivas de etanol absoluto, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} ; (b) Voltametrias cíclicas NAD^+ /ADH com adições sucessivas de etanol absoluto, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} ; (c) Comparação do eletrodo NAD^+ /ADH (●) com o eletrodo NAD^+ /*C-dots*/ADH (●) após a quinta adição de etanol. 49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes tipos de síntese, materiais precursores e suas aplicações.	10
Tabela 2 – Variação das propriedades de diferentes biomassa.....	10
Tabela 3 - Características dos processos de pirólise.....	14
Tabela 4 – Reagentes utilizados.....	22
Tabela 5 - Equipamentos utilizados.....	22
Tabela 6 - Razão do tamanho do cristal (ID/IG) e tamanho de cristalito	29
Tabela 7 – Principais grupos funcionais presentes nos dos <i>C-dots</i>	39

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

C-dots – Pontos quânticos de carbono

Qds – Pontos quânticos

CdS – Sulfeto de cádmio

CdSe – Seleneto de cádmio

CdTe – Telureto de cádmio

SWNTs – Nanotubos de carbono de parede única

GQDs – Pontos quânticos de grafeno

CNDS – Nanodots de carbono

CPDs – Pontos poliméricos de carbono

LEDs – Diodo emissor de luz

m_s – Números quânticos de *spin*

S_0 – Singleto fundamental

S_1 – Singleto excitado

S_n – Singletos

Spin – Número quântico associado a partícula que mede o momento quântico

T_1 – Tripleto

UV-vis – Espectroscopia na região do ultravioleta

UV – Ultravioleta

ADH – Álcool desidrogenase

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

NAD^+ – Dinucleótido de nicotinamida e adenina

NADH – Dinucleótido de nicotinamida e adenina reduzida

GC – Eletrodo de carbono vítreo

pH – Potencial hidrogênio iônico

v – Velocidade de varredura

C_{dc} – Dupla camada elétrica

i_a – Corrente anódica

i_c – Corrente catódica

V – Potencial

ECSA – Área eletroquimicamente ativa

C_e – Capacitância específica

$^{\circ}\text{C s}^{-1}$ – Graus Celsius por segundo

kDa – Quilodalton

μL – Microlitros

nm – Nanômetros

λ – Comprimento de onda

\sim – Aproximadamente

kV – Quilovolt

mmol – Milimols

cm^{-2} – Centímetro quadrado

g mL^{-1} – Gramas por mililitros

APMP – Associação dos produtores de matérias-primas para indústrias de bioenergia

RESUMO

MARTINS, CARLOS VINICIUS COSTA. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, fevereiro de 2021. **Investigação de propriedades eletroquímicas de pontos quânticos de carbono obtidos a partir da biomassa de cana-de-açúcar**
Orientador: Dr. João Carlos Perbone de Souza, Coorientadoras: Dr.^a. Eloiza da Silva Nunes Viali, Dr.^a Marilene Oliveira Silva.

A biomassa de cana-de-açúcar é um resíduo agrícola gerado a partir da produção de etanol e açúcar. A utilização de biomassas na produção de nanomateriais de carbono é uma alternativa limpa, barata e ambientalmente correta, em relação às sínteses tradicionais. Diante disto, o objetivo do presente estudo foi inicialmente converter a biomassa de cana-de-açúcar em material grafitico pelo método de pirólise e, posteriormente, converter este material em pontos quânticos de carbono (*C-dots*) pelo método de Hummers adaptado. Portanto, obteve-se o material pirolisado com a densidade de defeitos de 1,38, que é característico de óxido de grafite, demonstrando a conversão eficaz da biomassa em um material grafitizado e, finalmente, os *C-dots* sintetizados apresentaram propriedades de confinamento quântico, pela presença de grupos funcionais de borda na sua composição, que podem atuar como mediadores redox em processos eletroquímicos. Assim, verificou-se a mediação na transferência de elétrons nos experimentos de voltametria cíclica empregando sondas inorgânicas e orgânicas. A propriedade eletrocatalítica dos *C-dots* foi investigada por meio da oxidação do etanol utilizando a enzima ADH. Quando se utilizou sondas redox inorgânicas, a corrente de oxidação e de redução apresentou aumento quando adicionados 50 μL de *C-dots*, a corrente de oxidação foi de $0,341 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ e de redução foi de $-0,344 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ para o par redox ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), já para o cloreto de hexaminrutênio ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$) apresentaram aumento de $0,5 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ e de $0,342 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ nos picos de oxidação e redução, porém esses aumentos não provocaram alteração nos processos eletroquímicos. Observou-se picos redox proeminentes durante a voltametria cíclica utilizando KCl, sendo este efeito associado ao processo redox de grupos quinonas presentes na superfície dos *C-dots*, este processo é limitado por transferência de carga, uma vez que o aumento da densidade de corrente apresenta dependência linear com a velocidade de varredura. Os grupos quinonas promovem a catálise de oxidação do NADH, e pode ser observado com o aumento da corrente faradaica que se alterou de $2,61 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ para o background é quando se modificou o eletrodo com os *C-dots* foi para $3,66 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$, aumento de 40 %. Devido à presença de quinonas atuando como eletrocatalisadores, realizou-se a bioeletrocatalise do etanol pela enzima ADH. Observou-se que esses eletrodos modificados possuem grupos funcionais contendo oxigênio que auxiliam na bioeletrocatalise do etanol. Este estudo gera novas possibilidades para trabalhos utilizando os *C-dots* para aplicações eletroquímica, podendo ser utilizados como sensores eletroquímicos ou também com catalisadores de reações.

Palavras-chave: Biomassa de cana-de-açúcar, *C-dots*, Eletroquímica, Bioeletrocatalise.

ABSTRACT

MARTINS, CARLOS VINICIUS COSTA. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, fevereiro de 2021. **Investigation of electrochemical properties of quantum carbon dots obtained from sugarcane biomass.** Advisor: Dr. João Carlos Perbone de Souza, Co-supervisors: Dr.^a. Eloiza da Silva Nunes Viali, Dr.^a Marilene Oliveira Silva.

Sugarcane biomass is an agricultural residue generated from the production of ethanol and sugar. The use of biomass to produce carbon nanomaterials is a clean, inexpensive and environmentally friendly alternative to traditional syntheses. In view of this, the objective of the present study was, initially, to convert the sugar cane biomass into graphitic material by the pyrolysis method and, later, to convert this material into quantum carbon dots (*C-dots*) by the adapted Hummers method. Therefore, the pyrolysed material with a defect density of 1.38 was obtained, which is characteristic of graphite oxide, demonstrating the effective conversion of biomass into a graphitized material and, finally, the synthesized *C-dots* showed quantum confinement properties, due presence of functional edge groups in its composition, which can act as redox mediators in electrochemical processes. Thus, mediation in electron transfer was verified in cyclic voltammetry experiments using inorganic and organic probes. The electrocatalytic property of *C-dots* was investigated through the oxidation of ethanol using the enzyme ADH. When inorganic redox probes were used, the oxidation and reduction current increased when 50 μL of *C-dots* were added, the oxidation current was $0.341 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ and the reduction was $-0.344 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ for the potassium ferrocyanide redox pair ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), while for hexaminruthenium chloride ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) they showed an increase of $0.5 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ and $0.342 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ in the oxidation and reduction peaks, however these increases did not cause changes in the electrochemical processes. Prominent redox peaks were observed during cyclic voltammetry using KCl, this effect being associated with the redox process of quinone groups present on the surface of *C-dots* is limited by charge transfer, since the increase in the density of current presents a linear dependence with the scanning speed. The quinone groups promote the oxidation catalysis of NADH, which can be observed with the increase in the faradic current, which changed from $2.61 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ to the background, when the electrode was modified with *C-dots* went to $3.66 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$, an increase of 40%. Due to the presence of quinones acting as electrocatalysts, the bioelectrocatalysis of ethanol was carried out by the enzyme ADH. It was observed that these modified electrodes have functional groups containing oxygen that assist in the bioelectrocatalysis of ethanol. This study generates new possibilities for work using *C-dots* for electrochemical applications, which can be used as electrochemical sensors or also with reaction catalysts.

Keywords: Sugarcane biomass, *C-dots*, Electrochemical, Bioelectrocatalysis.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a nanotecnologia visa projetar e sintetizar materiais baseados na adaptação e/ou organização de átomos e moléculas. Em escala nanométrica, estes materiais devem possuir no mínimo uma de suas medidas inferior a 100 nm, podendo ser largura, altura ou profundidade. Materiais em escala nanométrica possuem propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais, quando comparados aos materiais de escala macroscópica (SANJAY; PANDEY, 2017).

Em virtude das propriedades físicas e estruturais únicas, os nanomateriais que detêm em sua composição átomos de carbono despertam interesse especial nos pesquisadores (BARUAH et al., 2013). Pois, quando hibridizados em sp^2 , os átomos de carbono apresentam características singulares, como condutividade elétrica e térmica elevadas, propriedades óticas ajustáveis e possibilidade de funcionalização (KEN et al., 2018; SI et al., 2018; ZARBIN; ORTH, 2019). Os principais nanomateriais oriundos de carbono são os fulerenos (KROTO et al., 1985), nanotubos (SUMLO IJIMA, 1991), grafenos (NOVOSELOV et al., 2004) e, no mesmo ano, os pontos quânticos de carbono (*C-dots*) (XU et al., 2004).

Os *C-dots* são nanopartículas com tamanhos inferiores a 10 nm, possuem alta estabilidade coloidal em diferentes solventes, como o tolueno, metanol, acetona entre outros (WANG et al., 2017a), são de fácil funcionalização e apresentam baixa toxicidade (WEI et al., 2018). Atualmente, a produção de *C-dots* a partir de biomassas se destaca dentre os demais precursores, por se utilizar uma matéria-prima de baixo custo, sustentável e renovável (JING et al., 2019). Na literatura se encontram processos de produção de *C-dots* utilizando diversos tipos de biomassas como: repolho (ALAM et al., 2015), quitosana (LIU et al., 2016), pó de café (JIANG et al., 2014), semente de chia (JONES; SAHATIYA; BADHULIKA, 2017), ovos (ZHANG; SUN; WU, 2015), cascas de laranja (WANG et al., 2020), cascas de amendoim (XUE et al., 2015), cascas de nozes (CHENG et al., 2017) entre outras, e as propriedades dos *C-dots* podem variar de acordo com os seus precursores de carbono.

Dentre os diversos tipos de biomassa, a biomassa de cana-de-açúcar é gerada em grande quantidade como resíduo agrícola, e apenas 50% desse material é reutilizado, sendo a principal forma de reutilização a queima para geração de energia elétrica. No

entanto, durante essa queima se tem a produção de gases do efeito estufa, propiciando ainda mais a poluição ao meio ambiente.

A obtenção de novos materiais de carbono a partir da biomassa surge como alternativa de fonte precursora, pois as biomassas são, geralmente compostas por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (TSAMBA; YANG; BLASIAK, 2006), tornando-as excelente material de partida pela sua composição, abundância e acessibilidade, podendo formar uma cadeia sustentável para sínteses de nanomateriais.

No entanto, por apresentarem diferentes composições, dentre elas, estruturas complexas, estes precursores geram aumento no número de pré-tratamentos para a obtenção de unidades básicas das suas estruturas, como o grafite e o negro de fumo bastantes consolidados, os nanotubos de carbono e o grafeno que surgiram mais recentemente, gerando desafios relacionados à química verde, aumentando a dificuldade para exploração de diferentes tipos de biomassa como precursor de materiais de carbono. Contudo, os materiais carbonáceos contribuem para restabelecer o ciclo de carbono no planeta.

Neste trabalho, propomos a produção do carbono grafítico a partir da biomassa de cana-de-açúcar pelo método de pirólise, utilizando-o para síntese de *C-dots*. Para a caracterização destes nanomateriais foram aplicadas técnicas espectroscópicas, microscópicas e testes eletroquímicos. A aplicação eletroquímica dos *C-dots* tem sido pouco explorada, por outro lado, os principais estudos envolvem suas propriedades fotoluminescentes. Os *C-dots* foram fixados da superfície de um eletrodo de carbono vítreo (GC) usando técnica de aprisionamento. O eletrodo modificado foi usado para investigar o comportamento eletroquímico do NADH e, também, foram investigadas as propriedades eletrocatalíticas do *C-dots* na bioeletrocatalise do etanol pela enzima ADH.

1.1 Revisão bibliográfica

1.1.1 Nanociências e nanotecnologia

Em 1959, o físico Richard Feynman explanou, durante o Encontro Anual da Sociedade Americana de Física, quais seriam as particularidades dos materiais ao serem manipulados em escala atômica, revelando notáveis contribuições para o que se entende atualmente por nanotecnologia (FEYNMAN, 1960). Devido ao seu tamanho reduzido, os nanomateriais apresentam características físico-químicas distintas de materiais *bulk*¹, como propriedades eletrônicas e ópticas, gerando possibilidade para o desenvolvimento de novos materiais (SANJAY; PANDEY, 2017).

A redução de tamanho à escala nanométrica gera efeitos de superfícies e efeitos quânticos no composto, que consistem no aumento da energia superficial, podendo promover, por exemplo, o confinamento quântico. Os efeitos de superfícies são gerados em razão da redução ou do aumento do número de átomos em sua superfície, e o número de átomos aumenta ou reduz linearmente com o volume. Os átomos da superfície possuem menos átomos vizinhos que os do interior, ocasionando a redução nos números de coordenações e acarretando a instabilidade de suas ligações. Desta forma, esses átomos são mais instáveis em relação aos átomos do interior do sólido, causando alterações nas transições de fases, nas propriedades termodinâmicas e na temperatura de fusão (RODUNER, 2006).

A base do efeito de confinamento quântico é descrita pela aproximação de partículas que possuem elétrons (éxcitons) deslocalizados em sua superfície, em um modelo de caixa, e o tamanho da caixa é proporcional ao tamanho da partícula. Deste modo, seus níveis de energia são estruturados em níveis discretos, com o *band gap*² de energia proporcional à redução do tamanho da partícula, além da dependência da composição química da nanopartícula, como mostrado na Figura 1. A transições ocasionadas entre os estados de banda de valência (estado HOMO) e os da banda de condução (estado LUMO) são chamados de transições interbandas, que possuem menor energia para semicondutores macroscópicos, que aumenta em relação aos pontos quânticos. O aumento da separação entre as bandas de valência e de condução ocorrem

¹ Conjunto de partículas sólidas grandes o suficiente para que de suas propriedades seja independente dos números de partículas.

² A diferença entre a banda de condução e a banda de valência de um átomo.

em função do seu tamanho, e, quando alterados possibilitam a modificação de suas luminescências, simplesmente alterando os seus tamanhos (ALIVISATOS, 1996; RODUNER, 2006).

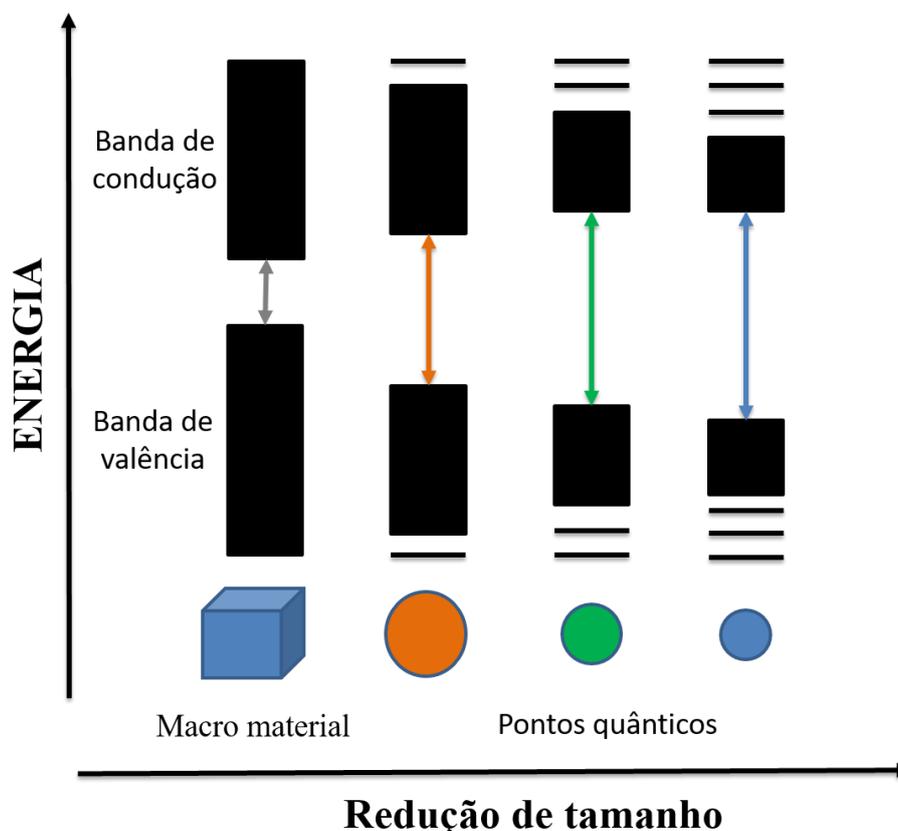


Figura 1 – Densidade de estados para clusters semicondutores de macromaterial, até pontos quânticos em diferentes escalas de tamanho.

Fonte: Adaptado a partir de Alivisatos (1996, p. 933).

O aumento da energia superficial, bem como a densidade de estados finita, faz com que as propriedades dos materiais nanométricos sejam completamente diferentes de seus equivalentes não nanométricos, desta forma, configurando os pontos quânticos, como sendo as nanopartículas que confinam essa energia (ALIVISATOS, 1996; RODUNER, 2006).

Os pontos quânticos (*QDs*, do inglês *quantum dots*) são nanopartículas cristalinas com tamanhos entre 1 e 100 nm, compostas, principalmente de cádmio, seleneto de cádmio e telureto de cádmio (CdS, CdSe e CdTe). As propriedades ópticas são dependentes do tamanho da partícula, e os confinamentos quânticos provocam transições entre níveis de energia de contínuos para discretos. Com o aumento da diferença de energia entre as bandas, os elétrons não podem transitar livremente, desta forma, são alteradas as propriedades ópticas das substâncias que interagem de diferentes

maneiras sob a luz. Um exemplo disto é o ouro, que é amarelo em escala macro, mas ao passar para escala nanométrica pode apresentar a coloração vermelha (ALIVISATOS, 1996; EKIMOV; EFROS; ONUSHCHENKO, 1985; RODUNER, 2006).

1.1.2 Pontos quânticos de carbono - *C-dots*

Em 2004, durante o procedimento de purificação de nanotubos de carbono de parede única (SWNTs), Xu *et al.*, (2004) produziram os *C-dots*. Na síntese do SWNTs utilizou-se o método eletroforético padrão de descarga de arcos, nos quais foram identificadas e isoladas nanopartículas de carbono fluorescentes dos resíduos da síntese (XU *et al.*, 2004).

Os *C-dots* são nanopartículas de carbono quase esféricas com tamanho inferiores a 10 nm, sem redes cristalinas bem definidas, nos quais predominam estruturas de carbono sp^2 - sp^3 , com átomos de carbono que podem apresentar estruturas de carbono amorfo. Além disso, podem ser facilmente modificados por grupos à base de oxigênio, nitrogênio (QI *et al.*, 2019) e enxofre (YANG *et al.*, 2016). A sua produção é facilitada por diversas fontes de carbono, ao tamanho pequeno altamente ajustável (KIM *et al.*, 2012), para a alta estabilidade coloidal em diversos dispersantes (WANG *et al.*, 2017a), biocompatibilidade (HSU *et al.*, 2013) e fotoluminescência controlável (WANG *et al.*, 2018). Os *C-dots* apresentam semelhanças com os *QDs* inorgânicos, porém por possuírem baixa toxicidade em seus constituintes e por não necessitarem de etapas longas e de custos elevados de sínteses, tornam-se nanomateriais vantajosos em relação aos *QDs* inorgânicos, os quais em grande parte possuem metais em sua composição (DEVI *et al.*, 2017).

De acordo Xia *et al.*, (2019) os *carbon dots* se apresentam como termo genérico para a categoria de nanopartículas de carbono fluorescentes, sendo eles pontos quânticos de grafeno (*GQDs*), pontos quânticos de carbono (*C-dots*), nanodots de carbono (*CNDs*) e pontos poliméricos carbonizados (*CPDs*), como ilustrado na Figura 2.

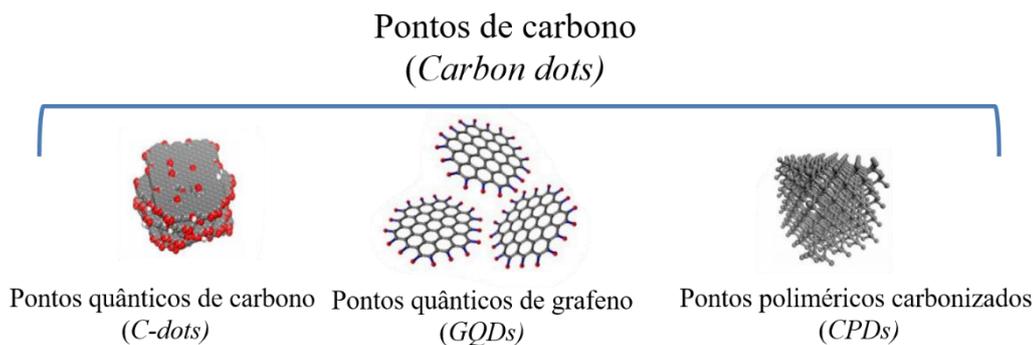


Figura 2 – Exemplo de diferentes tipos de pontos quânticos de carbono.

Fonte: Adaptado de ZHU et al., (2015).

Por possuírem diversificados métodos de sínteses e diferentes tipos de matérias-primas, os *carbon dots* se destacam entre esses nanomateriais, e a sua classificação é realizada de acordo com as características de suas estruturas e de seus desempenhos em diferentes sistemas. Desde a sua descoberta, as características dos *C-dots* conferem aplicações em diversas áreas da tecnologia, podendo ser explorados na captura de energia solar (MENG et al., 2017), produção de LEDs (LI et al., 2018), utilização em bioimageamento (JIANG et al., 2015), supercapacitores (ZHAO; XIE, 2017), entre outros.

1.1.3 Tipos de sínteses

Depois da descoberta dos *C-dots* em 2004, foram propostos diversos tipos de sínteses para a sua produção, sendo classificadas em *bottom-up* e *top-down*. Como apresentado na Figura 3, a abordagem *bottom-up* consiste na organização intermolecular por acoplamento, para construção de objetos maiores, enquanto o método *top-down* utiliza materiais na escala macroscópica (*bulk*) que passam por processos químicos e/ou físicos até atingirem tamanhos nanométricos (ABBAS; MARIANA; PHAN, 2018; BAK; KIM; LEE, 2016).

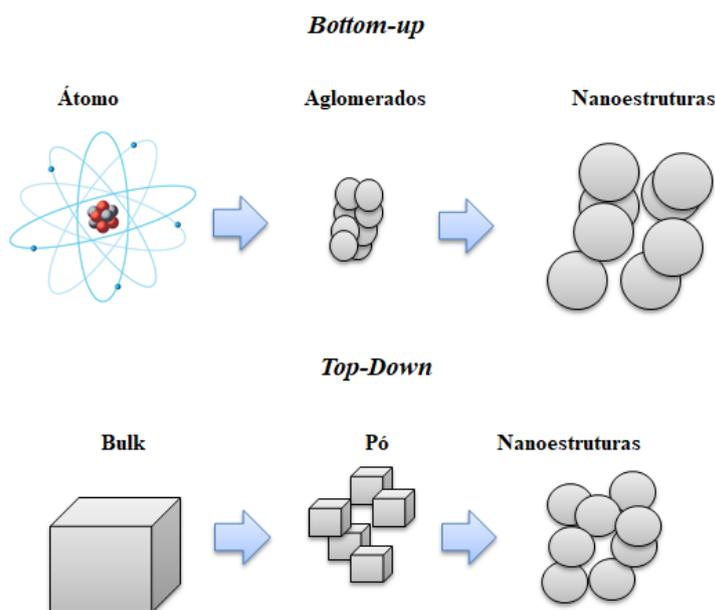


Figura 3 - Representação dos tipos de sínteses de *carbon quantum dots* (C-dots) e nanopartículas.

Fonte: Autoria própria.

Na abordagem *bottom-up* as nanopartículas são produzidas utilizando precursores atômicos e/ou moleculares, os quais passam por uma reorganização para a criação das nanoestruturas. Nesses processos se destacam as sínteses com utilização de glicose (YANG et al., 2011), ácido cítrico (FANG et al., 2017), EDTA, lisina (QI et al., 2019), frutose, polietilenoglicol (PEG) 200 com glicose (ZHU et al., 2009) e entre outras.

No método *top-down* as nanopartículas são obtidas pelas fragmentações de grandes estruturas. Os materiais de partida são compostos de carbono, como pó de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono, grafeno ou grafite, ou seja, estruturas que possam ser divididas, passando por tratamentos físico-químicos até a redução do seu tamanho para formação do nanomaterial. As vantagens dessa abordagem são a possibilidade de utilização de diferentes fontes de carbono como precursores e os altos rendimentos das sínteses (ZOBIR; RASHID; TAN, 2018).

As sínteses *top-down* envolvem precursores de carbono que dispõem, em geral, de estruturas de carbono sp^2 que possibilitam *gaps* de energia das nanopartículas, possibilitando a modulação de seus tamanhos utilizando agentes oxidantes para modificação e inserção de grupos funcionais oxigenados. Para isso, são executadas principalmente sínteses por processos de oxidação (PENG et al., 2012) ou cisalhamentos (SHEN et al., 2012). A Tabela 1 traz alguns métodos de síntese com as suas respectivas aplicações, mostrando a utilização de precursores moleculares e, também de algumas biomassas.

Tabela 1 – Diferentes tipos de síntese, materiais precursores e suas aplicações.

Métodos de sínteses	Material precursor	Aplicação
Solvotérmico	p-fenilenodiamina	Produção de LEDs a partir da variação dos solventes. (Wang <i>et al.</i> 2017)
Hidrotérmico	Carvão, coque de petróleo, grafite e ácido húmico	Foram utilizados na degradação de nitrofenóis (Saikia <i>et al.</i> , 2020).
Oxidação Química	Fibras de Carbono	Sondas de bioimagem e biossensores de alto contraste (Peng <i>et al.</i> , 2012).
Oxidação Química	PPy (Polipirrol),	Células solares (Chen <i>et al.</i> 2013)
Hidrotérmico	Pó de soja	Células solares MENG <i>et al.</i> , (2017)
Carbonização	Sementes de funcho	Simulador de diferentes sínteses por inteligência artificial (DAGER <i>et al.</i> , 2019).
Pirólise	Casca de Amendoim	Bioimagens celular (XUE <i>et al.</i> , 2015).

Fonte: Autoria própria.

O rendimento quântico, assim como os máximos de fluorescência podem ser alterados, estas mudanças estão relacionadas ao tipo de biomassa utilizada como matéria-prima para síntese do *C-dots*. A Tabela 2 traz alguns tipos de biomassas utilizadas para síntese dos *C-dots*, com a variação dos máximos de fluorescência, mudança de rendimento quântico e tamanho.

Tabela 2 – Variação das propriedades de diferentes biomassas.

Biomassa	Tipo de síntese	Rendimento quântico (%)	Tamanho (nm)
Gramma	Pirólise	30	2~5
Casca de melancia	Pirólise	7,1	2
Aloe vera	Hidrotermal	10,37	5
Resíduo de papel	Hidrotermal	10,8	3~7
Bagaço de caju	Micro-ondas	17	9

Fonte: Autoria própria.

Diante da existência de diferentes metodologias de síntese com possibilidade de adaptações, os *C-dots* surgem como um material promissor na reutilização de biomassa, oriundos dos processamentos de alimentos ou da indústria agrícola. Como o rendimento quântico e seus máximos de fluorescências e tamanhos são alterados de acordo com a matéria-prima utilizada, isto gera possibilidade para a utilização de diversos tipos de biomassa.

1.1.4 Biomassa lignocelulósica

Biomassa pode ser considerada como todo material renovável de origem orgânica que em sua decomposição química pode produzir energia. A origem da biomassa pode ser de vegetais não lenhosos ou de vegetais lenhosos, como a madeira, assim como nos resíduos orgânicos de origem urbana, agrícola e industrial. A reutilização de biomassas por conversão termoquímica é uma alternativa para minimizar os impactos ambientais.

A biomassa lignocelulósica, a mais abundante quando comparada com outras biomassas, é formada principalmente por resíduos florestais e agrícolas. É um material de origem vegetal com alto potencial energético, que pode ser aplicada em diferentes áreas, sendo as principais na queima para geração de energia, nutrição animal e produção de biocombustíveis, além de possuir potencial para ser utilizada como material precursor no desenvolvimento de novos materiais. Seus constituintes majoritários são celulose, hemicelulose e lignina, sendo que sua composição química varia de acordo com o tipo da biomassa. A biomassa lignocelulósica possui a cerca de 40 a 60% de sua composição em celulose, 15 a 30% de hemicelulose e 10 a 25% de lignina (SINGH et al., 2019; WANG et al., 2017b) (BERNARDINELLI, 2016; MOREIRA, 2019).

1.1.4.1 Celulose

A celulose é o polímero mais abundante no mundo, e tem como principal matéria-prima para sua obtenção a polpa da madeira (KLEMM et al., 2005). A molécula da celulose consiste em um polissacarídeo composto pela repetição de unidades da D-glucose ($C_6H_{12}O_6$)_n, polímero de cadeia linear com ligações β -1,4 glicosídicas, em que “n” é o grau de polimerização (BRITES, 2015; SEIXAS, 2019), conforme ilustrado na Figura 4.

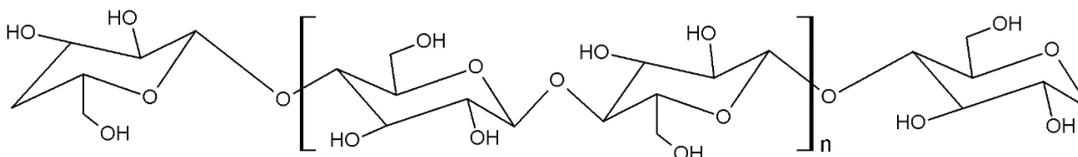


Figura 4 - Esquema das estruturas da celulose.

Fonte: Autoria própria.

1.1.4.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo que possui em sua composição no mínimo dois açúcares, sacarídeos polimerizados de diferentes composições, tais como xilano, glucoxilano, glicomananos e glucuronoxilano, formados por ligações de unidades de monômeros de xilose, glicose, galactose e manose, respectivamente. Apresenta também alguma cadeia lateral contendo ácido acético, pentoses ou ácidos hexenurônicos (MENEZES; BARRETO, 2015; SINGH et al., 2019), sendo essas cadeias laterais as responsáveis pela solubilidade da hemicelulose em água, já que grande parte delas estão ligadas às ligninas (Figura 5). Em comparação, as hemiceluloses possuem maior solubilidade em água que a celulose, por disporem de menos massa molecular e serem mais hidrolisadas, facilitando a quebra das ligações glicosídicas.

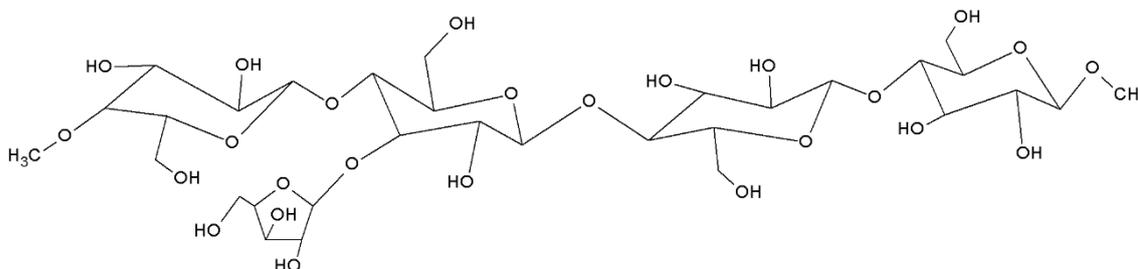


Figura 5- Esquema das estruturas da hemicelulose.

Fonte: Autoria própria.

Em resíduos agrícolas, a maior porção química do componente hemicelulósico é formado pelas xilanas, e não apresentam cristalinidade pela presença dos grupos acetila em sua cadeia.

1.1.4.3 Lignina

A lignina é um polímero orgânico formado por grupos fenilpropanóis, sendo os principais precursores o álcool cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (Figura 6). A união destes três monômeros ligados covalentemente dá origem à lignina, sendo diferente a combinação desses monômeros e suas proporções em cada origem vegetal. As ligações são complexas e interconectadas, resistentes a vários agentes hidrolíticos e sistemas de degradação, pela alta possibilidade de combinações estruturais (MOREIRA, 2019; SINGH et al., 2019; TSAMBA; YANG; BLASIAK, 2006; XU et al., 2012).

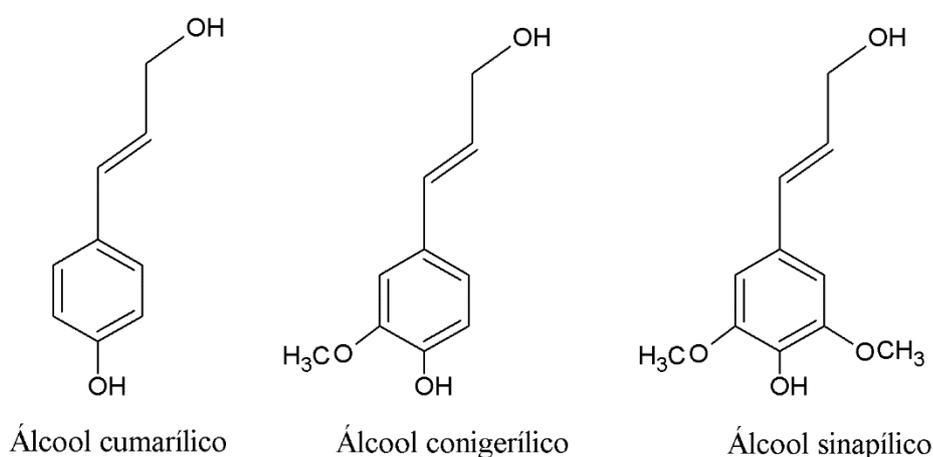


Figura 6 - Unidades de álcoois precursores da lignina.

Fonte: Autoria própria.

1.1.5 Biomassa lignocelulósica de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar assumiu um papel de destaque na agricultura, pela alta demanda mundial por produção de etanol. No ano de 2011, Chandel et al. relataram a estimativa de produção anual de bagaço de cana-de-açúcar em 279 milhões de unidades métricas por toneladas (MMT). O principal produtor de cana-de-açúcar no mundo é o Brasil, segundo dados do Observatório da cana, nosso país produziu 642 mil toneladas na safra de 2019/2020, seguido pela Índia e China. A biomassa gerada é de aproximadamente 280 kg de bagaço úmido a partir de 1 tonelada de cana-de-açúcar. Além disso, o bagaço é uma matéria-prima promissora para produção de diferentes produtos, como tubos de carbono, fibra celulósica, além de geração de energia elétrica. A bioconversão da

biomassa de cana-de-açúcar em produtos de carbono com valor agregado pode gerar benefícios econômicos e sustentáveis (CHANDEL; SILVA; SINGH, 2012).

A composição química desigual da biomassa envolve diversos fatores, como a variedade da cana-de-açúcar, fatores climáticos, localização da plantação, fertilização e composição físico-química do solo. A biomassa de cana-de-açúcar é composta (%p/p) geralmente, por hemicelulose (16-25) celulose (38-59), lignina (16-25) e outros como sólidos solúveis (2-14) (BATISTA et al., 2019; CHANDEL; SILVA; SINGH, 2012). A biomassa é um material promissor para produção de estruturas por conversão termoquímica de biomassa, apresentando alto teor de carbono e baixo teor de cinzas (CHANDEL; SILVA; SINGH, 2012; KRISHNIA et al., 2018).

1.1.6 Técnicas de pirólise

A pirólise é definida como um processo químico irreversível, que envolve degradação térmica em ambiente com presença limitada ou ausência completa de oxigênio. Em processos pirolíticos, a variação das condições de trabalho ocasiona a produção de diferentes produtos, bio-óleos, biocarvão e gases (SINGH et al., 2019). As propriedades dos materiais obtidos por meio de pirólise dependem das matérias-primas e da tecnologia utilizada durante o processo. As principais matérias-primas são a biomassa de resíduos agrícolas e vegetais lenhosos, sendo elas renováveis e abundantes. A Tabela 3 apresenta as características dos processos de pirólise.

Tabela 3 - Características dos processos de pirólise.

Tipo de Pirólise	Tempo de Residência	Temperatura de Pirólise	Temperatura (°C)	Produtos da pirólise
Carbonização	Dias/hora	Intermediária	250 - 300	Carvão vegetal
Pirólise lenta	min - h	<10 °C min ⁻¹	100 - 700	Bio-óleo, carvão e gases
Pirólise Rápida	0,5 - 5 s	>10 °C min ⁻¹	300 - 1000	Bio-óleo
Gaseificação	10 - 20 s	~1000 °C s ⁻¹	700 - 1500	Bio-óleo
Flash	<1 min	~1000 °C s ⁻¹	700 - 600	Prod. Químicos e gás

Fonte: Adaptado de Singh *et al.*, (2019, p. 166) e Xu *et al.*, (2012, p. 2).

1.1.7 Transferências eletrônicas

A luminescência é um fenômeno de emissão de luz observado em espécie excitada de forma vibracional ou eletrônica, que não está em equilíbrio com o ambiente. Há diferentes tipos de luminescências, que variam entre si de acordo com a fonte de energia de excitação empregada, como a eletroquimioluminescência, a bioluminescência e a fotoluminescência. A fotoluminescência, descrita na Figura 7, por exemplo, ocorre quando uma amostra recebe energia de uma fonte eletromagnética externa, iniciando um fenômeno óptico de excitação, como apresentado na Figura 7 (a).

Os elétrons absorvem essa energia e saem do estado fundamental para o estado excitado, como representado na Figura 7 (a) e (b). Ao retornar ao seu estado fundamental, esses elétrons emitem fótons, como apresentado na Figura 7 (c), na qual a energia pode ser observada na forma de luz, em comprimentos de ondas específicos. A observação das cores no sistema está condicionada a dois fatores: a presença de um estimulante (luz e calor) e de receptores (detector). Existem diversas moléculas que possuem grande potencial para fluorescerem, porém isso não ocorre porque algumas das estruturas percorrem caminhos de relaxação não radiativa (SKOOG; HOLLER, 2006)

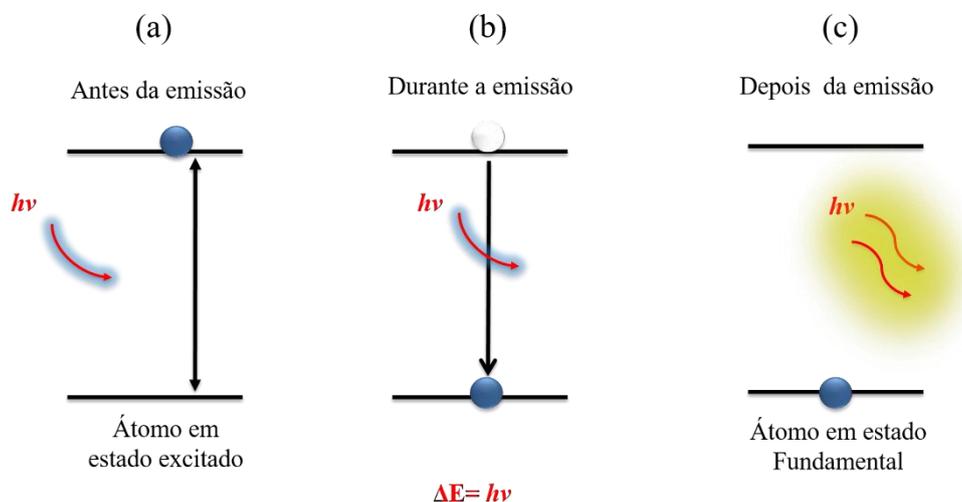


Figura 7 – Diagrama de energias para absorção e emissão de energia por um átomo.

Fonte: Autoria própria.

A fotoluminescência pode ser medida por dois processos de relaxamento diferentes, fluorescência ou fosforescência, os quais são baseados em transições eletrônicas de diferentes multiplicidades. A melhor forma de caracterizar esses processos eletrônicos é através do Diagrama de Jablonski, apresentado na Figura 8.

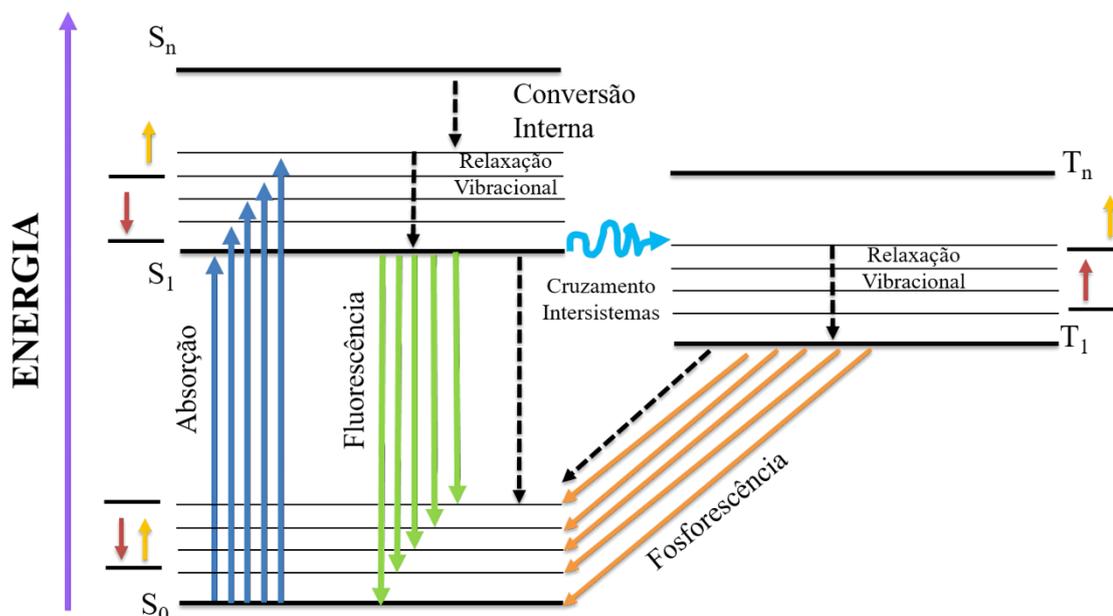


Figura 8 - Uma das formas de representação do Diagrama de Jablonski.

Fonte: Adaptado de Lakowicz (2006 p. 5).

Quando em um nível de maior energia, as moléculas podem passar por alguns processos de relaxamento. Os estados eletrônicos são representados por S₀, S₁, S_n, em que, em cada um desses níveis, pode existir uma energia vibracional diferente. A absorção de um fóton pode levar a molécula para um nível vibracional de maior energia, que ocorre em $\sim 10^{-15}$ s. Quando a amostra recebe energia em seu estado fundamental, o elétron pode ocupar qualquer um dos estados eletrônicos S₁ ou S_n, entretanto, conforme lei de Kaisha, a maior intensidade de emissão é esperada que ocorra a partir do estado excitado de menor energia S₁. (BERNARD, 2001; LAKOWICZ, 2006).

No diagrama (Figura 8), são apresentados dois processos de desativação radiativa do elétron, partindo do estado excitado (fluorescência e fosforescência). A fluorescência é a emissão de fótons de S₁ para S₀ que dura por volta de 10^{-10} - 10^{-7} s, na qual os elétrons são mantidos emparelhados (transição permitida). A fluorescência sempre estará localizada em comprimentos de ondas maiores que dos espectros de absorção, devido à perda de energia no estado excitado e ao relaxamento vibracional, seguindo a regra de Stokes (BERNARD, 2001; LAKOWICZ, 2006).

A conversão interna é um processo de transição não radiativa que envolve dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade, em que o tempo de duração é, em média, de 10^{-12} a 10^{-10} s. De S₁ para S₀ a conversão interna também pode ocorrer, porém com menor eficiência quando comparada ao S_n para S₁. Além disso, a conversão interna S₁ para S₀ sofre competição com a fluorescência que ocorre em tempo menor, e ao retornar

ao estado fundamental rapidamente atinge o seu equilíbrio (BERNARD, 2001; LAKOWICZ, 2006).

No processo de fosforescência, os elétrons passam por uma conversão interna de *spin* para o estado de tripleto (T_1), processo não radiativo. Essa conversão de S_1 para T_1 é denominada de cruzamento entre sistemas. Entretanto, essa conversão é proibida pelo princípio da exclusão de Pauli, e como resultado, as taxas de emissão de tripletos são de ordens e magnitudes diferentes do que a fluorescência, que consistem no deslocamento para um comprimento de onda de menor energia ao ser comparado com a fluorescência, com um o tempo de vida maior, superior a 10^{-8} s (BERNARD, 2001; LAKOWICZ, 2006).

1.1.8 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é utilizada na aquisição de informações físico-químicas em reações eletroquímicas, amplamente empregada na química orgânica e inorgânica para identificação de espécies eletroativas. Uma técnica que fornece informações sobre a dinâmica de processos redox, e sobre a cinética de reações de transferências de elétrons, sendo usada também para investigar o comportamento de eletrodos modificados com novos materiais que podem ser eletroativos. Nesse tipo de medida é necessário um eletrodo de trabalho podendo ser de platina, ouro, prata, além de outros materiais como grafite, diamante, pasta de carbono, carbono vítreo (GC) e mais recentemente os nanotubos de carbono. Na voltametria cíclica o parâmetro ajustado é o potencial e o parâmetro medido é a corrente, o gráfico resultante é denominado voltamograma, Figura 9 (SKOOG; HOLLER, 2006).

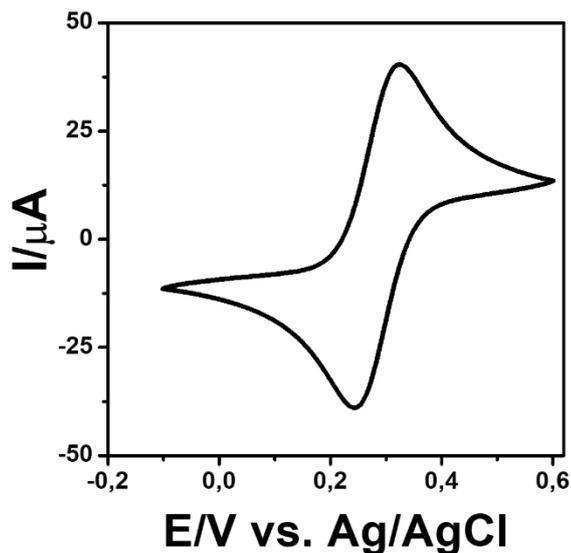


Figura 9 - Voltamogramas cíclicos em solução $K_4[Fe(CN)_6] / K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mmol L⁻¹ em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de varredura 10 mV s⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Os *C-dots* são amplamente estudados em trabalhos relacionados a sua fotoluminescência, porém, quando se trata das propriedades eletroquímicas é pouco explorado (DAS; SINGH, 2019). Alguns trabalhos como o de Rigodanza et al., (2018) utilizaram quinonas em sínteses para modificação de propriedades eletroquímicas dos *C-dots*. Da mesma forma, Lim et al., (2015), sintetizaram *C-dots* utilizando-os como marcadores redox e biomarcadores de ácidos úrico e ácidos ascórbico. Neste trabalho, estuda-se as propriedades eletroquímicas dos *C-dots* produzidos a partir da biomassa de cana-de-açúcar, no qual se modificou a superfície do eletrodo de trabalho, utilizando-os na verificação propriedades eletroquímicas por meio de sondas redox de referência, além de serem realizados estudos com o NADH, e efetuando a bioeletroxidação do etanol pela enzima álcool desidrogenase.

1.1.9 Enzima álcool desidrogenase - ADH

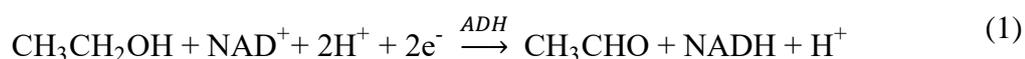
A álcool desidrogenase (ADH) é uma enzima capaz de participar da reação de oxidação de álcoois primários ou secundários, na presença da coenzima dinucleotídeo de nicotinamida e adenina (NAD⁺). A mesma enzima dependendo das condições do meio pode catalisar a reação inversa de redução de acetaldeído e cetonas, na qual, a coenzima

reduzida (NADH) será oxidada em álcoois. A álcool desidrogenase originária da levedura *Saccharomyces cerevisiae* é um homotetrâmero, formado por quatro subunidades, com 347 subunidades de aminoácidos, apresentada na Figura 10 (DE SOUZA et al., 2017; PEREIRA et al., 2016).



Figura 10 - Estrutura da álcool desidrogenase.
Fonte: Protein Data Base – PDB 5ENV.

Os mecanismos de reação para que ocorra essa conversão (oxidação do etanol) denomina-se bisubstrato, que são divididos em cinco tipos: Bi Bi sequencial ordenado; Bi Bi iso-ordenado; Ping Pong Bi Bi; Theorel-Chance; e Bi Bi aleatório. O mecanismo para a enzima ADH segue na reação catalítica de oxidação do etanol é o Bi Bi sequencial, em que, o NAD^+ possivelmente é o primeiro a se ligar na estrutura da enzima (ADH- NAD^+), seguido pela ligação ao substrato (ADH-etanol), depois formando um complexo ternário (ADH- NAD^+ -etanol), com uma etapa que limita reação formando um complexo (NADH-ADH-Acetaldeído), seguido da dissociação da estrutura proteica e liberação do NADH (DE SOUZA et al., 2017). A oxidação do etanol no primeiro processo de oxidação representado pela Equação 1.



Na intenção de observar a bioeletrocatalise de oxidação do etanol utilizando a ADH, utilizou-se os *C-dots* combinados com a enzima ADH, por imobilização física na

superfície do eletrodo com a intenção desses reforçarem a oxidação do etanol, sendo os *C-dots* utilizados como mediadores redox da reação.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar pontos quânticos de carbono (*C-dots*) a partir da biomassa de cana-de-açúcar e investigar as propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas visando aplicação eletroquímica.

2.2 Específicos

- Desenvolvimento de um método para síntese de *C-dots* utilizando como material precursor a biomassa de cana-de-açúcar;
- Caracterização dos *C-dots* utilizando técnicas analíticas e microscopia: Espectroscopia de absorção, Espectroscopia de Fluorescência, Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FTIR, Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de transmissão.
- Avaliação do desempenho dos *C-dots* na presença de sondas redox orgânicas e inorgânicas;
- Estudo do desempenho dos *C-dots* como mediadores no processo catalítico de bioeletroxidação do etanol pela enzima ADH.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e equipamentos

Os reagentes e equipamentos utilizados estão listados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Os experimentos foram desenvolvidos nos laboratórios do Grupo de Bioeletroquímica e Interfaces e da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI), ambos no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP) e no laboratório de Quimera Team no Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

Tabela 4 – Reagentes utilizados

Reagente	Fabricante
Ácido Sulfúrico 98 % (H ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich®
Ácido nítrico 65 % (HNO ₃)	Sigma-Aldrich®
Água deionizada	
Argônio	Linde®
Nitrogênio	Linde®
Etanol >99,5 %	Sigma-Aldrich®
Hidróxido de potássio (KOH)	Sigma-Aldrich®
Hexacianoferrato de potássio (II)	Sigma-Aldrich®
Hexacianoferrato de potássio (III)	Sigma-Aldrich®
ADH	Sigma-Aldrich®
Nafion®	Sigma-Aldrich®
NAD	MERCK®

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Equipamentos utilizados

Equipamento	Fabricante
Agitador K40-3020	Kasvi®
Espectrofotômetro Jasco-V 760	Jasco®
Espectrofluorímetro - Marca: Hitachi - Modelo: F-4500	Hitachi®

Espectrômetro Raman Horiba Multiline (LabRam Evolution).	Horiba [®]
Microscópio eletrônico de transmissão	JEOL [®]
Potenciostato/Galvanostato PGSTAT128N	Autolab [®]
Câmara UV-Vis	-
Forno Tubular	-
Moinho de facas	-

Fonte: Autoria própria.

3.2 Preparo da biomassa de cana-de-açúcar

A biomassa de cana-de-açúcar foi adquirida por meio da empresa APMP Bioenergia, localizada no município de Rio Verde - Goiás.

Secou-se a biomassa de cana-de-açúcar para retirada da umidade residual do processo industrial, em estufa na temperatura entre 105 e 120°C. Ao final da secagem utilizou-se moinho de facas tipo willer, da marca Tecnal com capacidade de moagem de 500 g, com peneiras de 20 mesh, para a obtenção da biomassa de cana-de-açúcar pequenos grânulos.

3.3 Produção de material pirolisado a partir da biomassa de cana-de-açúcar

Para a síntese dos *C-dots*, pirolisou-se a biomassa de cana-de-açúcar para a obtenção de um material similar ao grafite. Após, triturou-se a biomassa e a transferiu para uma navícula de porcelana aquecida em um forno tubular, partindo-se da temperatura ambiente com uma rampa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura de 1000°C, na qual a biomassa foi mantida por 30 minutos em atmosfera de argônio com fluxo constante.

3.4 Síntese dos *C-dots* partindo do grafite da biomassa de cana-de-açúcar

Em um erlenmeyer, adicionou-se o material pirolisado (30 mg) em uma mistura de H₂SO₄ 98% (6 mL) e HNO₃ 65 % (2 mL). Deixou-se reagir por 24 horas, sob aquecimento de 70 a 75°C e agitação da solução. Diluiu-se a mistura com água

deionizada, e ajustou-se o pH até 7,0 utilizando-se KOH 1 mol L⁻¹. Filtrou-se o produto final com filtro de membrana de 0,22 µm. Realizou-se a purificação das nanopartículas por meio de diálise: adicionou-se em sacos de membrana com porosidade de 14 kD a suspensão coloidal contendo os *C-dots*, vedou-se e se imergiu em recipiente com água destilada sob agitação lenta, realizando-se a troca da água duas vezes durante o processo, que totalizou 24 h (Figura 11).

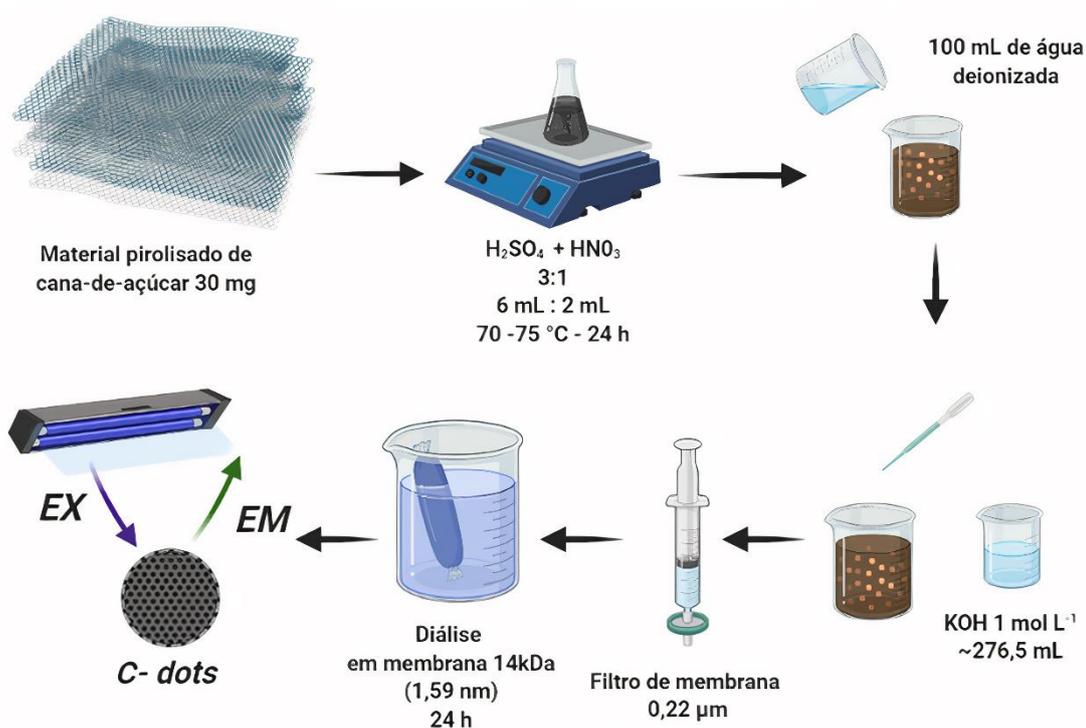


Figura 11 - Fluxograma de etapas de síntese de C-dots de material pirolisado de cana-de-açúcar.

Fonte: Criado com BioRender.com.

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Determinação de características ópticas

3.5.1.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-vis

As análises de espectroscopia de absorção foram realizadas no espectrofotômetro Jasco-V 760, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico 10 mm. Os comprimentos de onda variaram na faixa de 200 a 800 nm.

3.5.1.2 Espectroscopia de fluorescência

As medidas de espectroscopia de fluorescência foram realizadas no espectrofluorímetro Hitachi F-4500. Os espectros de emissão variaram em diferentes comprimentos de ondas de excitação (λ_{ex}), entre 350 e 550 nm, com abertura de fenda de 10 nm de excitação.

3.5.2 Caracterização química e morfológica

3.5.2.1 Microscopia acoplada Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos no equipamento Microscópio Hyperion 3000 acoplado ao espectrômetro de infravermelho Vertex 70 V, Bruker. Reconcentrou-se 6 ml da solução para o preparo da amostra: aqueceu-se em chapa aquecedora a temperatura de 90 a 100°C até remoção parcial da água, para obtenção de uma solução com aproximadamente 200 μ L de *C-dots*. Depositou-se 5 μ L desta amostra em uma placa de fluoreto de cálcio e por fim, secou-se em dessecador a vácuo por 15 min. Os espectros foram obtidos no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} .

3.5.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Após diálise, filtrou-se a solução contendo os *C-dots*, para a retirada de partículas maiores. Em seguida, depositou-se sobre uma grade de *lacey*, por gotejamento, 3 μ L da suspensão coloidal. As imagens foram obtidas no equipamento JEM -JEOL-2100 operando a 200 KV, e o tamanho das nanopartículas foi determinado utilizando o software Image J (contagem de 120 nanopartículas).

3.5.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no Espectrômetro Raman Horiba Multiline, LabRam Evolution. Depositaram-se as amostras em uma placa de microscópio as quais foram mantidas em dessecador a vácuo por 12 h para remoção completa da água na amostra do material pirolisado de biomassa de cana-de-açúcar. As medidas foram realizadas na faixa de 500 a 2500 cm^{-1} , utilizando o comprimento de onda de excitação de 633 nm.

3.5.3 Medidas eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas foram avaliadas por voltametria cíclica. Para isso, utilizou-se um eletrodo de carbono vítreo (GC) como eletrodo de trabalho, sua área de trabalho preestabelecida em 0,07 cm^2 , a superfície do eletrodo foi modificada com os *C-dots*. Utilizou-se as sondas redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$ no eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} , com concentração de 5 mmol L^{-1} . E, realizou-se caracterização eletroquímica utilizando a sonda redox NADH 1,0 mmol L^{-1} em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} , em diferentes valores de pH. O *background* utilizou apenas o eletrodo sem modificação em sua superfície.

3.5.3.1 Limpeza de eletrodos

Poliu-se a superfície do eletrodo de GC com alumina de granulometria 0,5 μm em água destilada, realizando movimentos na forma de “oito”, em um tecido do tipo camurça, até a área do eletrodo adquirir uma superfície espelhada. Para remoção de qualquer tipo de impureza fortemente aderida à superfície do eletrodo, imergiu-se o eletrodo em banho ultrassônico com mistura de água destilada e etanol absoluto, por 3 minutos.

3.5.3.2 Modificação de superfície de eletrodos com *C-dots*

Aqueceu-se a solução contendo *C-dots* (2 mL) em chapa aquecedora até a retirada completa da água. Após esse processo, preparou-se uma nova suspensão dos *C-dots* foram adicionados 200 μL de água deionizada. Os eletrodos foram preparados partindo de solução de 200 μL , nas seguintes diluições de *C-dots*: 10 μL , 20 μL , 30 μL , 40 μL e 50 μL , com volume final de 100 μL . Preparou-se o eletrodo com a adição de uma gota de 10 μL na superfície do eletrodo de GC, com área de 0,07 cm^2 , e se manteve no dessecador a vácuo por 20 minutos. Utilizaram estes eletrodos nos estudos de voltametria cíclicas.

3.5.3.3 Modificação do eletrodo de trabalho com adição da enzima álcool desidrogenase - ADH.

Executou-se o estudo bioeletroquímico utilizando inicialmente solução de 50 μL de *C-dots*, e após, realizou-se o acréscimo de 10 μL de ADH na superfície do eletrodo, até a concentração de 16,8 g mL^{-1} em solução-tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,5, secos em dessecador por 30 minutos. Em seguida, utilizou-se a técnica de aprisionamento, em que se gotejou sob a superfície do eletrodo 10 μL de Nafion[®] 2,5 % em uma solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,5, mantendo-o no dessecador por 30 minutos. Utilizaram estes eletrodos nos estudos de voltametria cíclica, com adições sucessivas de etanol.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia Raman

Uma das formas mais adequadas de avaliar a estrutura do grafite após a síntese por pirólise é por meio da espectroscopia Raman, na qual o resultado são bandas características de carbonos cristalinos, nanocristalinos ou amorfos. Por meio da espectroscopia Raman é possível observar as geometrias de carbono sp^2 e sp^3 (CHENG et al., 2017). O gráfico apresentado na Figura 12 indica duas bandas em 1329 cm^{-1} e 1589 cm^{-1} . A primeira, banda D, possui processos relacionados modos de respiração dos anéis de seis átomos de carbono causados por ressonâncias de primeira e segunda ordem, a de acordo com o aumento dos defeitos a aumento da banda D, de modo que se observa no gráfico maior intensidade da banda (1329 cm^{-1}). A banda G corresponde ao fônon E_{2g} na zona de Brillouin, corresponde às estruturas de carbono com hibridização sp^2 , que apresenta no gráfico menor intensidade (DE MENEZES et al., 2019; JONES; SAHATIYA; BADHULIKA, 2017; SAIKIA et al., 2020; SUN et al., 2013; YOUE et al., 2015; SONG et al., 2019).

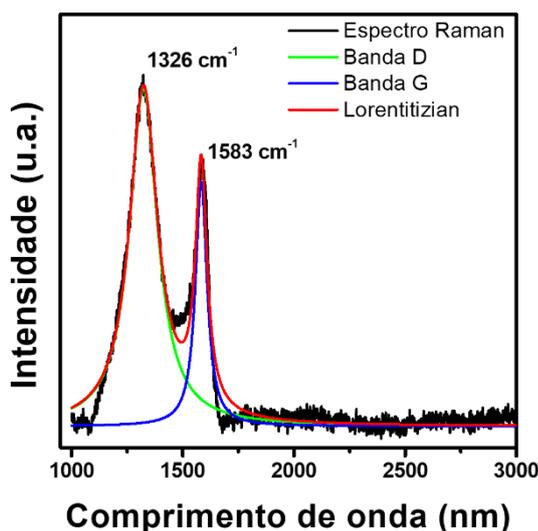


Figura 12 - Espectro Raman do material pirolisado de cana-de-açúcar

Fonte – Autoria própria.

A razão I_D/I_G calculada foi de 1,38. O aumento da quantidade de defeitos, pode ser pela adição de grupos funcionais presente na biomassa de cana-de-açúcar, levando a

oxidação da superfície, reduzindo a cristalinidade e causando o aumento da banda D (PAVOSKI et al., 2017).

O tamanho do cristal de grafite foi estimado a partir da Equação 2, proposta por Cançado et al., (2006), que relaciona a intensidade das bandas com o laser de excitação. Os valores apresentados na equação foram obtidos experimentalmente, a razão ID/IG representa a intensidade das bandas D e G do material grafitizado, em que λ = comprimento de onda do laser incidente.

$$\text{Tamanho do cristal de grafite} = 2,4 \times 10^{-10} \lambda^4 \left(\frac{ID}{IG}\right)^{-1} \quad (2)$$

Tabela 6 - Razão do tamanho do cristal (ID/IG) e tamanho de cristalito.

Descrição	
Razão (ID/IG)	1,38
Tamanho (nm)	27,3

Fonte: Autoria própria.

A razão ID/IG apresentada na Tabela 6 é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito. Com valor de 1,38, o material grafitizado apresenta características de óxido de grafite, mostrando a eficiência da síntese em atmosfera inerte, por apresentar baixa cristalinidade. Outro fato que caracteriza esse material como óxido de grafite é a ausência das bandas 2D e 2G, que são características de materiais de grafeno (SHIN et al., 2013).

No processo de pirólise ocorrem alterações nas estruturas químicas, como desidratação, descarboxilação, decomposição, recombinação e formação de radicais livres intermediários, até a formação do carbono grafítico, como mostrados nos itens abaixo:

- 1) Na primeira etapa tem a remoção da umidade, que ocorre até temperaturas de 220°C. A segunda etapa está relacionada com a decomposição da hemicelulose, que ocorre entre 220 e 315°C, sequência de reações apresentadas na Figura 13.

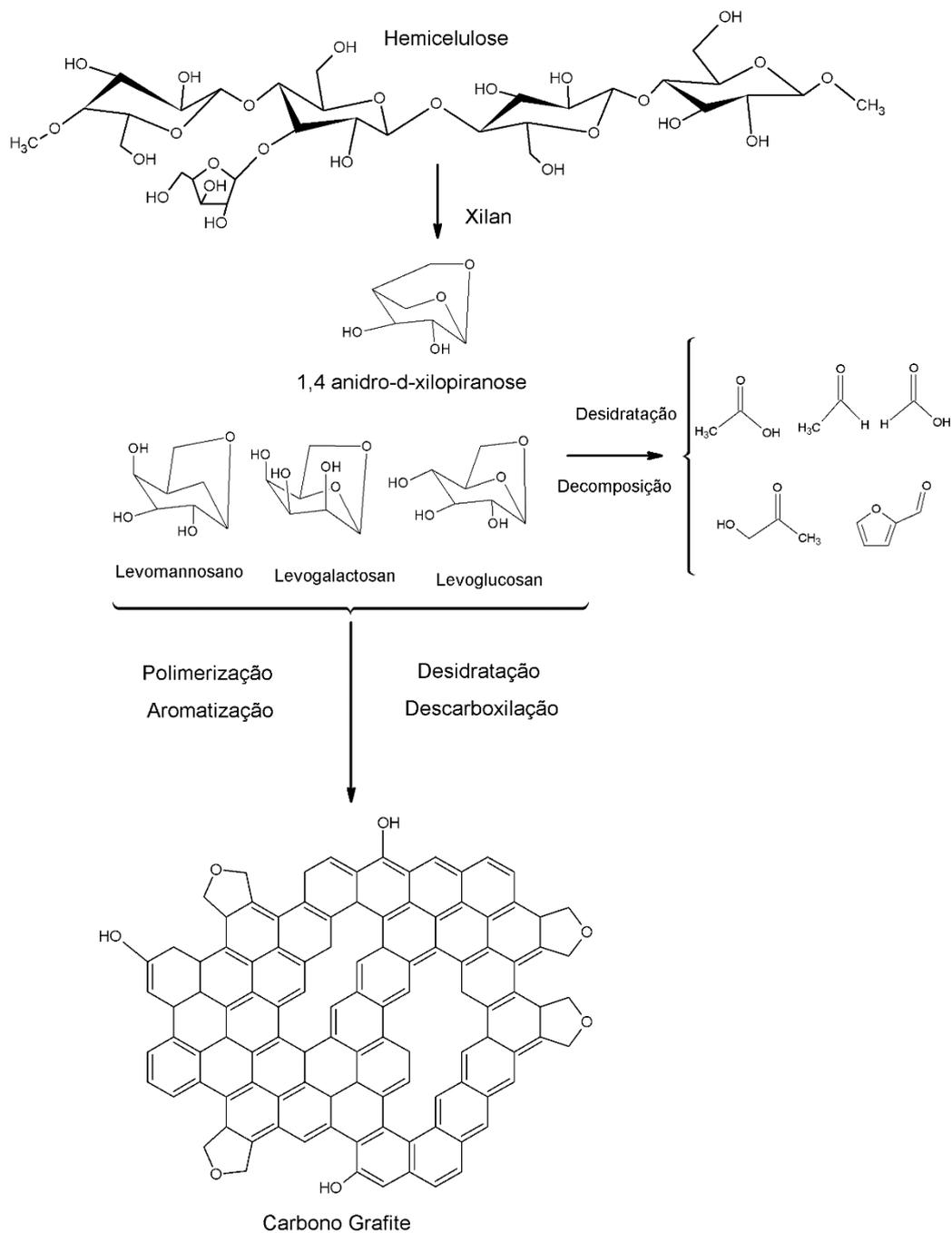


Figura 13 - Mecanismo para formação de carbono grafítico a partir da hemicelulose.
Fonte: Adaptado de Singh et al., (2019, p. 166) e Xu et al., (2012, p.2).

- 2) A terceira e quarta etapa estão relacionadas com a decomposição térmica da celulose, entre as temperaturas de 315 e 400°C, como mostra a Figura 14.

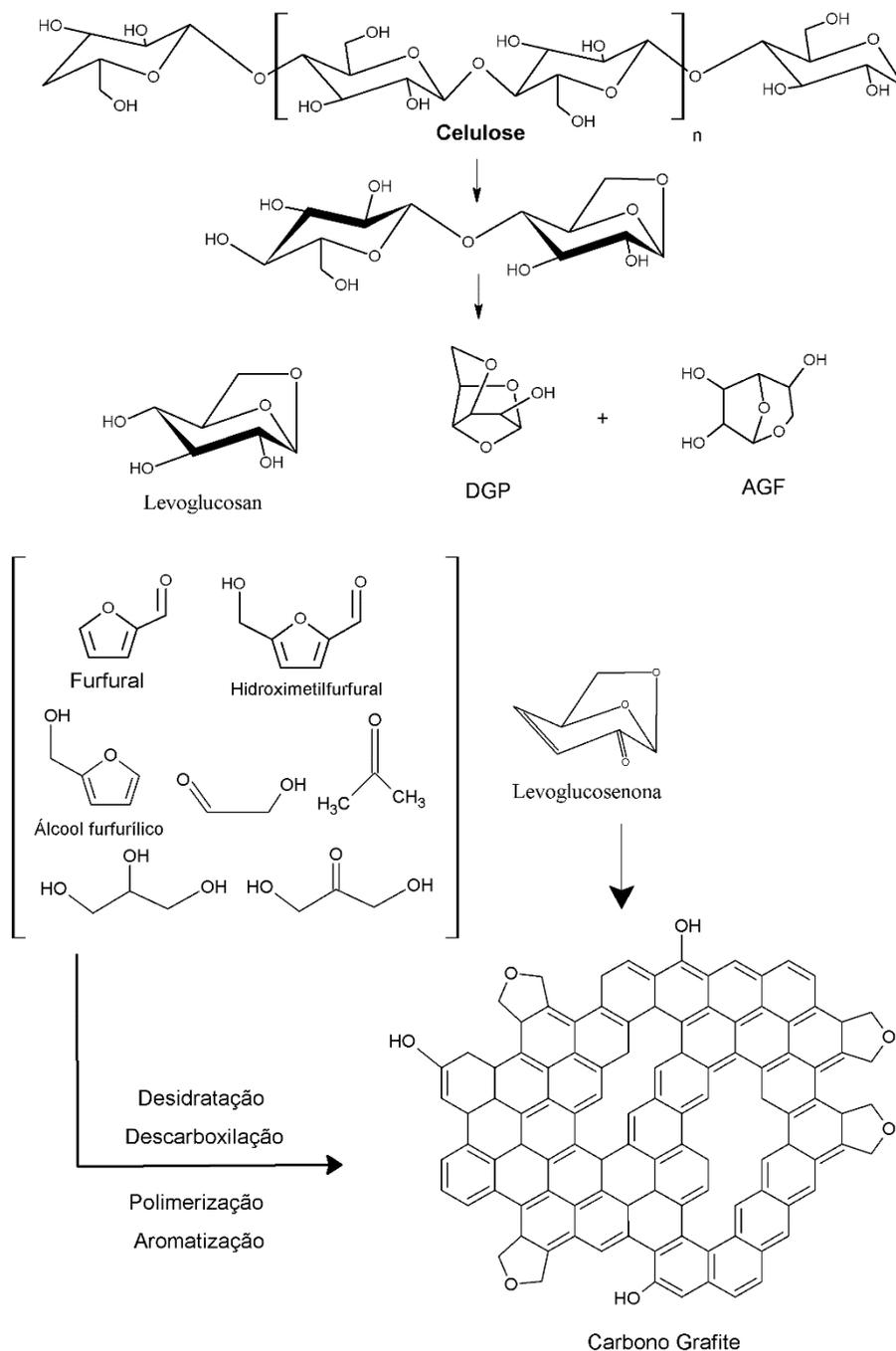


Figura 14 – Mecanismo para formação de carbono gráfico a partir da celulose.

Fonte: Adaptado de Singh et al., (2019, p. 166), Xu et al., (2012, p.2), Lin et al., (2009, p 20104).

3) Em temperatura acima de 400°C, ocorre a decomposição da lignina como apresentado na Figura 15.

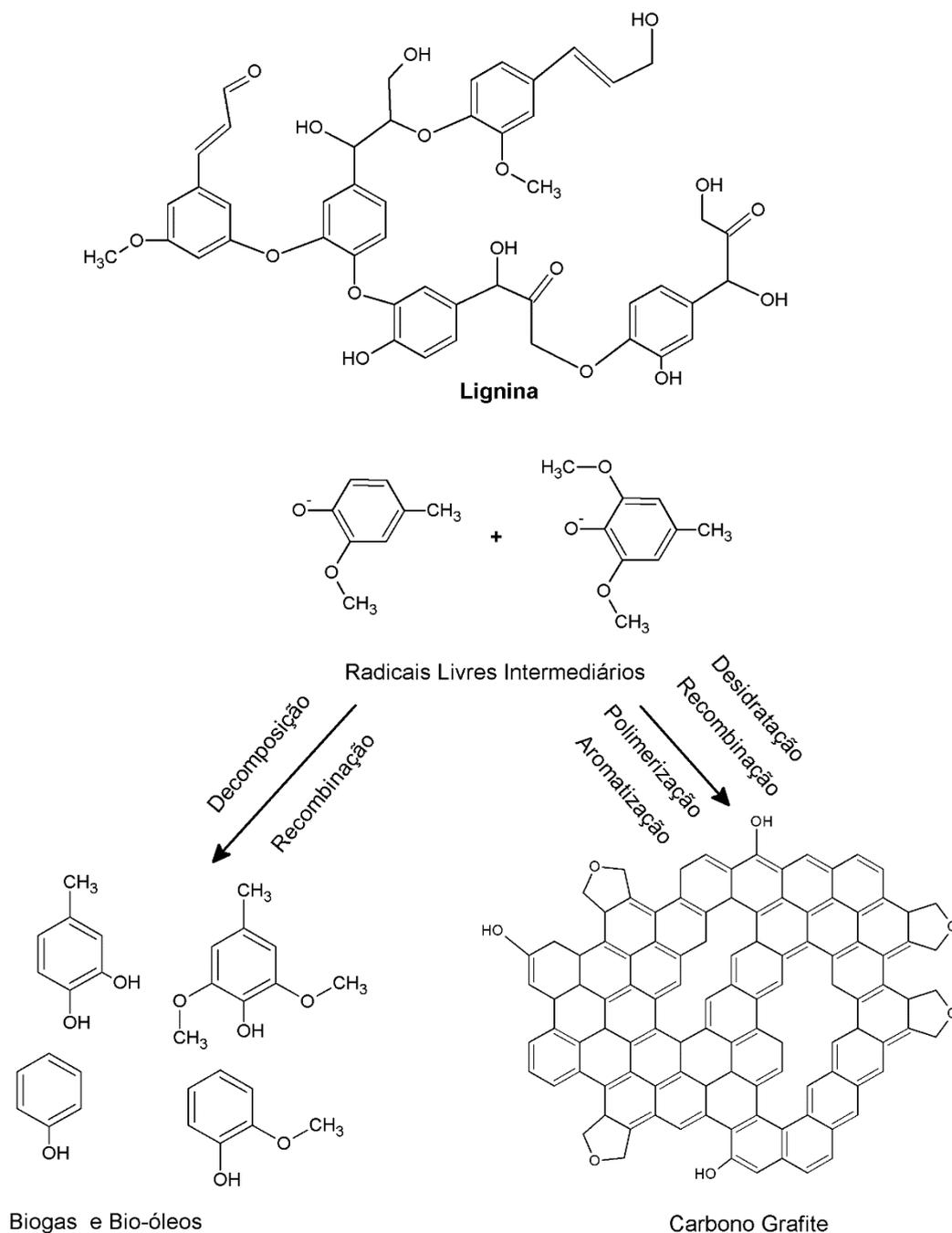


Figura 15 - Mecanismo para formação de carbono grafítico a partir da lignina.

Fonte: Adaptado de Singh et al., (2019, p. 166) e Xu et al., (2012, p.2).

Estes são os prováveis mecanismos para a formação do carbono grafite a partir da biomassa lignocelulósica de cana-de-açúcar. A complexidade das moléculas envolvidas no processo pode gerar diferentes produtos intermediários, aumentando a

dificuldade para se chegar a um mecanismo assertivo, devido à composição da biomassa. Compreendê-los pode ajudar na melhora de processos de produção carbonáceos que possuem a biomassa como matéria-prima, obtendo-se melhor controle e seletividade no produto da síntese (SINGH et al., 2019; YANG et al., 2006).

4.2 Espectroscopia de absorção e emissão

As suspensões coloidais dos *C-dots*, quando expostas à radiação eletromagnéticas com comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) de 365 nm na câmara ultravioleta, apresentam emissão verde, como apresentando na imagem inserida na Figura 16. Este efeito pode ser atribuído tanto ao tamanho das nanopartículas quanto aos grupos de superfície presente no material (JONES; SAHATIYA; BADHULIKA, 2017) (LI et al., 2011). O espectro de absorção no UV-vis (Figura 16, linha em preto) apresenta diferentes bandas de absorção na região do ultravioleta. A banda localizada em 280 nm é característica de grupos aromáticos que sofrem ressonância, relacionadas a transições $\pi-\pi^*$; 350 nm é atribuída a transição do tipo $n-\pi^*$, as quais são características de grupos funcionais do tipo C=O, conforme Fang *et al.*, (2017); Das *et al.*, (2019) e Saikia *et al.*, (2020). A Figura 16, também mostra o espectro de emissão de fluorescência (linha vermelha) com comprimento de onda de excitação de 470 nm, e que apresentou máximo de excitação em 522 nm, corroborando com a imagem da câmara ultravioleta (Figura 16, inserto), em virtude da coloração verde estar situada no intervalo de ~500-560 nm no espectro eletromagnético.

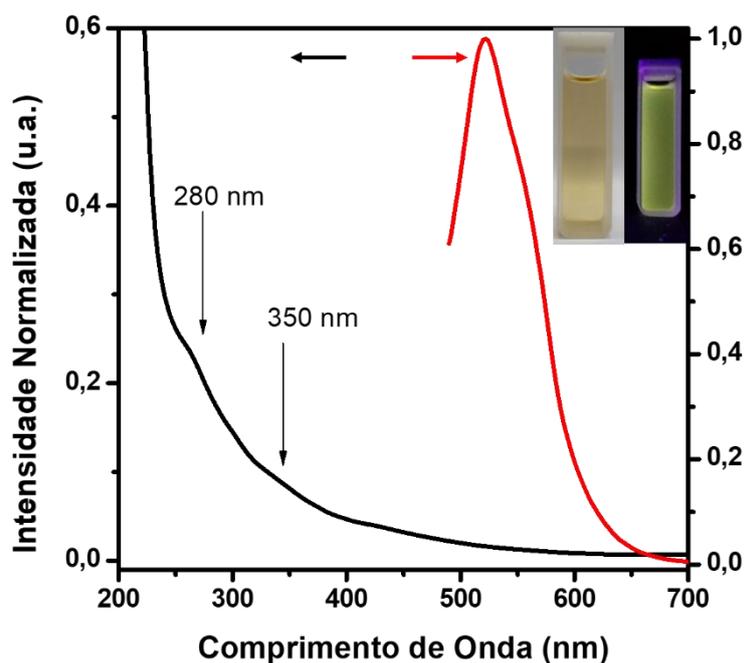


Figura 16 - (●) O espectro UV - vis dos *C-dots* produzidos do grafite da biomassa de cana-de-açúcar; (●) Espectros de emissão com excitação em 470 nm com o máximo de excitação em 522 nm.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Espectroscopia de fluorescência

Na Figura 17(a), é apresentado os espectros de emissão dos *C-dots*, nos comprimentos de onda entre 410 e 540 nm, com incrementos de 20 nm. Observa-se que no comprimento de onda de 470 nm, possui maior intensidade de emissão, com o seu máximo em 522 nm.

Quando se varia o comprimento de onda de 400 a 540 (normalizados), as nanopartículas exibem dependência dos comprimentos de onda da excitação com o de emissão, sendo possível identificar um desvio à região do vermelho, permanecendo sempre na região do verde que está situada entre 500 e 560 nm, como mostra a Figura 17 (b). Uma razão para explicar essa dependência são os grupos funcionais de borda, além dos tamanhos das nanopartículas. Esses grupos ocupam orbitais HOMO de maior energia, e migram para os orbitais LUMO que estão disponíveis e possuem menor energia, resultando em diferenças nas faixas de excitação. Além disso, a formação desses grupos funcionais é originada pela temperatura de síntese, influenciando nos comprimentos de onda de emissão dos *C-dots*, em que os grupos funcionais como ácidos carboxílicos,

carbonilas e cetonas são introduzidos na superfície do nanomaterial durante o processo de oxidação (PENG et al., 2012; WANG et al., 2018; XIAO et al., 2015; YUAN et al., 2015).

Os nanomateriais de carbono com superfícies ricas em grupos OH possuem bandas de emissão em 500 nm, enquanto outros ricos em COOH têm faixa de emissão em 630 nm (XIAO et al., 2015). Ainda assim, pode-se observar gradual diminuição nos máximos de emissão de acordo com a mudança do comprimento de onda de excitação, isso pode ser observado pela seletividade das nanopartículas com diferentes tamanhos e diferentes armadilhas (éxcitons) de emissão em sua superfície (XIAO et al., 2013; ZHANG et al., 2013). Em determinados comprimentos de onda o seu estado de superfície será determinante para as propriedades de luminescência dos *C-dots*. Os resultados de dependência do comprimento de onda de excitação, correspondem a influência do estado de oxidação da superfície, quando sofrem recombinação dos éxcitons presos levando a emissão com desvios para o vermelho, como apresentado na Figura 17 (b) (BAO et al., 2011).

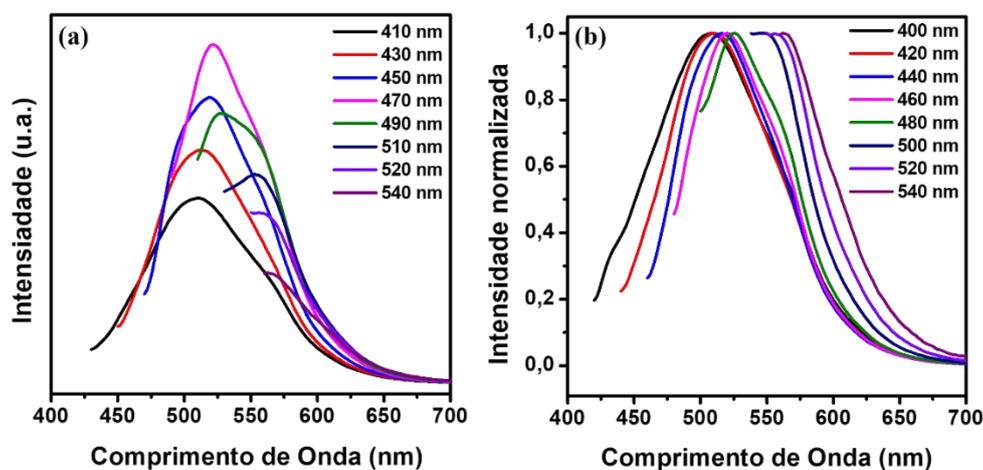


Figura 17 - (a) – Espectro de emissão dos *C-dots* evidencia a dependência da fluorescência com o comprimento de excitação. ($\lambda_{ex} = 410$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 430$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 450$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 470$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 490$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 510$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 520$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 540$ nm, ●); (b) – Espectro de emissão dos *C-dots* normalizados mostrando desvio para o vermelho ($\lambda_{ex} = 400$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 420$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 440$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 460$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 480$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 500$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 520$ nm, ●) ($\lambda_{ex} = 540$ nm, ●).

Fonte: Autoria própria.

O deslocamento entre a faixa de excitação e emissão é caracterizado como o deslocamento de Stokes, fundamental para a detecção de fluorescência, quanto maior o deslocamento, mais fluoróforos identificáveis estão presentes na suspensão coloidal. Com

a finalidade e identificar os desvios causados pelo deslocamento de Stokes foram realizadas análises de emissão e excitação em um comprimento de onda fixo. A Figura 18 apresenta os espectros de excitação e emissão no comprimento de onda de 400 nm. O espectro de excitação (linha preta) possui um máximo de emissão em 402 nm, enquanto no espectro de emissão (linha vermelha) observa-se o máximo de emissão em 506 nm, apresentando deslocamento entre a banda de emissão e a banda de excitação de 104 nm. (XIAO et al., 2015; PAVONI; SPIROPULOS, 2014).

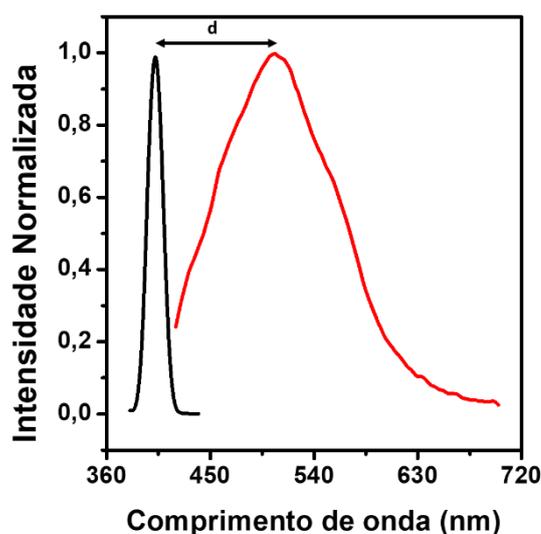


Figura 18 - (●) Espectros de excitação com emissão em 400 nm; (●) Espectros de emissão com excitação em 400 nm.

Fonte: Autoria própria.

Outra caracterização é o cálculo de energia envolvida na absorção e na emissão do nanomaterial, a equação de cálculo da energia do fóton (Equação 3).

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda(\text{nm})} \quad (3)$$

Em que, h corresponde a constante de Planck, c velocidade da luz no vácuo e, λ comprimento de onda de absorção ou emissão.

Utilizando dos valores máximos de excitação e emissão em 400 nm, torna-se possível calcular a energia envolvida nos processos. Quando os nanomateriais são excitados e possuem um máximo de emissão em 402 nm, ocorre a absorção de energia

eletromagnética de 3,1 eV. Por outro lado, quando se faz uma emissão e o seu máximo de excitação muda para um comprimento de onda de 506 nm, de menor energia, ocorre a emissão 2,44 eV, com isso gera diferença entre a absorção e a emissão de 0,66 eV. Portanto, a possibilidade do *gap* de energia, envolvendo o deslocamento de Stokes e a capacidade de transferência eletrônica, causada por elétrons deslocalizados em sua superfície, possibilitam a identificação de fluoróforos presentes na suspensão coloidal, sendo essa identificação fundamental para possíveis aplicações para os *C-dots*.

4.4 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

O estudo morfológico, foram realizados imageamento por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As Figuras 19 (a), (b) e (c) apresentam as imagens de MET, comprovando a presença de partículas em formato quase esférico, exibindo uma distribuição de partículas homogêneas.

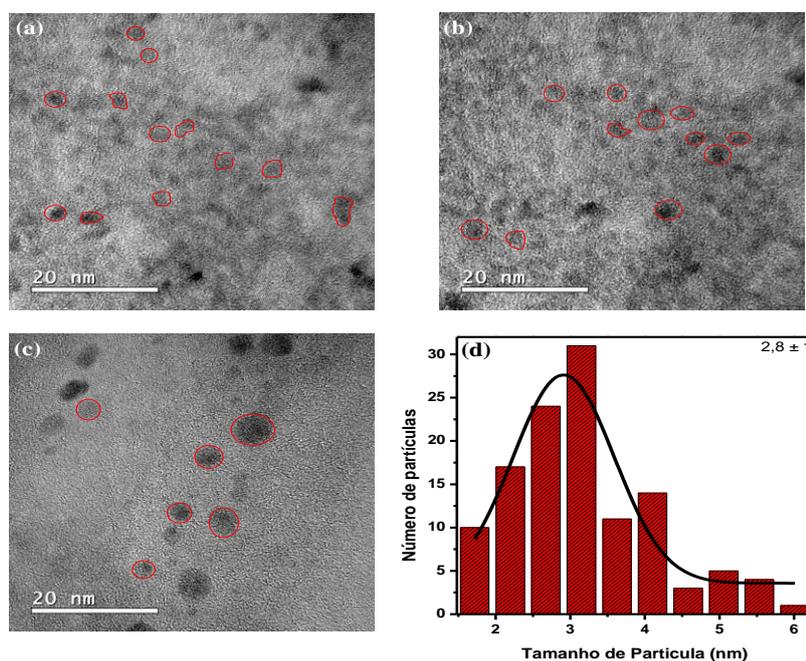


Figura 19 – (a), (b) e (c) - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos *C-dots* em diferentes regiões; (d) histograma e ajuste gaussiano da distribuição de partículas dos *C-dots*.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 19 (d) mostra o histograma e o ajuste gaussiano da distribuição do diâmetro das nanopartículas, apresentando diâmetro médio de $2,8 \pm 1$ nm. Estes

resultados mostram que a rota sintética resulta em nanopartículas dispersas e com tamanhos que são característicos dos *C-dots* (tamanho entre 1-10 nm). Portanto, neste trabalho considerou a metodologia *top-down* um método síntese eficaz para produção de nanopartículas com a biomassa de cana-de-açúcar passando pelos processos de pirolise e de oxidação ácida.

4.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - FTIR

Realizou-se análise dos *C-dots* por FTIR para avaliação da presença de grupos funcionais nas amostras secas dos *C-dots*. A Figura 20 e a Tabela 7 apresentam os valores dos números de onda em cm^{-1} espectro do FTIR. A banda larga entre $3400 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ a vibrações de estiramento atribuídas ao grupo O-H ligado a hidrogênio; 1720 cm^{-1} corresponde a alongamento vibracional de estiramento de grupos C=O do tipo éster; 1639 cm^{-1} se refere a estiramento de baixa frequência de C=C; 1322 cm^{-1} correspondem aos dobramentos simétricos e assimétricos de grupos C-H. Além disso, são detectadas vibrações de alongamentos simétricos e assimétricos da banda C-O em 1203 cm^{-1} e 1054 cm^{-1} respectivamente de ésteres (HASAN et al., 2018; PENG et al., 2012; SUN et al., 2013; VAZ et al., 2015; XIAO et al., 2015; YANG et al., 2011).

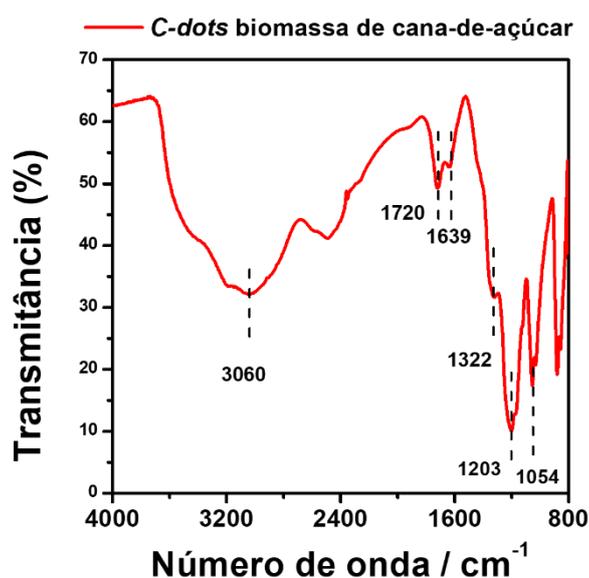


Figura 20 – Espectro vibracional na região do infravermelho (FTIR) dos C-dots.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Principais grupos funcionais presentes nos dos *C-dots*.

Posição das bandas/ cm^{-1}	Vibração característica ν	Referencias
3060	Vibração de estiramento de hidrogênio O-H	3440 cm^{-1} (YANG et al., 2011)
1720	Alongamento vibracional C=O éster	1724 cm^{-1} (PENG et al., 2012)
1639	Estiramento em baixa frequência vibracional C=C	1650 cm^{-1} (SAIKIA et al., 2020)
1322	Dobramento assimétrico C-H	1330 cm^{-1} (VAZ et al., 2015)
1203-1054	Estiramento C-O	1195 cm^{-1} (SUN et al., 2013) - 1021 cm^{-1} (HASAN et al., 2018)

Fonte: Autoria própria.

Estes evidenciam a presença de grupos oxigenados e aromáticos na superfície dos *C-dots*, por serem grupos funcionais hidrofílicos, explica-se a estabilidade coloidal temporária em meio aquoso, além disso, esses grupos funcionais de superfícies podem influenciar na fluorescência do nanomaterial e na formação dos éxcitons, no entanto, essas propriedades ainda foram pouco exploradas (SAIKIA et al., 2020; XIAO et al., 2015).

4.6 Caracterização eletroquímica de eletrodos modificado com *C-dots*

4.6.1 Caracterização utilizando sondas redox metálicas e cloreto de potássio

Nos últimos anos os *C-dots* receberam atenção tanto em aspectos fundamentais quanto em aspectos aplicados (LIM et al., 2015; FARIDBOD; SANATI, 2019). No entanto, as propriedades eletroquímicas dos *C-dots* foram pouco explorados (DAS; SINGH, 2019), apesar de terem diferentes estudos envolvendo materiais de grafeno, nanotubos de carbono aplicados a eletroquímica. Desta forma, foram investigadas as propriedades eletroquímicas dos *C-dots* na modificação de eletrodo de GC utilizando sondas redox padrão. Para verificar a modificação da superfície do GC e a alteração da sua área eletroativa, realizou-se inicialmente um estudo com KCl 0,5 mol L⁻¹ com as

diferentes quantidades de *C-dots* em sua superfície, em um intervalo de -0,6 a 0,6 V, em diferentes velocidades de varreduras entre 10 e 200 mV s^{-1} . A Figura 21 (a) apresenta o voltamograma em solução de KCl com eletrodos modificados com *C-dots*, um aumento de corrente pode ser observado quando comparado com o *background*. A figura 21 (b) mostra melhor essa modificação ao adicionar 50 μL de *C-dots* na superfície do eletrodo GC comparando-o ao *background*.

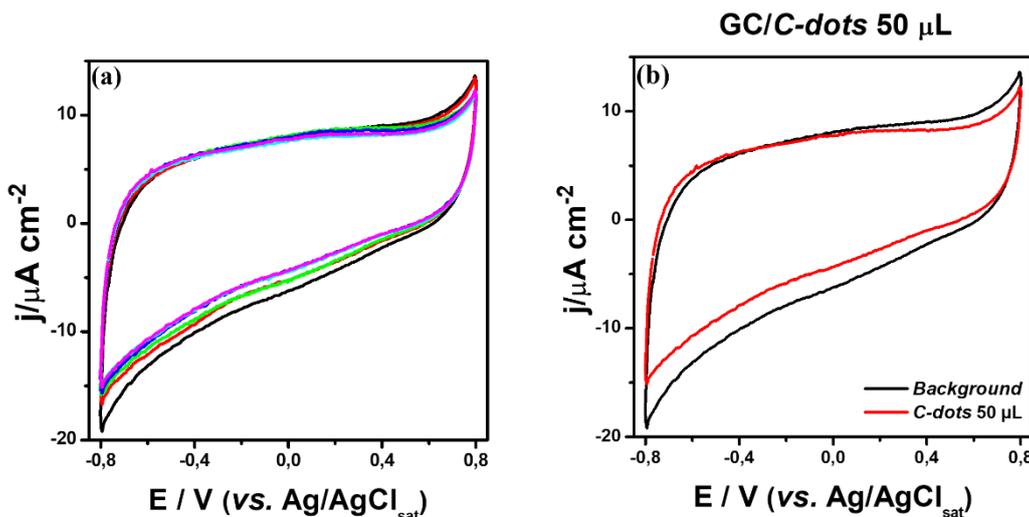


Figura 21 - (a) Voltamogramas cíclicos em solução KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} (●) *background* (●) *C-dots* 10 μL (●) *C-dots* 20 μL (●) *C-dots* 30 μL (●) *C-dots* 40 μL (●) *C-dots* 50 μL ; (b) Voltamogramas cíclicos em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ comparação entre (●) *C-dots* 50 μL com o *background* (●).

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que ocorre diminuição na corrente de redução, que está relacionada com a modificação de sua superfície do eletrodo com os *C-dots*, tal efeito pode estar associado a funcionais grupos oxigenados ou a passivação da superfície do eletrodo, o que dificulta a transferência de carga. Para os eletrodos modificados, pode-se observar processos apenas quando se variou a velocidade de varredura que se pode observar. A Figura 22 (a) mostra os voltamogramas cíclicos de GC/*C-dots* 50 μL em diferentes velocidades de varredura, observa-se que os *C-dots* geram aumento de corrente, com formação de picos de oxidação e redução, com picos de corrente no potencial de $\sim 0,01 \text{ V}$, com a ampliação na região entre -0,3 e 0,3 V podem ser melhor observados no processo eletroquímico, conforme a Figura 22 (b).

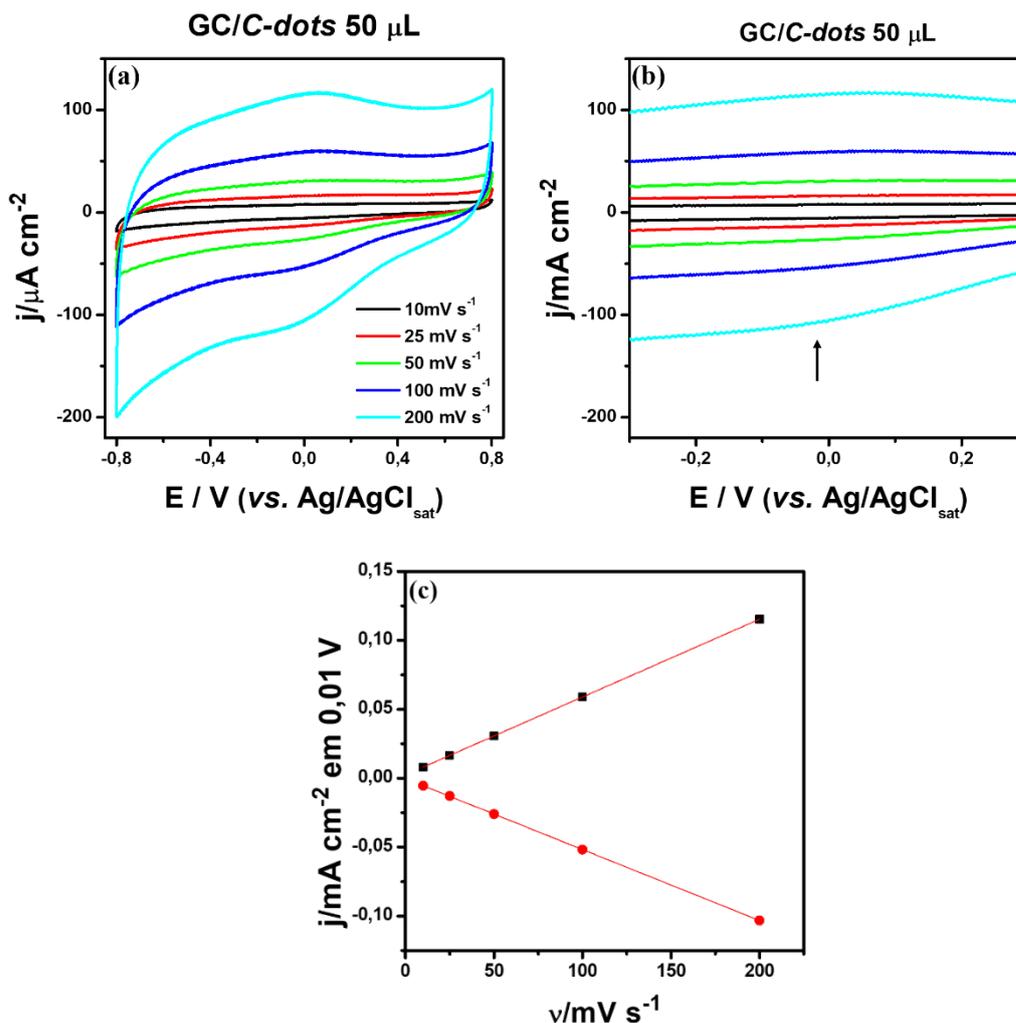


Figura 22 - (a) Voltamogramas cíclicos em solução KCl 0,5 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura (●) 10 (●) 25 (●) 50 (●) 100 (●) 200 mV s⁻¹; (b) Voltamogramas cíclicos em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ ampliação da região -0,3 a 0,3 V para observação do processo eletroquímico na superfície do eletrodo. (c) Dependência da corrente em função da velocidade de varredura.

Fonte: Autoria própria.

Estes processos observados estão relacionados a atividade redox, devido a frações funcionais periféricas (grupos oxigenado) de estruturas quinona presentes nos *C-dots*, que foram adicionados na superfície do eletrodo, as quais passam por processos de oxirredução, picos que são observados na Figura 22 (b) (FARIDBOD; SANATI, 2019; LIM et al., 2015; DAS; SINGH, 2019). A fim de comprovar que os grupos funcionais estão presentes na superfície do eletrodo foram feitas a avaliação das intensidades de correntes dos picos anódicos e dos catódicos em 0,01 V, em função da velocidade de varredura. A figura 22 (c) mostra o gráfico de corrente de pico, em 0,01 v, versus a velocidade de varredura, no qual se observa crescimento linear, tanto para os picos de

corrente catódica quanto para o pico anódico, mostrando que se trata de um processo limitado por transferência de carga, ocasionado pela modificação da superfície do eletrodo.

O par redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ é amplamente utilizado na investigação de propriedades eletroativas de materiais (DONG et al., 2017). A Figura 23 (a) mostra os voltamogramas cíclicos do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1} , em eletrólito suporte de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com as adições de $10 \text{ }\mu\text{L}$, $20 \text{ }\mu\text{L}$, $30 \text{ }\mu\text{L}$, $40 \text{ }\mu\text{L}$ e $50 \text{ }\mu\text{L}$ de *C-dots*. Os voltamogramas da Figura 23 (b), apresentaram diferença de corrente de corrente de $\sim 0,341 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ e $\sim -0,344 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ para os picos de oxidação e redução, aumento de corrente pela adição de $50 \text{ }\mu\text{L}$ *C-dots*, essas diferenças não são significativas aos parâmetros eletroquímicos. Quando se variou a velocidade de varredura entre 10 e 200 mV s^{-1} , não houve nenhuma modificação nos picos de oxidação ou de redução, nem novo processo eletroquímico, Figura 23(c).

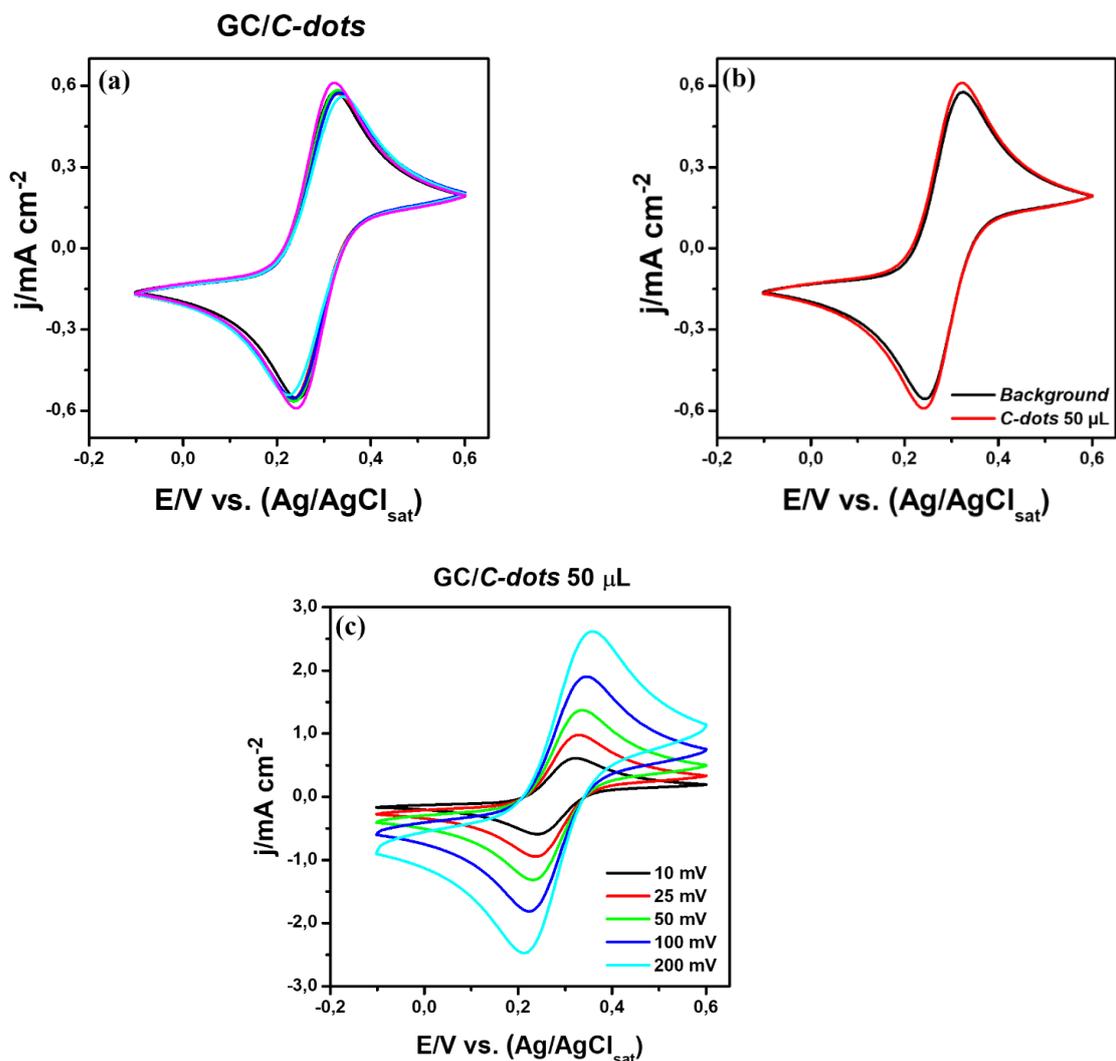


Figura 23 - (a) Voltamogramas cíclicos em solução $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} com velocidade de varredura de varredura de varredura 10 mV s^{-1} (●)background (●) *C-dots* 10 μL (●) *C-dots* 20 μL (●) *C-dots* 30 μL (●) *C-dots* 40 μL (●) *C-dots* 50 μL ; (b) Voltamogramas cíclicos em solução $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} comparação entre (●) *C-dots* 50 μL com *background* (●); (c) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} (●)10 (●)25 (●)50 (●)100 (●)200 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Devido os processos de redox ocorrerem em potenciais negativos outra sonda utilizada foi o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$. Os voltamogramas obtidos foram semelhantes, isto é, potencial de oxidação e redução semelhante, entretanto, observa-se variação na corrente para a sonda redox Figura 24 (a). Quando se adicionou 50 μL de *C-dots* observou-se aumento na corrente do pico de oxidação de 0,5 $\text{j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ e de redução de 0,342 $\text{j}/\mu\text{A cm}^{-2}$, apresentado na Figura 24 (b). Ao variar a velocidade de varredura o voltamograma

não apresentou nenhum tipo de alteração ou novos processos redox de sua superfície, Figura 24 (c).

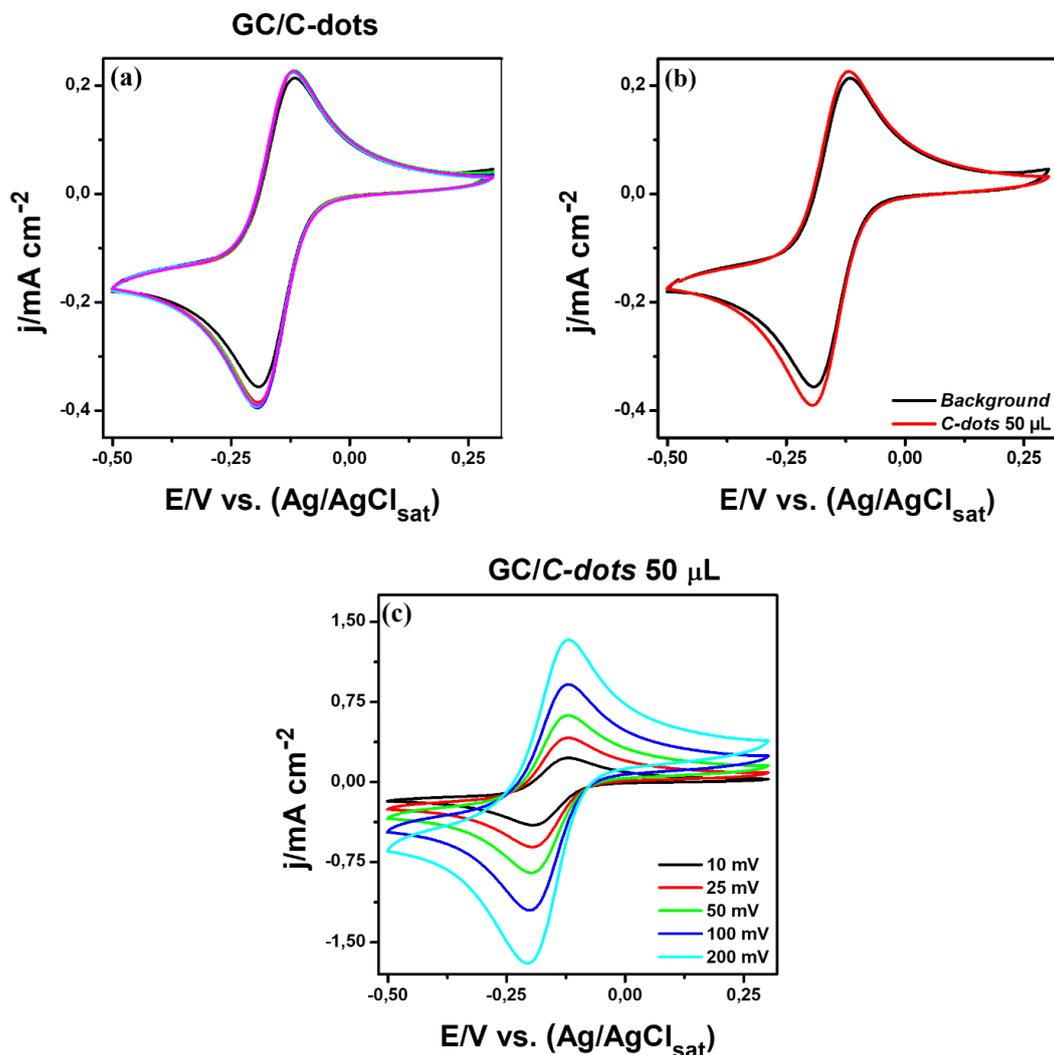


Figura 24- (a) Voltamogramas cíclicos em solução $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} com velocidade de varredura de varredura 10 mV s^{-1} (●) *background* (●) *C-dots* 10 μL (●) *C-dots* 20 μL (●) *C-dots* 30 μL (●) *C-dots* 40 μL (●) *C-dots* 50 μL . (b) Voltamogramas cíclicos em solução $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} comparação entre (●) *background* com (●) *C-dots* 50 μL . (c) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte de KCl 0,5 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura (●) 10 (●) 25 (●) 50 (●) 100 (●) 200 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Esperava-se que com a adição dos *C-dots* os processos eletroquímicos fossem intensificados, pela presença de grupos funcionais de superfície, como já reportado na literatura anteriormente (FARIDBOD; SANATI, 2019; GUIN et al., 2016). Os resultados mostram que não houve aumento nos valores de corrente de oxidação e de redução acréscimo nas correntes de oxidação e redução, que não são considerados eletroquimicamente efetivos para as sondas redox utilizadas. Porém, processos

relacionados a atividade redox de grupos funcionais do tipo quinona foram identificados na voltametria cíclica com KCl.

4.6.2 Determinação da área eletroquimicamente ativa

A área eletroquimicamente ativa foi determinada por meio da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) do eletrodo. Para isto, foram utilizadas as voltametrias cíclicas em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial entre $-0,6$ e $0,6 \text{ V}$, e, utilizou-se região livre de quaisquer processos eletroquímicos e com diferentes velocidades de varredura, tanto para o *background* quanto para o eletrodo modificado com *C-dots* (10, 25, 50 e 100 mV s^{-1}).

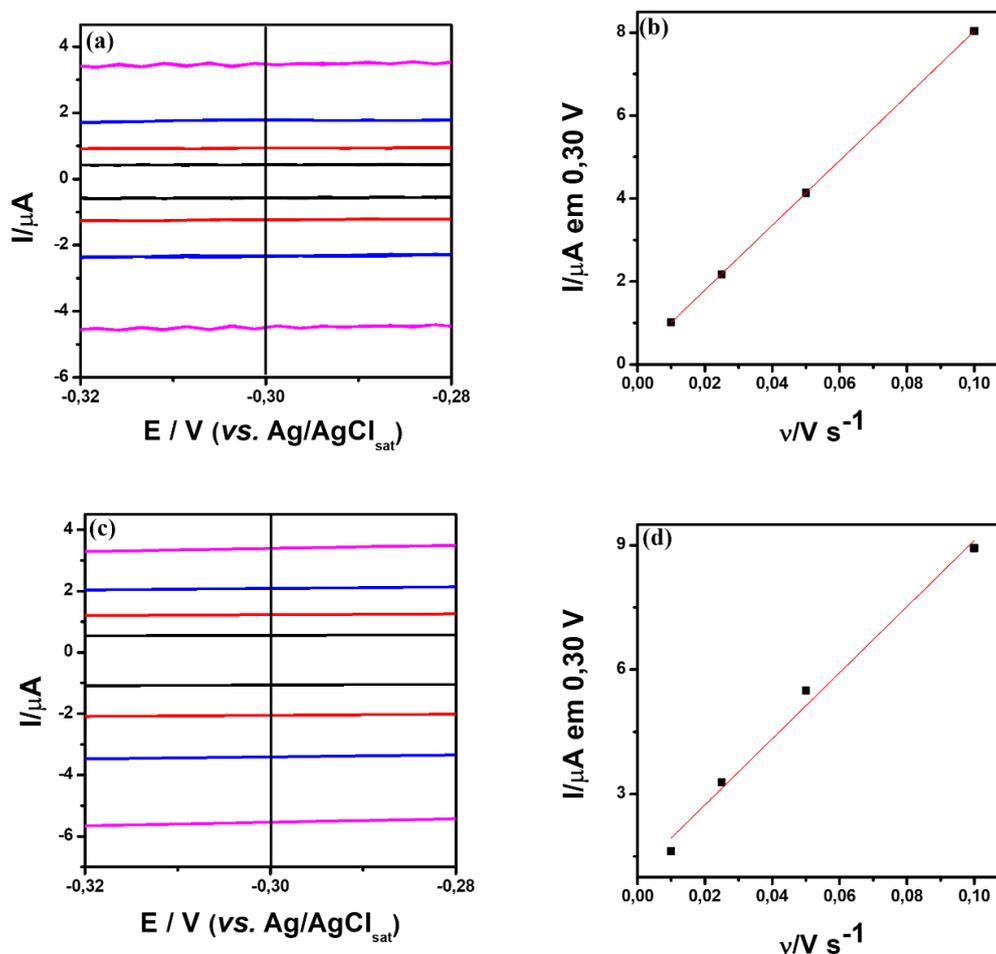


Figura 25 – (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificados com $50 \mu\text{L C-dots}$ (GC/C-dots) em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura; (b) Relação de Δi vs ν para o eletrodo modificado com $50 \mu\text{L C-dots}$ (c) Voltamogramas cíclicos do *background* em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura; (d) Relação de Δi vs ν para o *background*.

Fonte: Autoria própria.

Para o cálculo da diferença entre as correntes anódica (i_a) e catódica (i_c), utilizou-se o potencial de $\sim 0,3$ V dos voltamogramas, Figura 25 (a)(c) (KHALID et al., 2018; YOON; YAN; SURENDRANATH, 2018).

O gráfico que relaciona a velocidade de varredura (v) com a variação de correntes capacitivas é apresentado na Figura 25 (b) e (c). O coeficiente angular da reta foi dividido por dois para determinação da C_{dc} , utilizando a Equação 4 (KHALID et al., 2018).

$$C_{dc} = \frac{1}{2} \frac{\partial(i_a - i_c)}{\partial(v)} \quad (4)$$

A área eletroquimicamente ativa (ECSA) foi estimada dividindo o valor de (C_{dc}) pela capacitância específica para o eletrodo de carbono vítreo (capacitância específica carbono $25 \mu\text{F cm}^{-2}$ (MACEDO et al., 2020)) utilizando a Equação 5:

$$\text{ECSA} = \frac{C_{dc}}{C_e} \quad (5)$$

Os eletrodos modificados apresentaram uma área eletroativa de $1,56 \text{ cm}^2$. No gráfico Δi vs v (Figura 25 b) observa-se que o ajuste linear a reação eletroquímica é limitada por transferência de carga, sendo que na medida que se aumentou a velocidade de varredura houve consequentemente o aumento da corrente linear. Esta característica não pode ser observada para o *background*, em que não foi observado aumento linear da corrente em função da velocidade de varredura, considerando este processo como um processo controlado por difusão com área eletro ativa de $1,32 \text{ cm}^2$, com área menor que o eletrodo modificado.

4.6.3 Estudo da eletro-oxidação do NADH

Eletrodos de GC modificados com *C-dots* foram aplicados em estudos de eletro-oxidação do NADH. Observou-se nos experimentos desenvolvidos com KCl a formação de picos de oxidação e de redução na voltametria cíclica. Isso pode ser explicado como uma possível formação de quinonas na superfície do eletrodo, quando adicionados os *C-dots*. Trabalhos anteriores já foram demonstraram que as quinonas atuam como mediadores de reação na eletro-oxidação do NADH (ALI et al., 2019; PEREIRA et al., 2017). A Figura 26 (a) apresenta voltamogramas cíclicos para o sistema contendo NADH em solução tampão fosfato em diferentes pH verificação e análise do sistema contendo NADH, utilizando eletrodos de GC modificado com *C-dots*.

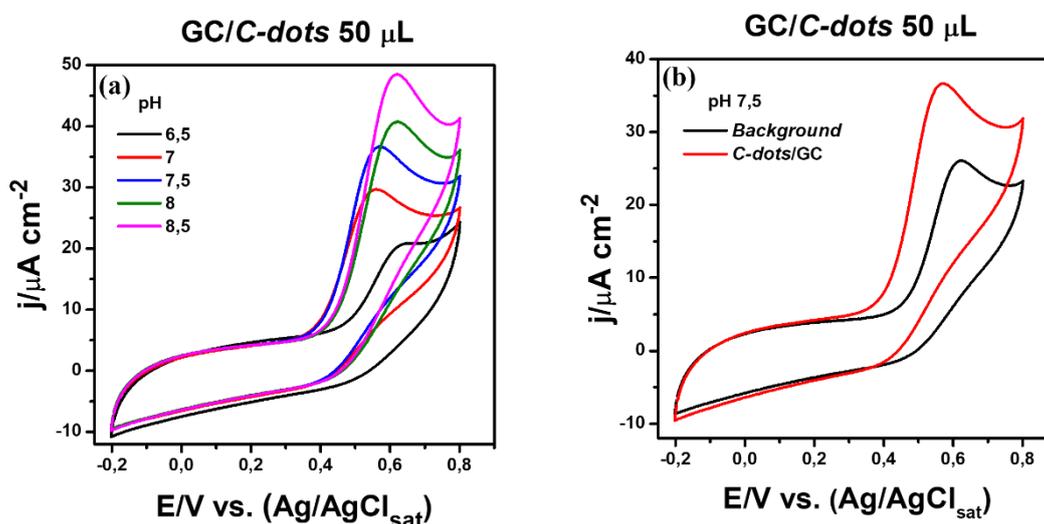


Figura 26 – (a) Voltamogramas cíclicos em solução de NADH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores pH, em velocidade de varredura 10 mV s^{-1} , em atmosfera de N_2 ; (b) Voltamogramas cíclicos em solução de NADH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,5 comparações da superfície do eletrodo com e sem a adição de *C-dots*.

Fonte: Autoria própria.

Na figura 26 (a) observa-se que o pH da solução influencia diretamente no aumento da corrente faradaica, como observado no gráfico, entre 0,4 e 0,65 V, respectivamente. A Figura 26 (b) mostra que os *C-dots* promovem a catálise de oxidação do NADH, efeito esse que pode ser melhor observado em pH 7,5. Porém, quando comparado o eletrodo *background* com o GC/*C-dots*, observou-se aumento de corrente faradaica. Para o *background* a pico máximo é de $2,61 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$ e, para o eletrodo modificado foi de $3,66 \text{ j}/\mu\text{A cm}^{-2}$, 40 % maior para o GC/*C-dots*, além de ocorrer deslocamento no potencial de início e fim de oxidação. O aumento da corrente no início

do processo de oxidação do NADH ocorre pela presença de estruturas do tipo quinona nos *C-dots*, participando da reação de eletro-oxidação, a existência de óxidos na superfície do eletrodo altera o perfil do voltamograma. Ademais, trabalhos anteriores relataram a participação de orto-quinonas como mediadoras da reação de oxidação do NADH (Figura 27) (ALI et al., 2019; LIM et al., 2015).

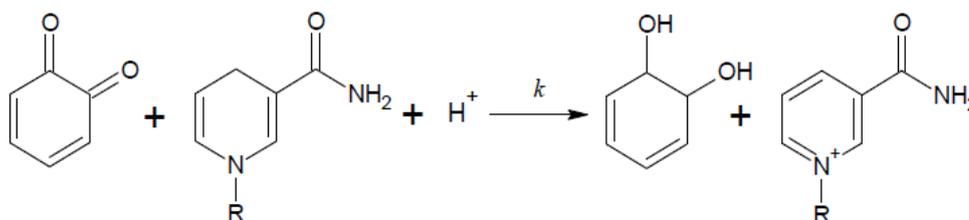


Figura 27 – Reação redox para o NADH mediada pela orto-quinona.

Fonte: (CARLSON; MILLER, 1985).

4.6.4 Bioeletrocatalise do etanol pela enzima álcool desidrogenase - ADH

De acordo com o observado no estudo da eletro-oxidação do NADH, observa-se que os *C-dots* atuam como eletrocatalisadores da reação fornecendo as quinonas como mediadoras (Figura 27). A ADH é uma enzima NAD-dependente, que ao se juntar com a coenzima NAD^+ na presença do etanol provoca a oxidação do etanol em acetaldeído e o NAD^+ é reduzido à NADH. Para verificar a influência dos *C-dots* na bioeletrocatalise do etanol pela enzima ADH foi realizado a imobilização da enzima com os *C-dots*, visto que esses podem ser um eletrocatalisador da reação, formando um bioeletrodo GC/*C-dots*/ADH e como *background* foi preparado um eletrodo GC/ADH. A Figura 28 (a) e (b), apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos preparados, após adição de sucessivas alíquotas de etanol absoluto.

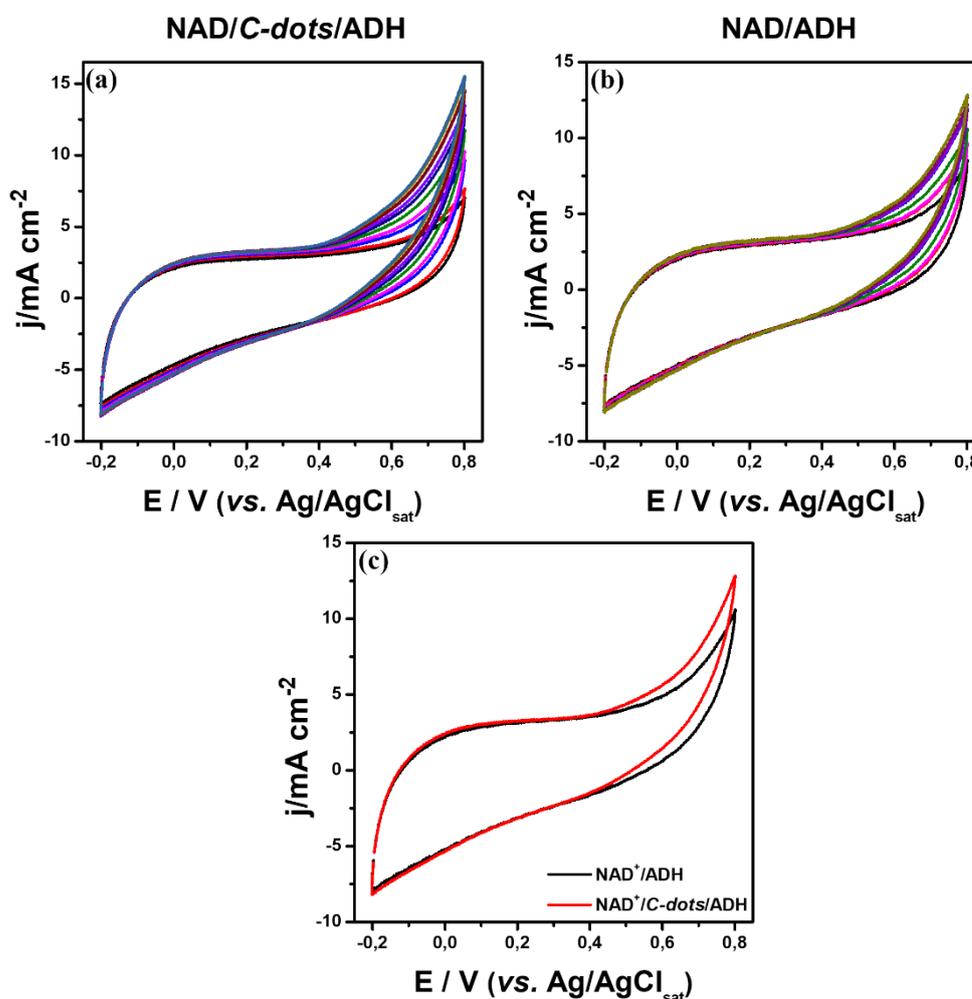


Figura 28 – (a) Voltametrias cíclicas GC/C-dots/ADH com adições sucessivas de etanol absoluto, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} ; (b) Voltametrias cíclicas NAD⁺/ADH com adições sucessivas de etanol absoluto, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} ; (c) Comparação do eletrodo NAD⁺/ADH (●) com o eletrodo NAD⁺/C-dots/ADH (●) após a quinta adição de etanol.

Fonte: Autoria própria.

Com as sucessivas adições de etanol, observou-se o aumento da corrente que iniciou no potencial de $\sim 0,4 \text{ V}$, apresentando perfil bioeletrocatalítico. Esse aumento da corrente está associado a oxidação do etanol, que passa por uma conversão à acetaldeído e o NAD⁺ é convertido em NADH. Os C-dots nessa reação, como mencionado anteriormente, possuem em sua composição de grupos funcionais periféricos semelhantes a quinona que ajudam no processo de bioeletrocatalise de oxidação do etanol, fazendo com que essa reação aconteça de forma melhorada. Além disso, elétrons deslocalizados,

podem ser utilizados como mediadores dessa reação. Este efeito pode ser melhor observado na Figura 28 (c), que mostra a comparação do eletrodo com e sem *C-dots*, após a cinco adições de etanol, que pode ser vista a melhora na bioeletrocatalise causada pela adição dos *C-dots* no sistema (GUIN et al., 2016; JIAN et al., 2016).

5 CONCLUSÃO

Os resultados de espectroscopia Raman confirmaram a pirólise do material apresentando bandas D e G, características de materiais grafíticos. Sob excitação de luz UV, os *C-dots* apresentaram fotoluminescência verde, contendo núcleos emissivos que causam desvios para o vermelho. A síntese gerou nanopartículas em tamanho médio de $2,8 \pm 1$ nm com máximo de emissão em 522 nm.

A origem dessa fluorescência não foi definida nesta pesquisa, entretanto há na literatura trabalhos que atribuem ao tamanho e ao confinamento quântico em sua superfície a origem da fluorescência. A funcionalização da superfície, bem como a heterogeneidade das partículas, quando aplicadas a eletroquímica, podem atuar como mediador redox para transferências de elétrons, processo que pôde ser melhor observado quando se utilizou NADH, esse apresentou aumento de corrente de oxidação quando adicionado os *C-dots* no eletrodo.

O estudo apresentou uma abordagem para desenvolvimento de *C-dots*, partindo da biomassa de cana-de-açúcar por meio de uma síntese de fácil reprodutibilidade, com alta estabilidade coloidal e fotoluminescência definida. Os *C-dots* produzidos foram aplicados no estudo eletroquímico como mediadores de reações redox, comprovando suas propriedades eletrocatalíticas. O estudo gera possibilidades para novos trabalhos utilizando os *C-dots* com aplicações em eletroquímica, podendo esses serem aplicados como sensores eletroquímicos, catalisadores ou mediadores de reações redox.

6 REFERÊNCIAS

ABBAS, A.; MARIANA, L. T.; PHAN, A. N. Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. **Carbon**, v. 140, p. 77–99, 2018.

ALAM, A. M. et al. Synthesis of carbon quantum dots from cabbage with down- and up-conversion photoluminescence properties: Excellent imaging agent for biomedical applications. **Green Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 3791–3797, 2015.

ALI, M. A. et al. Operando Electron Paramagnetic Resonance for Elucidating the Electron Transfer Mechanism of Coenzymes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 26, p. 16058–16064, 2019.

ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters , Quantum Nanocrystals , and. **Advancement Of Science**, v. 271, n. 5251, p. 933–937, 1996.

BAK, S.; KIM, D.; LEE, H. Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review. **Current Applied Physics**, v. 16, n. 9, p. 1192–1201, 2016.

BAO, L. et al. Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: From preparation to luminescence mechanism. **Advanced Materials**, v. 23, n. 48, p. 5801–5806, 2011.

BARUAH, U. et al. Capped Fluorescent Carbon Dots for Detection of Hemin : Role of Number of –OH Groups of Capping Agent in Fluorescence Quenching. v. 2013, 2013.

BATISTA, G. et al. Effect of severity factor on the hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 275, n. December 2018, p. 321–327, 2019.

BERNARD, V. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. [s.l: s.n.]. v. 53

CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 1–4, 2006.

CARLSON, B. W.; MILLER, L. L. Carlson and Miller. **J. Am. Chem. Soc**, v. 107, n. 2,

p. 479–485, 1985.

CHANDEL, A. K.; SILVA, S.; SINGH, O. V. Sugarcane bagasse and leaves : foreseeable biomass of biofuel and bio-products. n. July 2011, p. 11–20, 2012.

CHENG, C. et al. Carbon quantum dots from carbonized walnut shells: Structural evolution, fluorescence characteristics, and intracellular bioimaging. **Materials Science and Engineering C**, v. 79, p. 473–480, 2017.

DAGER, A. et al. Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning. **Scientific Reports**, n. March, p. 1–10, 2019.

DAS, R.; SINGH, N. Exploring electrochemistry of carbon nanodots and its application in noninvasive bacterial growth monitoring. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 144, n. August, p. 111640, 2019.

DE MENEZES, F. D. et al. Graphene quantum dots unraveling: Green synthesis, characterization, radiolabeling with ^{99m}Tc , in vivo behavior and mutagenicity. **Materials Science and Engineering C**, v. 102, n. April, p. 405–414, 2019.

DE SOUZA, J. C. P. et al. Enzyme activity evaluation by differential electrochemical mass spectrometry. **Chemical Communications**, v. 53, n. 60, p. 8400–8402, 2017.

DEVI, P. et al. Waste derivitized blue luminescent carbon quantum dots for selenite sensing in water. **Talanta**, v. 170, p. 49–55, 2017.

DONG, S. et al. Talanta Electrochemical sensor for discrimination tyrosine enantiomers using graphene quantum dots and β -cyclodextrins composites. **Talanta**, v. 173, n. May, p. 94–100, 2017.

EKIMOV, A. I.; EFROS, A. L.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. **Solid State Communications**, v. 56, n. 11, p. 921–924, 1985.

FANG, Q. et al. Luminescence origin of carbon based dots obtained from citric acid and amino group-containing molecules. **Carbon**, v. 118, p. 319–326, 2017.

FARIDBOD, F.; SANATI, A. L. Graphene Quantum Dots in Electrochemical Sensors/Biosensors. p. 103–123, 2019.

FEYNMAN, R. **There's plenty of room at the bottom** Feynman and Computation,

1960.

GUIN, J. P. et al. Chemically clean single-step oxido-reductive synthesis of green luminescent graphene quantum dots as impending electrocatalyst. **Carbon**, 2016.

HASAN, M. T. et al. Photo-and Electroluminescence from Nitrogen-Doped and Nitrogen–Sulfur Codoped Graphene Quantum Dots. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 42, p. 1–10, 2018.

HSU, P. C. et al. Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 13, p. 1774–1781, 2013.

JIAN, X. et al. Graphene quantum dots modified glassy carbon electrode via electrostatic self-assembly strategy and its application. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 455–462, 2016.

JIANG, C. et al. Presence of photoluminescent carbon dots in Nescafe® original instant coffee: Applications to bioimaging. **Talanta**, v. 127, p. 68–74, 2014.

JIANG, K. et al. Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 18, p. 5360–5363, 2015.

JING, S. et al. Facile and High-Yield Synthesis of Carbon Quantum Dots from Biomass-Derived Carbons at Mild Condition. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 8, p. 7833–7843, 2019.

JONES, S. S.; SAHATIYA, P.; BADHULIKA, S. One step, high yield synthesis of amphiphilic carbon quantum dots derived from chia seeds: A solvatochromic study. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 21, p. 13130–13139, 2017.

KEN, K. et al. **Biogreen Synthesis of Carbon Dots for Biotechnology and Nanomedicine Applications**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2018. v. 10

KHALID, M. et al. Nano-flocks of a bimetallic organic framework for efficient hydrogen evolution electrocatalysis. **Chemical Communications**, v. 54, n. 78, p. 11048–11051, 2018.

KIM, S. et al. Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots : Interplay between Size and Shape. n. Xx, 2012.

KRISHNIA, L. et al. As-pyrolyzed sugarcane bagasse possessing exotic field emission

- properties. **Applied Surface Science**, v. 443, p. 184–190, 2018.
- KROTO, H. W. et al. C 60 Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 318, p. 162–163, 1985.
- LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [s.l: s.n.].
- LI, W. et al. Carbon-Quantum-Dots-Loaded Ruthenium Nanoparticles as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Production in Alkaline Media. **Advanced Materials**, v. 30, n. 31, p. 1–8, 2018.
- LIM, C. S. et al. Electrochemistry Communications Graphene and carbon quantum dots electrochemistry. **Electrochemistry Communications**, v. 52, p. 75–79, 2015.
- LIU, X. et al. Simple Approach to Synthesize Amino-Functionalized Carbon Dots by Carbonization of Chitosan. **Nature Publishing Group**, v. 2, p. 1–8, 2016.
- MACEDO, L. J. A. et al. Assessing electron transfer reactions and catalysis in multicopper oxidases with operando X-ray absorption spectroscopy. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 2020.
- MENEZES, C. R. DE; BARRETO, A. R. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos por fungos basidiomicetos : Caracterização dos resíduos e estudo do complexo enzimático fúngico. p. 1365–1391, 2015.
- MENG, Y. et al. Biomass converted carbon quantum dots for all-weather solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 257, p. 259–266, 2017.
- MOREIRA, L. A. G. Estimativa de biomassa e combustível em diferentes fitofisionomias do cerrado. . 2019.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films Supplementary. **Science**, v. 5, n. 1, p. 1–12, 2004.
- PAVOSKI, G. et al. Few layer reduced graphene oxide: Evaluation of the best experimental conditions for easy production. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 53–61, 2017.
- PENG, J. et al. Graphene quantum dots derived from carbon fibers. **Nano Letters**, v. 12, n. 2, p. 844–849, 2012.
- PEREIRA, A. R. et al. Application of carbon fibers to flexible enzyme electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 780, p. 396–406, 2016.

PEREIRA, A. R. et al. Bioelectrooxidation of ethanol using NAD-dependent alcohol dehydrogenase on oxidized flexible carbon fiber arrays. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 9, p. 1698–1707, 2017.

QI, H. et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: highly selective fluorescent probe for detecting Fe³⁺ ions and tetracyclines. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 332–341, 2019.

RIGODANZA, F. et al. Customizing the Electrochemical Properties of Carbon Nanodots by Using Quinones in Bottom-Up Synthesis. **Angewandte Chemie**, v. 130, n. 18, p. 5156–5161, 2018.

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

SAIKIA, M. et al. Formation of carbon quantum dots and graphene nanosheets from different abundant carbonaceous materials Monikankana. **Journal Pre-proof Formation**, p. 136486, 2020.

SANJAY, S. S.; PANDEY, A. C. A Brief Manifestation of Nanotechnology. **Advanced Structured Materials**, v. 62, p. 179, 2017.

SHIN, Y. R. et al. The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid/sulfuric acid mixture. **Carbon**, v. 52, p. 493–498, 2013.

SI, M. et al. Synchronous and rapid preparation of lignin nanoparticles and carbon quantum dots from natural lignocellulose. **Green Chemistry**, v. 20, n. 15, p. 3414–3419, 2018.

SINGH, G. et al. Biomass derived porous carbon for CO₂ capture. **Carbon**, v. 148, p. 164–186, 2019.

SKOOG, W.; HOLLER, C. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução d ed. [s.l: s.n.].

SONG, W. L. et al. Cellulose-derived flake graphite as positive electrodes for Al-ion batteries. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 3, n. 12, p. 3561–3568, 2019.

SUMLO IJIMA. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 354, p. 56–58, 1991.

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

- carbon dots with tunable luminescence properties. **Carbon**, v. 64, p. 424–434, 2013.
- TSAMBA, A. J.; YANG, W.; BLASIAK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 6, p. 523–530, 2006.
- VAZ, R. et al. PREPARAÇÃO DE PONTOS DE CARBONO E SUA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA: UM EXPERIMENTO PARA INTRODUIR NANOCIÊNCIA NA GRADUAÇÃO. **Quimica Nova**, v. 38, n. 10, p. 1366–1373, 2015.
- WANG, C. et al. Facile synthesis of novel carbon quantum dots from biomass waste for highly sensitive detection of iron ions. **Materials Research Bulletin**, v. 124, n. July 2019, p. 110730, 2020.
- WANG, G. et al. Facile and Highly Effective Synthesis of Controllable Lattice Sulfur-Doped Graphene Quantum Dots via Hydrothermal Treatment of Durian. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, p. 5750–5759, 2018.
- WANG, H. et al. Excitation wavelength independent visible color emission of carbon dots†. p. 1909–1915, 2017a.
- WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017b.
- WEI, Z. et al. Antitumor effect of a Pt-loaded nanocomposite based on graphene quantum dots combats hypoxia-induced chemoresistance of oral squamous cell carcinoma. **international Journal Of Nanomedicine**, v. 13, p. 1505–1524, 2018.
- XIAO, D. et al. Microwave-assisted one-step green synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nitride dots from chitosan. **Luminescence**, v. 28, n. 4, p. 612–615, 2013.
- XIAO, J. et al. Fluorescence Origin of Nanodiamonds. **THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY**, v. 119, p. 2239–2248, 2015.
- XU, G. et al. Review Recent Advances in Biochar Applications in Agricultural Soils : Benefits and Environmental Implications. v. 00, n. 0, p. 1–6, 2012.
- XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

XUE, M. et al. Green synthesis of stable and biocompatible fluorescent carbon dots from peanut shell for multicolor living cell imaging Mingyue. **New J. Chem.**, v. 40, p. 1698–1703, 2015.

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

YANG, H. et al. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components : Hemicellulose , Cellulose and Lignin. n. 17, p. 388–393, 2006.

YANG, Z. C. et al. Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate. **Chemical Communications**, v. 47, n. 42, p. 11615–11617, 2011.

YOON, Y.; YAN, B.; SURENDRANATH, Y. Suppressing Ion Transfer Enables Versatile Measurements of Electrochemical Surface Area for Intrinsic Activity Comparisons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 7, p. 2397–2400, 2018.

YOUE, A. W. et al. Characterization of carbon 1 nanofiber mats 2 produced from electrospun lignin-g-polyacrylonitrile 3 copolymer. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2015.

YUAN, F. et al. Multicolor fluorescent graphene quantum dots colorimetrically responsive to all-pH and a wide temperature range. **Nanoscale**, v. 7, n. 27, p. 11727–11733, 2015.

ZARBIN, A.; ORTH, E. Algumas Estruturas Do Carbono Elementar E Sua Importância Para O Desenvolvimento E Soberania Do Brasil. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1225–1231, 2019.

ZHANG, R. et al. Preparation of high-quality biocompatible carbon dots by extraction, with new thoughts on the luminescence mechanisms. **Nanotechnology**, v. 24, n. 22, 2013.

ZHANG, Z.; SUN, W.; WU, P. Highly Photoluminescent Carbon Dots Derived from Egg White: Facile and Green Synthesis, Photoluminescence Properties, and Multiple Applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 7, p. 1412–1418, 2015.

ZHAO, Z.; XIE, Y. Enhanced electrochemical performance of carbon quantum dots-

polyaniline hybrid. **Journal of Power Sources**, v. 337, p. 54–64, 2017.

ZHU, H. et al. Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties. **Chemical Communications**, n. 34, p. 5118–5120, 2009.

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

ZOBIR, S. A. M.; RASHID, S. A.; TAN, T. **Recent development on the synthesis techniques and properties of graphene derivatives**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.