UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

NADSON HUMBERTO COSTA FERRER

PONTOS DE CARBONO OBTIDOS DO BAGAÇO DE CANA E SUA APLICAÇÃO COMO MARCADORES FLUORESCENTES DE ETANOL COMBUSTÍVEL

Recife
2022

NADSON HUMBERTO COSTA FERRER

PONTOS DE CARBONO OBTIDOS DO BAGAÇO DE CANA E SUA APLICAÇÃO COMO MARCADORES FLUORESCENTES DE ETANOL COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: materiais não metálicos.

Orientadora: Profa. Dra. Beate Saegesser Santos

Coorientadora: Profa. Dra. Elisa Soares Leite

Recife

2022

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

F385p Ferrer, Nadson Humberto Costa
Pontos de carbono obtidos do bagaço de cana e sua aplicação como marcadores fluorescentes de etanol combustível / Nadson Humberto Costa Ferrer. – 2022.
100 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Beate Saegesser Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2022.
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Ponto de carbono. 3. Marcador. 4. Etanol hidratado combustíve. I. Santos, Beate Saegesser (orientadora). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 79

NADSON HUMBERTO COSTA FERRER

PONTOS DE CARBONO OBTIDOS DO BAGAÇO DE CANA E SUA APLICAÇÃO COMO MARCADORES FLUORESCENTES DE ETANOL COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 29/07/2022.

BANCA EXAMINADORA

_____
Profª. Drª. Beate Saegesser Santos (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

_____
Profª. Drª. Monica Freire Belian (Examinador Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

_____
Profº. Dr. Luiz Stragevitch (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Expresso minha profunda gratidão a minha orientadora Beate Saegesser Santos e minha coorientadora Elisa Soares Leite pela confiança e pelo apoio dado durante os anos de vida acadêmica. Nesse momento atípico, devido à pandemia, as dificuldades na realização deste trabalho foram superadas graças ao carinho, disciplina e amor à ciência. Tenho muito orgulho de ter sido orientado por duas cientistas brilhantes e inspiradoras. Agradeço também à professora Adriana Fontes pela ajuda na purificação das nanopartículas e ao professor Paulo Euzébio, que me ajudou com os espectros de absorção e fluorescência. Agradeço também ao professor Severino Junior do DQF, que me ajudou com a marcação dos espectros de absorção na Central Analítica quando tivemos problemas com o equipamento que usávamos no LINSC. Agradeço também ao professor Luiz Stragevitch por permitir que parte de minha pesquisa fosse feita no Laboratório de Combustíveis (LAC). Fico muito feliz de saber que posso contar sempre com o apoio do professor e de toda a equipe do laboratório que sempre me receberam muito bem.

Agradecimento especial a minha parceira e amiga Maria Alice a quem tive o prazer de conhecer no mestrado. Fomos parceiros nas alegrias e nas decepções dos experimentos. Juntos planejamos e executamos nosso trabalho até o final. E no momento em que eu não podia estar no laboratório, Alice estava lá por mim firme e forte. Com certeza sua companhia amenizou os momentos tensos, frustrantes e estressantes do dia a dia da pesquisa.

Meus agradecimentos aos alunos da professora Beate, Cláudio e Marques que foram fundamentais para que eu tivesse autonomia em operar o espectrofotômetro e o DLS no Departamento de Farmácia da UFPE. E também por me receberem muito bem nas instalações do laboratório da professora Beate. Sou muito grato pelo carinho, respeito e amizade construídos nesse momento tão importante.

Agradeço a Flávio Montenegro Andrade, aluno de doutorado, a quem tive a satisfação de conhecer na graduação e que me ajudou com a utilização do equipamento de infravermelho do LAC. Agradeço também a João Rangel, André e Douglas do LAC, que foram parceiros indispensáveis no uso das instalações e equipamentos.

Agradeço também a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, crucial, dado durante a pesquisa.

RESUMO

Neste estudo, nanomateriais fluorescentes à base de carbono foram testados como marcadores de etanol hidratado combustível para possível prevenção de fraudes e adulterações. Bagaço de cana seco e carbonizado no forno nas temperaturas de T = 200, 325 e 450 °C foram utilizados como precursores de pontos de carbono (PCs) através da carbonização solvotermal a 180 ºC. Os sistemas produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), espalhamento de luz dinâmico (DLS), potencial zeta, análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção eletrônica, espectroscopia de emissão e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As imagens de MET mostraram nanopartículas com formato esférico ou quase esférico com tamanhos médios de 1,60 nm para o bagaço de cana seco, e de 5,88 nm para o bagaço de cana carbonizado. Esses valores foram diferentes dos raios hidrodinâmicos observados por DLS, que variaram na faixa de 0,8 a 5.560 nm. Esses resultados associados aos de potencial zeta indicaram a formação de agregados de nanopartículas, evidenciando instabilidade das amostras. Os espectros de absorção eletrônica dos PCs produzidos com o bagaço de cana seco e carbonizados a 200°C apresentaram uma única banda, diferente do que é visto na literatura, mas dentro da faixa de 200 a 400 nm, relacionada com transições eletrônicas carbono–carbono do núcleo aromático e de ligações de grupos funcionais na superfície. Os sistemas aquosos apresentaram fluorescência azulada e os PCs obtidos do bagaço de cana carbonizado a 200 °C apresentaram dependência do comprimento de onda de excitação, deslocando seu máximo de intensidade de fluorescência de 425 nm até 565 nm. Os espectros de emissão do bagaço de cana carbonizado a 200 ºC apresentaram largura da banda a meia altura (FWHM) de 110 nm enquanto os espectros de emissão do bagaço de cana seco apresentaram FWHM de 85 nm. Os espectros de absorção no infravermelho mostraram o desaparecimento dos grupos funcionais responsáveis pela fluorescência na superfície dos nanomateriais, à medida que a temperatura de carbonização precursores aumentou de T ≥ 325 ºC. Foi possível realizar a marcação do etanol hidratado combustível com os PCs, sendo possível a detecção tanto por absorção eletrônica quanto por fluorescência. Entretanto, os PCs produzidos com bagaço carbonizado a 200 °C só puderam ser detectados em uma ordem de grandeza acima de partes por milhão, ou

seja, não atingindo o limite de detecção de concentração preconizado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Palavras-chave: ponto de carbono; marcador; etanol hidratado combustível.

ABSTRACT

In this work, sugarcane bagasse dried and carbonized in the oven at temperatures of 200, 325 and 450 °C were used as precursors of carbon dots using a solvothermal synthesis. The carbon-based fluorescent nanomaterial was tested as a fuel hydrated ethanol marker for possible fraud and adulteration prevention. In this way, the carbon spots produced were characterized by transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), zeta potential, thermogravimetric analysis (TGA), absorption, emission and infrared spectroscopies. After the synthesis, the carbon dots showed blue fluorescence. The TEM images revealed spherical or nearly spherical nanoparticles with average sizes of 1.60 nm for dried sugarcane bagasse and 5.88 nm for carbonized sugarcane bagasse. These values were different from the sizes presented by DLS, which varied from 0.8 to 5,560 nm. These results associated to the zeta potential results indicated the formation of nanoparticle aggregates occurred from the sample instability. On the other hand, the absorption spectra of the carbon points produced with the dried sugarcane bagasse and carbonized in the oven at 200°C showed a single broad band, different from what is seen in the literature, but within the ranges from 200 to 400 nm related to the carbon – carbon of the aromatic nucleus transition electronic and the functional groups bonds on the surface. The emission spectra of dry and carbonized sugarcane bagasse at 200 °C presented similar intensities, but with different full width at half maximum. For the carbonized bagasse it was 110 nm while that of the dried sugarcane bagasse was 85 nm. The carbon dots obtained from carbonized bagasse at 200 °C were excited at different wavelengths and showed dependence on the excitation wavelength, shifting their maximum intensity from 425 nm to 565 nm. The infrared spectra show that high temperatures remove the groups responsible for fluorescence on the surface of the nanomaterial, decreasing the fluorescence of carbon dots for the temperatures 325 °C and 450 °C. The goals of this work were achieved, considering that the carbon dots synthesized marked the ethanol fuel using absorption and fluorescence spectra. Although, the carbon dots produced with carbonized bagasse at 200 °C could only be detected in an order of magnitude above parts per million. This is beyond the concentration limit allowed by the Brazilian National Agency of Petroleum, Gas and Biofuels (ANP).

Keywords: carbon dots; marker; hydrous ethanol fuel

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....12
1.1 OBJETIVO GERAL.....13
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....13
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....15
2.1 A IMPORTÂNCIA DO CENÁRIO NACIONAL E INTERNACIONAL E A INSERÇÃO DO ETANOL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA.....15
2.1.1 O Proálcool 16
2.2 O ETANOL BRASILEIRO.....18
2.2.1 A produção de etanol no Brasil.....19
2.2.2 Impactos ambientais gerados pela produção do etanol no Brasil.....21
2.2.2.1 Os impactos causados pela monocultura do plantio da cana de açúcar.....21
2.2.2.2 Efeitos dos usos de agrotóxicos.....22
2.2.2.3 O excesso do uso de fertilizantes na cana de açúcar.....22
2.2.2.4 Degradação físicas, químicas e biológica dos solos.....23
2.2.2.5 Poluição atmosférica.....23
2.3 FRAUDES E ADULTERAÇÕES NO MERCADO NACIONAL DE ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL.....24
2.3.1 Algumas técnicas e dispositivos empregados para detecção de fraudes em etanol combustível.....25
2.3.1.1 Parâmetros ultrassônicos para detecção de excesso de água em etanol hidratado combustível.....25
2.3.1.2 Ressonância magnética de prótons combinada com modelos estatísticos para detecção de metanol em EHC.....28
2.3.1.3 Dispositivo utilizando eletrodos de cobre e configurações quimiométricas para detectar excesso de água em etanol hidratado combustível.....29
2.3.1.4 Sensor para determinação de analitos em fase liquida, preferencialmente álcool e/ou água.....30
2.3.1.5 Uso de fita fluorescente para detecção de água em solventes orgânicos .32
2.3.1.6 Sensor colorimétrico portátil baseado em smartphone para rápida determinação do teor de água em etanol.....33

2.4 O USO DE MARCADORES EM COMBUSTÍVEIS PARA EVITAR VASÃO FISCAL, FRAUDE, ADULTERAÇÃO E MONITORAR A QUALIDADE 34
2.4.1 Marcadores visíveis e invisíveis 34
2.5 A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DA CANA DE AÇÚCAR 35
2.5.1 Características da celulose, hemicelulose e lignina 35
2.5.2 O bagaço de cana e a transformação em produtos de valor agregado 36
2.6 PONTOS DE CARBONO 38
2.6.1 Estrutura e tamanho dos pontos de carbono 38
2.6.2 Abordagem *top-down* e *bottom-up* nos pontos de carbono 40
2.6.3 Propriedades ópticas dos pontos de carbono.....42
2.6.3.1 Absorção nos pontos de carbono.....42
2.6.3.2 Origens da fotoluminescência nos pontos de carbono.....44
2.6.3.3 Efeito de confinamento quântico em pontos de carbono 45
2.6.3.4 Estados de superfície nos pontos de carbono 46
2.6.3.5 Modelos propostos para elucidar os mecanismos de emissão nos pontos de carbono 48
3 METODOLOGIA.....53
3.1 MATERIAIS 53
3.2 MÉTODOS 53
3.2.1 Preparação do reator solvotermal 54
3.2.2 Síntese de pontos de carbono utilizando o bagaço de cana.....55
3.2.3 Síntese de pontos de carbono utilizando o bagaço de cana carbonizado a 200, 325 e 450 °C 56
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS DE CARBONO E/OU DA MATÉRIA PRIMA 57
3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão 57
3.3.2 Espalhamento de Luz Dinâmico e Potencial Zeta 58
3.3.3 Espectroscopia de absorção eletrônica (UV-Vis).....58
3.3.4 Espectroscopia de fluorescência eletrônica.....58
3.3.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....59
3.3.6 Análise termogravimétrica da matéria prima.....59
3.4 DIÁLISE DOS PONTOS DE CARBONO.....59

3.5 MARCAÇÃO DO ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL.....60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....61
4.1 AVALIAÇÃO DAS PRESSÕES INTERNA NOS REATORES 61
4.2 PONTOS DE CARBONO PRODUZIDOS COM BAGAÇO DE CANA 62
4.2.1 Dados morfológicos dos pontos de carbono de bagaço de cana 62
4.2.2 Potencial Zeta para os pontos de carbono de bagaço de cana 65
4.2.3 Propriedades ópticas dos pontos de carbono de bagaço de cana.....66
4.3 PONTOS DE CARBONO PRODUZIDOS COM BAGAÇO DE CANA CARBONIZADO NO FORNO NAS TEMPERATURAS DE 200, 325 E 450 °C 70
4.3.1 Análise termogravimétrica do bagaço de cana carbonizado 71
4.3.2 Propriedade morfológica do bagaço de cana carbonizado.....73
4.3.3 Potencial Zeta para os PCs de bagaço de cana carbonizados.....76
4.3.4 Propriedades ópticas dos pontos de carbono de bagaço de cana carbonizado.....78
4.3.5 Espectros no infravermelho dos pontos de carbono obtidos através da carbonização do bagaço de cana seco nas temperaturas de 200 °C 83
4.3.6 Diálise dos PCs produzidos com o bagaço de cana carbonizado a 200 °C.....85
4.3.7 Marcação do etanol hidratado combustível utilizando os PCs produzidos com o bagaço de cana carbonizado a 200 °C 86
5 CONCLUSÃO.....88
5.1 PERSPECTIVAS.....89
REFERÊNCIAS.....91

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de etanol do mundo e a relevância dessa matriz energética para o país tem se confirmado à medida que a procura por fontes mais limpas de energia, como por exemplo, bioetanol, biodiesel, biogás, energia solar e eólica aumentam em todo o mundo devido ao impacto negativo gerado pelos gases de efeito estufa, resultante da queima dos combustíveis fósseis (CORDELLINE, 2018; PEREIRA; MELLO; FERREIRA; TAMBOR, 2020; VIDAL, 2020;)

O etanol é produzido sustentavelmente da cana-de-açúcar, e mais recentemente na região Centro-Oeste, vem sendo produzido do milho, onde ficam os estados que são os maiores produtores do grão (CORDELLINE, 2018). É utilizado amplamente no Brasil em veículos automotivos flex (KARP et al., 2021; VIDAL, 2020; PEREIRA; MELLO; FERREIRA; TAMBOR, 2020). Além disso sua forma anidra, Etanol Anidro Combustível (EAC) é adicionada a gasolina para aumentar a octanagem e diminuir a emissão de monóxido de carbono na atmosfera (PEREIRA; MELLO; FERREIRA; TAMBOR, 2020). Dessa forma, o etanol vem movimentando a economia ano após ano, assumindo sua importância como matriz energética sustentável e contribuindo com a autonomia energética do país (VIDAL, 2020).

Com a importância do EHC no mercado e o aumento do consumo no país é possível observar fraudes e adulterações, que visam diminuir os custos para quem comercializa o produto adulterado, possibilitando um maior lucro de forma ilícita. Sem contar que este tipo de fraude gera danos aos estados na arrecadação de impostos, danos aos motores automotivos e prejuízo financeiro aos consumidores. Para isso os infratores utilizam substâncias físico-quimicamente semelhantes e que sejam miscíveis com o EHC. A adulteração pode ser realizada, por exemplo, misturando EAC (não é tributado na saída da usina) com água ou parte de EHC mais metanol e água, impossibilitando o consumidor de identificar este tipo de fraude (ORDOÑEZ, 2017; BARBOSA; NEVES, 2020; KAFRUNI; SENA, 2020).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) estabelece por meio de resolução que o consumidor tem o direito de testar se o combustível por ele adquirido atende as especificações. A gasolina, por exemplo, pode ser testada utilizando o teste da proveta, que é rápido, mas é um teste destrutivo, implicando

custos aos donos de postos se todos ou boa parte dos clientes exigirem o teste. (CARTILHA DO POSTO REVENDEDOR DE COMBUSTÍVEIS, 2017)

Para ser comercializado, o EHC precisa cumprir uma série de especificações, regulamentadas pela ANP. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2015), o EHC precisa ser límpido, transparente, isento de impurezas, com graduação alcóolica entre 95,1% e 96%, pH entre 6,0 e 8,0 e com uma tolerância extremamente pequena de minerais e metais como ferro, sódio e cobre.

Visando assegurar a qualidade do combustível e dar mais garantia aos consumidores da origem e integridade do produto, o presente trabalho estudou a possibilidade da utilização dos pontos de carbono como marcadores fluorescentes de etanol hidratado combustível.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver marcadores fluorescentes à base de carbono para serem testados como marcadores de etanol hidratado combustível para possível prevenção de fraudes e adulterações, aplicando-se método de preparação baseado nos princípios da química verde.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Desenvolver nanomarcadores fluorescentes tipos pontos de carbono, utilizando como precursor o bagaço de cana seco e carbonizado no forno, para marcação de etanol hidratado combustível.
- Caracterizar os sistemas obtidos através de técnicas morfológicas como a microscopia eletrônica de transmissão.

- Caracterizar os sistemas através de espalhamento dinâmico quase elástico, potencial de carga de superfície, detecção de grupos funcionais, utilizando-se a espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho.

- Caracterizar por espectroscopia de absorção, emissão e excitação as propriedades ópticas dos sistemas preparados.

- Avaliar por testes ópticos e por espectroscopia de absorção e emissão a detecção do marcador nos limites estabelecidos pela ANP.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico serão abordados alguns aspectos históricos relevantes para compreensão da dependência nacional dos derivados de petróleo, o início da utilização dos biocombustíveis como solução para minimizar a dependência de fontes não renováveis e a importância atual do etanol como fonte de energia mais sustentável e menos agressiva ao meio ambiente.

2.1 A IMPORTÂNCIA DO CENÁRIO NACIONAL E INTERNACIONAL E A INSERÇÃO DO ETANOL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

O início da ampliação da matriz energética no Brasil surgiu na Exposição Nacional de Aparelhos de Álcool realizada pela Sociedade Nacional de Agricultura (SNA) em 1903. Depois em 1904, o Congresso Nacional de Álcool ampliou a ideia de utilização do etanol na matriz energética nacional visando sua utilização em veículos automotores (DUNHAM; BOMTEMPO; FLECK, 2011; MORAES; BACCHI, 2015).

A pressão política devido à dependência do Brasil na importação de gasolina foi questionada pelo presidente Epitácio Pessoa em 1922. Ele acreditava que a utilização do etanol combustível no lugar da gasolina traria efeitos benéficos na indústria canavieira. O Congresso Nacional de Agricultura também propôs neste mesmo ano a criação da Liga Nacional de Defesa e Propaganda do Álcool e a criação do Ministério da Agricultura, fortalecendo ainda mais o reconhecimento do etanol combustível como matriz energética de utilidade pública e de amplo interesse nacional (DUNHAM; BOMTEMPO; FLECK, 2011).

Em 1925, a Estação Experimental de Combustíveis e Minérios (EECM) que foi a pioneira na experiência de utilização do etanol hidratado combustível em motores automotivos no Brasil, utilizou um modelo Ford para percorrer 230 km no estado do Rio de Janeiro. Em uma corrida no Circuito da Gávea, o veículo utilizou etanol hidratado contendo 70% de álcool e 30% de água. Outro evento importante do início da consolidação do etanol na matriz energética brasileira foi a produção de etanol

combustível pela Unidade Industrial Serra Grande Alagoas em 1927, principalmente porque nesse período as usinas se destinavam exclusivamente a produção de açúcar (MARCOLIN, 2008; MORAES; BACCHI, 2015).

O mercado internacional também influenciou e impulsionou o aumento da produção de etanol combustível no Brasil. A Grande Depressão de 1929, que teve como estopim o Crack da Bolsa de Nova York nos Estados Unidos, fez com que o preço do açúcar caísse no mercado internacional. No cenário nacional, a demanda pelo produto reduziu, e em 1931, o presidente Getúlio Vargas, por meio de um decreto, autorizou a mistura de 5% de etanol anidro combustível na gasolina importada (DUNHAM; BOMTEMPO; FLECK, 2011; MARCOLIN, 2008; MORAES; BACCHI, 2015).

Na Segunda Guerra Mundial houve um aumento na produção do etanol anidro no Brasil, alavancado pela escassez da gasolina no mercado internacional. Nesse cenário, os incentivos à produção do etanol aumentaram e o teor de etanol anidro adicionado à gasolina subiu para 20%. Com o cenário internacional incerto e o Brasil com uma forte dependência da gasolina importada, o governo brasileiro decidiu criar um programa para substituir, em parte, o uso dos combustíveis fósseis nas frotas de automóveis. Surgiu então, o Proálcool ou Programa Nacional do Álcool (MORAES, 2000; MORAES; BACCHI, 2015).

2.1.1 O Proálcool

O Programa Nacional do Álcool (Proálcool) foi criado em 14 de novembro de 1975 para conter a alta nos preços do petróleo, causado pela segunda guerra mundial, que consequentemente elevaram os preços dos combustíveis no país. Esse programa foi resultado de um esforço nacional coletivo, tendo como protagonistas o governo federal, empresários e universidades (ANDRADE; CARVALHO; SOUZA, 2010; LOPES et al., 2011; CORTEZ et al., 2016; KARP et al., 2021).

Na época, o Brasil importava cerca de 80% de combustíveis fósseis para suprir suas necessidades. Como não tinha recursos suficientes para importar combustíveis para o mercado interno, restavam duas saídas. A primeira era aumentar a produção interna de petróleo e a segunda era investir na produção de etanol combustível. Em

princípio, o Programa Nacional do Álcool se concentrou em produzir etanol anidro para ser adicionado à gasolina. Depois, com o surgimento dos motores 100% a etanol, viu sua produção de veículos automotivos atingir o máximo no ano de 1979. Nesse período, o Brasil produziu 699.183 veículos com motores a etanol. A utilização do etanol da cana-de-açúcar como fonte de energia para veículos automotivos trouxe independência do petróleo, melhoria na economia e garantiu a soberania do país levando ao patamar de autossuficiência em etanol combustível (LOPES et al., 2011; CORTEZ et al., 2016; KARP et al., 2021).

A crise do programa começa com a queda do preço do barril de petróleo, que antes custava cerca US$ 40 e depois passou US$ 13. Isso fez com que a diferença no preço entre a gasolina e o álcool caíssem, incentivando as usinas a exportarem açúcar, fato que levou a diminuição da produção de etanol no mercado nacional. Esse foi um fator crucial para que os fabricantes e consumidores nacionais voltassem a optar pelos carros movidos a gasolina. Além disso, em 1989 houve um desabastecimento no Brasil e pela primeira vez os consumidores presenciaram a escassez no mercado interno devido à baixa oferta de etanol. Isso gerou desconfiança e levou o país a importar pela primeira vez o metanol para ser adicionado à gasolina (MORAES; BACCHI, 2015).

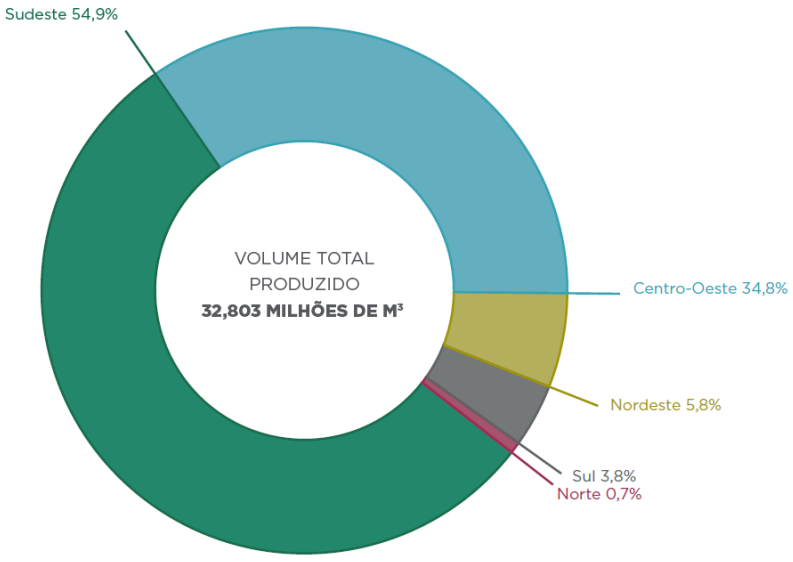
O surgimento da tecnologia *flex-fuel*, motores a gasolina e etanol, lançada nos Estados Unidos causou uma mudança no mercado internacional. Ford e General Motors lançaram seus veículos flex no mercado respectivamente em 1984 e 1992, mesmo com dificuldades na parte de infraestrutura de abastecimento, incentivo fiscal e regulamentação (NIGRO; SZWARC; 2010; MORAES; BACCHI, 2015). No Brasil a tecnologia flex surgiu com a participação das empresas Bosch, Magneti Marelli e Delphi em parceria com as empresas automotivas (LIMA 2009; MORAES; BACCHI, 2015). O surgimento de carros com motores flex em 2003 iniciaram uma nova transição na indústria brasileira de etanol. Mesmo tendo apenas 2,8% dos veículos flex licenciados no país. A mudança de cenário ocorreu mesmo em 2005, quando a frota de veículos flex no país chegou a 50,2%, aumentando para 87% em 2012, reaquecendo o mercado e trazendo de volta o sentimento de protagonismo da indústria do etanol (ANDRADE; CARVALHO; SOUZA, 2010; LOPES et al., 2011; MORAES; BACCHI, 2015; CORTEZ et al., 2016; KARP et al., 2021).

2.2 O ETANOL BRASILEIRO

O etanol é extraído através do processo fermentativo da cana de açúcar, milho, batata doce, babaçu, trigo, mandioca, sorgo e beterraba. Ou dos subprodutos destas matérias primas, como por exemplo biomassa lignocelulósica, levando à produção do etanol de segunda geração (ANDRADE; CARVALHO; SOUZA, 2010; CHANDEL et al., 2021; KARP et al., 2021).

O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, ficando apenas atrás dos Estados Unidos. Juntos esses dois países produzem cerca de 30% do etanol mundial, sendo 8,57 bilhões de galões produzidos pelo Brasil e 15,8 bilhões de galões produzidos pelos EUA. Os americanos produzem a maior parte do etanol comercializado através de matérias primas como milho e trigo. Já no Brasil, boa parte do etanol é produzido da cana de açúcar, e uma pequena parte da produção através do milho. Grande parte desse volume de etanol brasileiro concentra-se nas regiões Sudeste e Centro-Oeste, respectivamente 54,9% e 34,8% da produção de etanol anidro e hidratado do país. A distribuição desse volume se deve a alguns fatores, como por exemplo, o clima, a terra e a infraestrutura do mercado. (ANP, 2021; KARP et al., 2021). A Figura 1 mostra o percentual das distribuições por região da produção de etanol anidro e hidratado no Brasil em 2020.

Figura 1- Percentual da distribuição de volume de etanol anidro e hidratado produzido por regiões.



Fonte: Adaptado do Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. (2021, p. 179).

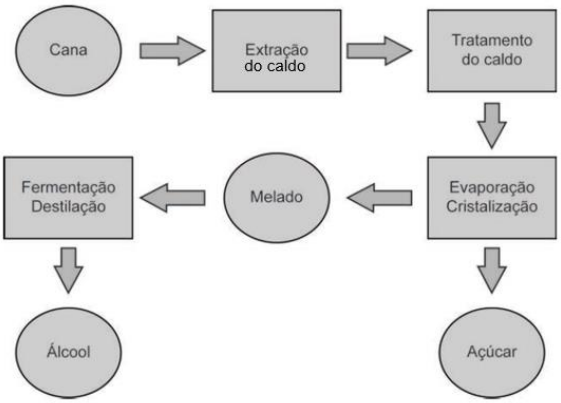
Outras consequências da busca por fontes renováveis de energia, como o etanol brasileiro, são a baixa emissão de gases de efeito estufa, a alta produtividade, bom balanço energético e menor custo de produção. Com isso o mercado nacional vem se tornando mais competitivo, quando comparado com os combustíveis fósseis, e a produção de etanol de outras fontes de biomassa (KARP et al., 2021). Segundo Karp et al. (2021) são gastos 0,11 gigajoule (GJ) de combustível fóssil para produzir 1 GJ de energia de etanol de cana de açúcar. Para o etanol de milho são gastos 0,81 GJ de combustível fóssil para produzir 1 GJ de energia. Já na Europa, que produz etanol de beterraba, são gastos 0,44 GJ aproximadamente para produzir 1 GJ de energia de etanol.

2.2.1 A produção de etanol no Brasil

Segundo Antunes et al., (2019), a produção de etanol pode ser feita por dois processos, um químico e outro microbiológico. No processo químico a produção do etanol é feita pela hidratação do etileno. Já no processo microbiológico a produção acontece com o uso de microrganismos, o mais conhecido é a *Saccharomyces cerevisiae*, podendo ser utilizadas outras culturas.

A indústria de cana de açúcar brasileira utiliza o processo microbiológico, também conhecido como fermentação alcoólica, para produção do etanol. Nele o mosto, líquido contendo uma grande quantidade de açúcares, são convertidos em etanol, energia, biomassa celular, CO_2 e outros metabólitos (LOPES et al., 2011; ANTUNES et al., 2019). A Figura 2 ilustra um fluxograma de fermentação alcoólica para obtenção do etanol.

Figura 2 **-** Fluxograma da produção de etanol e açúcar por fermentação alcóolica.

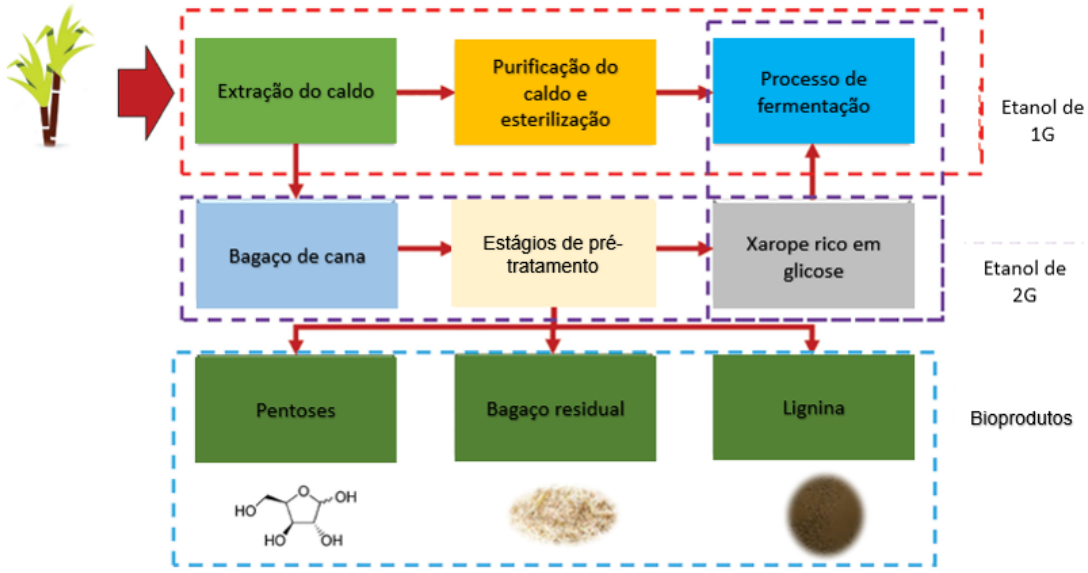


Fonte: Retirado de Lopez et al. (2011).

A produção de etanol brasileiro consiste em quase 100% de primeira geração. Esse etanol é produzido pelo processo fermentativo do caldo da cana de açúcar e/ou do melaço. O caldo corresponde a mais ou menos 80 – 90% da massa da cana e contém em média 12 – 18% de sacarose, glicose e frutose. Outros nutrientes estão presentes no caldo, como por exemplo, proteínas, vitaminas, ácidos orgânicos e minerais (KARP et al., 2021).

De 2019 para 2020, os resíduos de cana produzidos foram 90 milhões de toneladas de bagaço e 218,6 milhões de toneladas de palha de cana. Já da palha do milho foram produzidos 84 milhões de toneladas. Esses resíduos gerados podem ser processados e transformados em etanol novamente, que é conhecido como etanol de segunda geração. Esse etanol tem capacidade de reduzir em 75 - 95% os gases de efeito estufa. Embora seja produzido industrialmente no Brasil, os processos de conversão dos resíduos em álcool ainda estão em desenvolvimento. Mesmo assim, é possível notar que o potencial da quantidade de biomassa produzida no país, que está entre os maiores produtores de biomassa mundial, tem plena capacidade de contribuir significativamente com as demandas totais de energia primária (CHANDEL et al., 2021; KARP et al., 2021; SOARES; ZUKOWSKI JUNIOR, 2022). Na Figura 3 é possível ver o processo de produção do etanol de primeira geração (1G), o de segunda geração (2G) e os subprodutos (bioprodutos) do processo fermentativo do etanol.

Figura 3 - Processos de produção de etanol de primeira geração, segunda geração e seus bioprodutos.



Fonte: Karp et al., (2021).

2.2.2 Impactos ambientais gerados pela produção do etanol no Brasil

Os impactos causados pelo plantio de cana de açúcar no Brasil decorrem da monocultura do plantio, uso de agrotóxicos, excesso de fertilizantes, degradação de características físicas, químicas e biológica dos solos e poluição atmosférica (PLUGIESE; LORENCETTI; RIBEIRO, 2017; BALBINO; SOUZA; FRAINER, 2021).

2.2.2.1 Os impactos causados pela monocultura do plantio da cana de açúcar

A monocultura é definida pelo plantio e cultivo de apenas um único tipo de produto. É praticada no cultivo do café, soja, eucalipto, cana de açúcar entre outras, a depender da região. Torna o produtor dependente de um único tipo de produto para produzir sua renda, trazendo prejuízos a fauna da região, ao solo e a própria comunidade ao seu redor (PADOVAN, 2018).

A invasão de animais silvestres nos grandes centros urbanos é um dos aspectos negativos da monocultura da cana de açúcar. A falta de alimento devido ao

desmatamento para o plantio leva os animais silvestres a entrarem nas cidades mais próximas à procura de alimento, e no contato com humanos e outros animais domésticos, estes animais silvestres acabam sendo feridos ou mortos. Além disso, a falta de alimento provoca a diminuição das espécies locais já que os animais precisam se alimentar e alimentar seus filhotes (PLUGIESE; LORENCETTI; RIBEIRO, 2017; PADOVAN, 2018).

2.2.2.2 Efeitos dos usos de agrotóxicos

O uso de agrotóxicos é comum na lavoura de cana de açúcar para manter os níveis da produção mais elevados. No entanto, estes causam riscos à saúde humana e animal. Quando o uso é moderado, atinge com eficiência os alvos desejados, plantas ou pestes indesejadas; mas em excesso provoca danos aos lençóis freáticos, nascentes e rios. Estudos apontam que estas substâncias nocivas estão presentes no ar e nas chuvas. O uso frequente em plantações aumenta a resistência de pragas, tendo em vista que na aplicação indivíduos que não foram atingidos tendem a ficar com características genéticas mais resistentes à substância. Além disso, o seu cruzamento com outros indivíduos produz uma espécie mais resistente ao agrotóxico (PLUGIESE; LORENCETTI; RIBEIRO, 2017; PADOVAN, 2018).

2.2.2.3 O excesso do uso de fertilizantes na cana de açúcar

O problema do excesso de uso de fertilizantes na cana de açúcar vem de sua composição. Nitrogênio, fosforo, potássio, magnésio e cálcio são os macronutrientes presentes em fertilizantes naturais, sintéticos, inorgânicos e orgânicos. Esses macronutrientes podem se dispersar pelo ambiente provocando salinização do solo, diminuição da produtividade e poluição das águas (PLUGIESE; LORENCETTI; RIBEIRO, 2017).

2.2.2.4 Degradação físicas, químicas e biológica dos solos

Apesar do uso de máquinas pesadas modernizarem o plantio da cana, elas também têm impactos significativos no solo. Quando as máquinas passam no terreno há uma compactação do solo aumentando a densidade. A penetração de nutrientes e água são prejudicadas provocando redução na capacidade de produção do solo, aumento de erosão e lixiviação de produtos químicos para os corpos d'água. Isso gera prejuízos econômicos para os agricultores e para a sociedade (PLUGIESE; LORENCETTI; RIBEIRO, 2017; JÚNNYOR, 2018).

2.2.2.5 Poluição atmosférica

A modernização do setor sucroenergético reflete diretamente na forma como a colheita hoje é feita. Apenas de 11,9% da colheita de cana nacional ainda é feita manualmente e o uso de máquinas acontece mais na região Centro-Sul enquanto no Norte e Nordeste se concentram as colheitas manuais. Essa diferença na mecanização da colheita é devido ao solo. O terreno mais acidentado na região Norte e Nordeste favorece a colheita manual que utiliza a queima da palha da cana (CONAB, 2021). Na prática, as queimadas na colheita de cana de açúcar eram bastante comuns há um tempo atrás. Principalmente porque traziam benefícios econômicos e eficiência aos processos industriais. Além de ajudar a aumentar a produtividade no corte e diminuir significativamente o risco de acidente com animais peçonhentos. Por outro lado, trazem problemas graves a saúde dos moradores próximos da região e contribuem significativamente para o aumento de gases de efeito estufa na atmosfera. (PLUGIESE; LORENCETTI; RIBEIRO, 2017).

Em 2021, moradores de Frexeiras, em Escada, reclamaram de agravamento de problemas respiratórios, crise de vômito em crianças e doenças pulmonares, sintomas decorrentes das queimadas no período de colheita da cana na Zona da Mata, em Pernambuco. Segundo um médico pneumologista do Hospital Universitário Oswaldo Cruz, a fumaça afeta também as pessoas que não possuem problemas

pulmonares e a exposição prolongada pode provocar doença pulmonar obstrutiva crônica (ALVES, 2021).

Além do material particulado liberado pela queima, há ainda a produção de gases tóxicos gerados pela combustão. Alguns deles bem conhecidos como monóxido de carbono, monóxido de nitrogênio e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), sendo os HPAs classificados pela Agência Internacional do Câncer como carcinógenos a humanos (PLUGIESE; LORENCETTI; RIBEIRO, 2017).

2.3 FRAUDES E ADULTERAÇÕES NO MERCADO NACIONAL DE ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL

O mercado de etanol combustível vem crescendo no cenário nacional e internacional com a nova política mundial para redução de gases de efeito estufa e o aumento na frota de carros com motor flex. Isso tem levado a práticas fraudulentas, realizadas tanto pelas distribuidoras quanto pelos donos de postos, já que a margem de lucro com o etanol combustível é menor do que os derivados de petróleo. Além disso, as propriedades físico-químicas dos adulterantes são semelhantes às propriedades do etanol combustível e não são possíveis de serem detectadas a olho nu (BUENO; PAIXÃO, 2011; FIGUEIREDO *et al*., 2011; NETO *et al*., 2014; VELLO *et al*., 2017).

Geralmente os criminosos tentam enganar os consumidores adicionando substâncias estranhas ou acima do permitido ao EHC, deixando o combustível fora das especificações das agências reguladoras. Uma adulteração muito comum é a adição de água e/ou metanol ao EHC, assim como, também utilizam a mistura de etanol anidro combustível e água, iniciativas que trazem prejuízos na arrecadação de impostos e ao consumidor. Visando minimizar os prejuízos causados pelas adulterações, as agências reguladoras utilizam alguns métodos e/ou técnicas analíticas para detectar fraudes ou para garantir as especificações dos combustíveis vendido nos postos. Espectroscopia de infravermelho, cromatografia gasosa, espectroscopia Raman e espectroscopia de massa são algumas das técnicas

empregadas (BUENO; PAIXÃO, 2011; FIGUEIREDO *et al*., 2011; NETO *et al*., 2014; VELLO *et al*., 2017).

No caso do etanol combustível, o método mais comum para detecção de excesso de água é o Karl-Fisher (BUENO; PAIXÃO, 2011). Segundo Schöffski e Strohm (2000) é uma técnica utilizada para determinar o teor de água em amostras sólidas, líquidas e gasosas muito utilizada em controle de qualidade industrial. No entanto, é necessário que a análise seja feita em laboratório, com reagentes e equipamentos específicos o que dificulta o monitoramento nos postos. Pensando nesse aspecto alguns pesquisadores têm se dedicado ao monitoramento em campo de fraudes envolvendo EHC, seja na utilização de dispositivos que podem ser fixados ao tanque de carros para detecção qualitativa de excesso de água, em dispositivos portáteis ou métodos analíticos de baixo custo não destrutíveis (BUENO; PAIXÃO, 2011; FIGUEIREDO *et al*., 2011).

2.3.1 Algumas técnicas e dispositivos empregados para detecção de fraudes em etanol combustível

Existem diversas técnicas de detecção de água e de metanol em etanol combustível de acordo com a literatura. Abaixo são descritas algumas delas, mostrando a ampla diversidade de tecnologias empregadas.

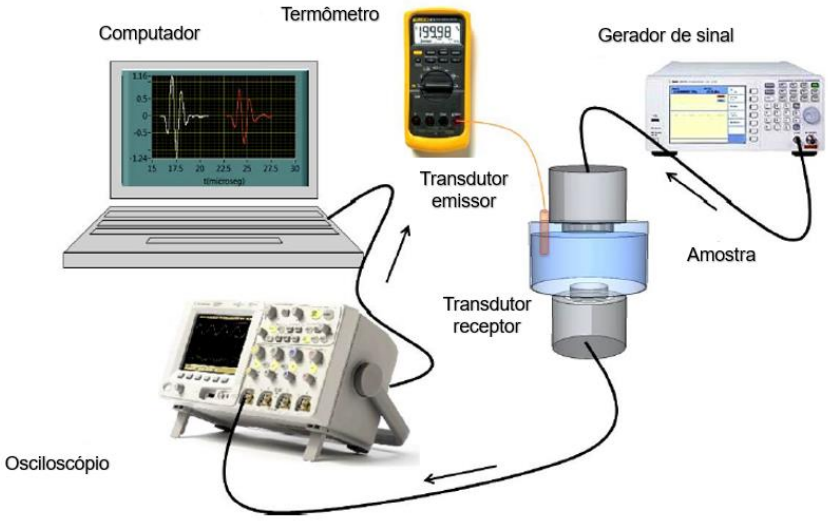
2.3.1.1 Parâmetros ultrassônicos para detecção de excesso de água em etanol hidratado combustível

Segundo Figueiredo *et al*. (2011), parâmetros ultrassônicos como atenuação, velocidade de propagação, impedância e espalhamento, podem ser usados para calcular massa específica, viscosidade, grau de homogeneização de uma mistura e concentração de partículas sólidas de um líquido. Neste trabalho os autores utilizaram

dois parâmetros acústicos, atenuação e propagação de velocidade, para detectar possíveis adulterações em etanol combustível.

Utilizaram água destilada como padrão de referência e diferentes misturas de etanol/água em proporções 94,0%, 93,8%, 93,4%, 93,0%, 92,6%, 92,2%, 92,0%, 91,6%, 91,2%, 90,8%, 90,4% e 90%. Foi utilizado um gerador de ondas, em esquema transmissão/recepção, para excitar transdutores com rajadas senoidais ultrassônicas. O sinal recebido pelo transdutor receptor foi digitalizado por um oscilador e com a ajuda de um software foi possível calcular a atenuação e a as incertezas relacionadas (FIGUEIREDO *et al*., 2011). Um exemplo do esquema para medição dos parâmetros ultrassônicos é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema ilustrativo para medição dos parâmetros ultrassônicos para possíveis adulterações de etanol hidratado combustível.

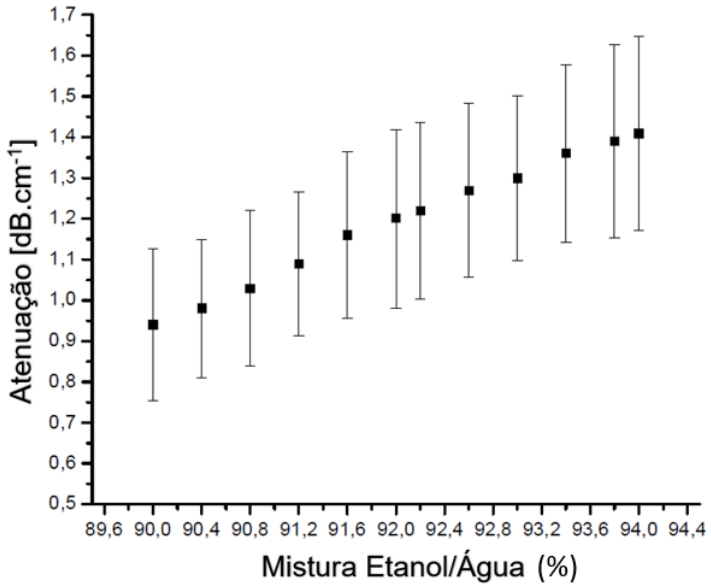


Fonte: Adaptado de Figueiredo et al., (2011)

Na Figura 5 os resultados para a atenuação e velocidade de propagação obtidos pelo esquema da Figura 4 mostraram o aumento da atenuação com o aumento da concentração de etanol na água. Isso ocorreu devido ao aumento da viscosidade do meio. As incertezas observadas na atenuação foram causadas pela variação do sinal da amplitude devido às interações moleculares das frações etanol/água. Enquanto na Figura 6 a velocidade de propagação diminuiu com o aumento das concentrações de etanol na mistura devido ao aumento da resistência do material que eleva o tempo para que a onda sonora atravesse o meio.

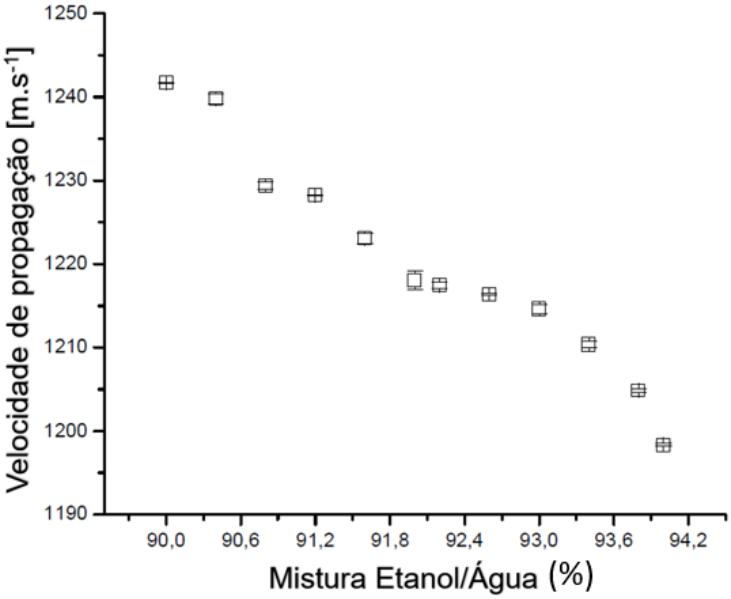
Com isso, foi possível observar que os parâmetros de atenuação e velocidade de propagação podem atuar juntos como técnicas complementares, aumentando a eficácia na detecção de fraudes em etanol hidratado combustível.

Figura 5 - Gráfico de atenuação das diferentes proporções da mistura etanol/água.



Fonte: Adaptado de Figueiredo et al. (2011).

Figura 6 - Gráfico de propagação da velocidade das diferentes proporções da mistura.



Fonte: Adaptado de Figueiredo et al. (2011).

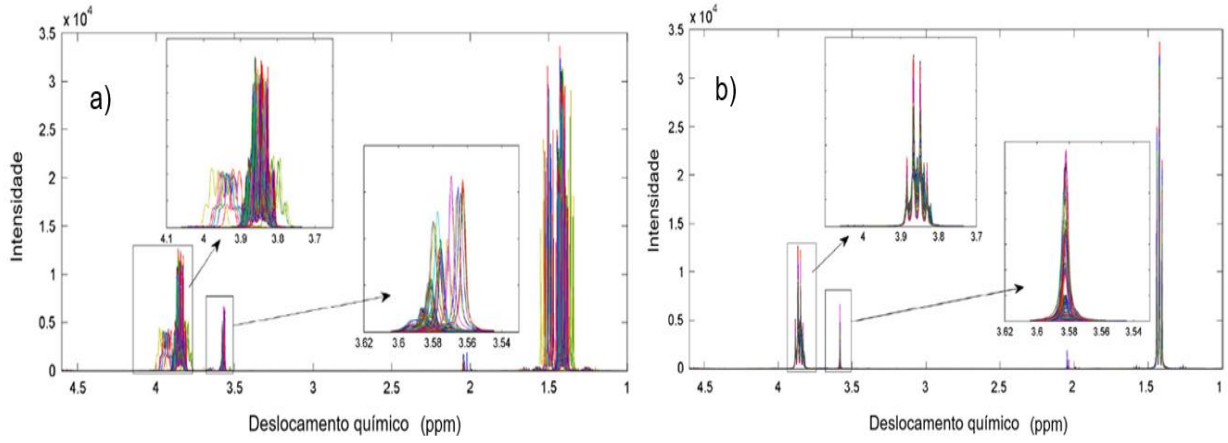
2.3.1.2 Ressonância magnética de prótons combinada com modelos estatísticos para detecção de metanol em EHC

Técnicas espectroscópicas combinadas com ferramentas quimiométricas também são conhecidas na literatura e têm se mostrado adequadas para avaliar a qualidade dos combustíveis (VELLO *et al*., 2017).

Neto *et al*. (2014) utilizou ressonância magnética nuclear de prótons combinada com análise discriminante linear (ADL) e análise de componentes principais (ACP) para avaliar a presença de metanol em etanol hidratado combustível. Os autores utilizaram dez amostras de EHC e 170 amostras de EHC com proporções de 0,0 a 8,0% de metanol, compradas em diferentes postos de combustíveis do Espirito Santo. Espectros de RMN ^{1}H foram feitos nas 180 amostras que tiveram três regiões espectrais separadas, grupo metil do etanol na região 1, grupo metil do metanol na região 2 e grupo metileno do etanol na região 3. Depois os espectros medidos foram alinhados com a utilização de um espectro médio obtido com o software icoshift.

Na Figura 7 é possível observar os espectros das 180 medições realizadas com o equipamento de RMN nas amostras EHC adulteradas e não adulteradas, as três regiões que contém os grupos específicos para análise estatística e o alinhamento dos espectros utilizando o software icoshift.

Figura 7 - a) Contém os 180 espectros de RMN sem alinhamento das três regiões. Região 1 (1,20 – 1,60 ppm), região 2 (3,54 – 3,61 ppm) e região 3 (3,70 – 4,00 ppm) e b) os 180 espectros de RMN alinhados com o software icoshift das três regiões anteriores.



Fonte: Adaptado de Neto et al. (2014).

Os grupos das três regiões da Figura 7 que contêm grupos específicos do etanol combustível e do adulterante, o metanol, foram analisados estatisticamente por um modelo ACP-AD. As amostras foram divididas em duas partes 126 (64 adulteradas e 62 não adulteradas) para serem aplicadas ao acoplamento dos modelos ACP-AD e as outras 54 (26 adulteradas e 28 não adulteradas) foram aplicadas em outros modelos para avaliar a eficácia do modelo ACP-AD na detecção das adulterações. Na validação estatística do método ACP-AD foram utilizados parâmetros de sensibilidade, especificidade, precisão e prevalência. O parâmetro de sensibilidade avaliou a eficácia das amostras adulteradas, diminuindo o risco de errar na identificação de adulteração principalmente por conter poucos resultados falsos positivos. A especificidade foi aplicada para detectar corretamente uma amostra sem adulteração, sendo um teste que necessita do parâmetro sensibilidade para confirmar seus resultados. A acurácia mediu a proporção de todos os resultados corretos dos modelos em relação a todas as amostras testadas e o parâmetro de prevalência mediu a probabilidade de uma amostra ser realmente adulterada. A prevalência é um parâmetro muito importante para validar modelos reais. (NETO *et. al*, 2014).

Os resultados obtidos com o acoplamento RMN ^{1}H e o modelo ACP-AD mostraram ser capazes de detectar metanol em níveis de 1% v/v, que era o limite máximo estabelecido pela ANP. Hoje os limites máximos de metanol estabelecidos pela ANP são 0,5 % v/v ficando abaixo do limite de detecção do modelo proposto por Neto *et. al* (2014).

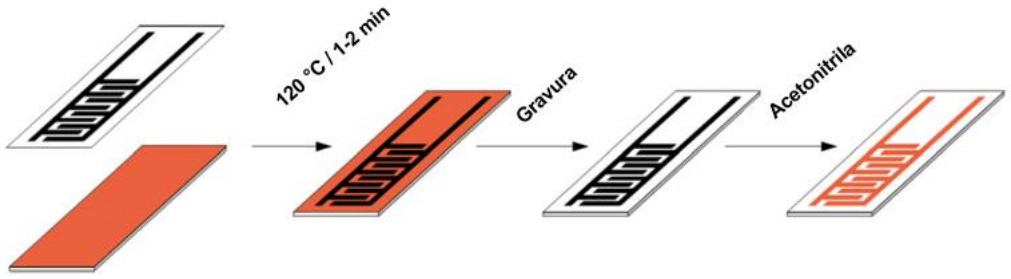
2.3.1.3 Dispositivo utilizando eletrodos de cobre e configurações quimiométricas para detectar excesso de água em etanol hidratado combustível

Bueno e Paixão (2011) desenvolveram um dispositivo utilizando um método analítico de baixo custo, que associado a medidas de capacitância pode ser usado em campo ou acoplado nos tanques de combustíveis automotivos para detecção qualitativa e quantitativa de água em uma faixa específica no etanol combustível. O dispositivo realiza as medições na variação da mistura etanol/água através de um sensor interdigitado de cobre em forma de fita. O sensor construído foi protegido de

ataques químicos, baseando-se no uso de máscaras toner para proteção dos eletrodos de cobre.

O layout do sensor foi projetado e impresso em um papel encerado com uma impressora a laser. Em seguida o layout foi utilizado para fixar um par de eletrodos que foi prensado em um substrato de cobre utilizando uma prensa térmica. Após o processo de gravura o cobre que não estava protegido com a máscara toner foi retirado com uma solução de cloreto férrico (46% m/v). Por fim, para finalizar o processo de fabricação do sensor, a máscara toner que protegia o eletrodo foi removida usando acetonitrila em cotonetes, como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Processo de fabricação do sensor de cobre utilizando proteção baseada no uso de máscara toner para evitar ataques químicos.



Fonte: Adaptado de (BUENO; PAIXÃO, 2011).

Os resultados dos testes desse dispositivo puderam diferenciar amostras de etanol combustível com diferentes teores de água. Além disso, puderam quantificar teores de água na faixa de 10 a 25% em amostras de outros biocombustíveis.

2.3.1.4 Sensor para determinação de analitos em fase liquida, preferencialmente álcool e/ou água

Gobbi, Bufon, Piazzetta, Zambrozi e Murer (2021) construíram um dispositivo eletrônico que utiliza medidas de impedância para identificar quantidades de água em soluções alcoólicas ou álcool em soluções aquosas. O sensor utilizou técnicas de microfabricação, deposição de filmes finos e encapsulamento de uma ou mais

nanocamadas de óxidos isolantes para proteção dos circuitos. A Tabela 1 mostra o resultado para análises realizadas em bombas de combustíveis.

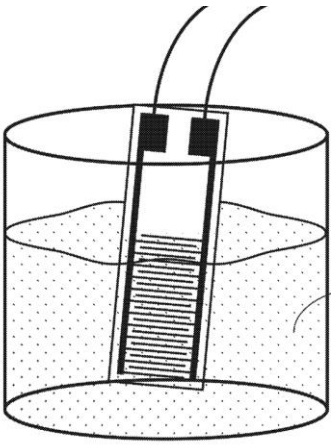
Tabela 1 - Concentração obtida pelo sensor (G) comparado com os resultados de concentração feitos por outros métodos analíticos (G_s).

Amostra	Analito	ΔV_s (mV)	G (%)	G_s (%)
1	Bomba posto 1	37,9 ± 0,2	94,1 ± 0,3	92,6 a 93,8
2	Bomba posto 2	37,4 ± 0,2	93,6 ± 0,3	92,6 a 93,8
3	Bomba posto 3	38,2 ± 0,2	94,7 ± 0,3	92,6 a 93,8
4	Bomba posto 4	37,7 ± 0,2	93,9 ± 0,3	92,6 a 93,8

Fonte: Adaptado de (GOBBI; BUFON; PIAZZETTA; ZAMBROZI; MURER, 2021).

A Figura 9 mostra como é feita a análise com o sensor. A parte interdigitada do circuito é mergulhada na amostra líquida contendo o analito de interesse.

Figura 9 - Sensor interdigitado de cobre sendo empregado para identificar adulteração de etanol combustível.



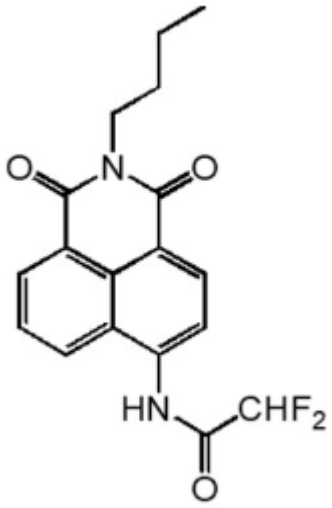
Fonte: Adaptado de (GOBBI; BUFON; PIAZZETTA; ZAMBROZI; MURER, 2021).

2.3.1.5 Uso de fita fluorescente para detecção de água em solventes orgânicos

A Yoon, Oh, Kim e Lee (2019) utilizaram acetamidas fluoradas e naftalimidas para construir uma fita fluorescente capaz de identificar água em solventes orgânicos. As acetamidas funcionaram como sensores de sítios de moléculas de água, enquanto as naftalimidas funcionaram como fluoróforos baseados em transferências de cargas intramoleculares. Segundo os pesquisadores, as acetamidas fluoradas têm o poder de modular a acidez e a lipofilicidade das sondas fluorescentes em meio aquoso, aumentando as transferências de cargas intramoleculares da naftalimida, agindo também como otimizadores da solubilidade da sonda fluorescente em água.

Na Figura 10 é mostrado um dos compostos utilizados como sonda fluorescente em etanol.

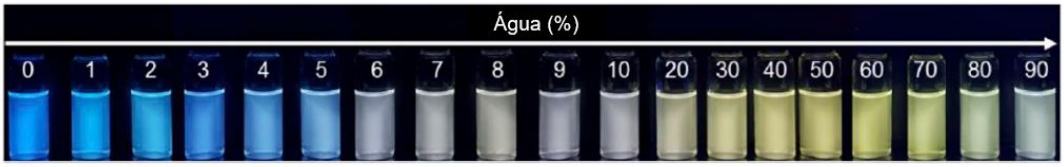
Figura 10 – Composto formado por acetamidas e naftalimidas usado como sonda fluorescente no etanol.



Fonte: Adaptado de (A YOON; OH; KIM; LEE, 2019).

A fita produzida com a substância da Figura 10 foi reutilizada por 20 vezes e apresentou diferentes colorações para faixas de água que variaram de 0 – 90% como mostra a Figura 11. Para as amostras da Figura 11 a concentração da substância fluorescente foi de 5 $\mu mol \cdot L^{-1}$.

Figura 11 - Mostra diferentes frações de água no etanol. Frações de 0 – 5% azul, 6 –10% cinza, 20 – 70% amarelo e de 80 – 90% amarelo esverdeado.

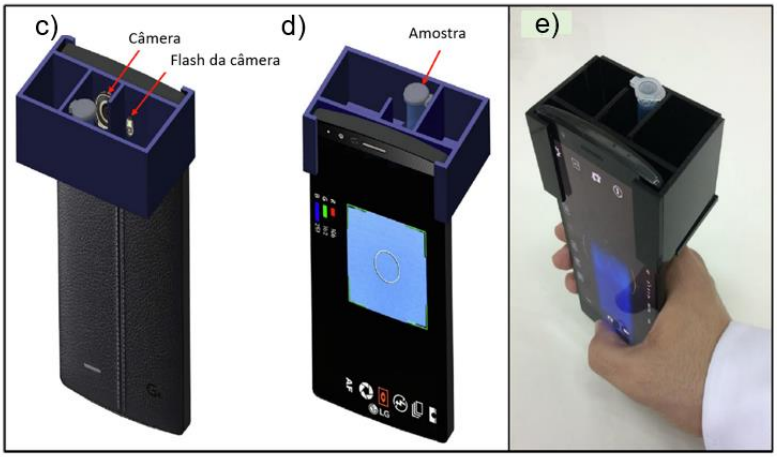


Fonte: Adaptado de (A YOON; OH; KIM; LEE, 2019).

2.3.1.6 Sensor colorimétrico portátil baseado em smartphone para rápida determinação do teor de água em etanol

Shahvar, Shamsaei e Saraji (2020) utilizaram um smartphone como um sensor colorimétrico para determinar teor de água em etanol. O método colorimétrico é baseado na formação de complexos de cobalto II. Quando o cloreto de cobalto II ($CoCl_2$) foi adicionado ao etanol houve a formação de um complexo $[Co(ETOH)_2Cl_2]$ de coloração azul. Porém, quando foi adicionado água a solução de $CoCl_2$ os pesquisadores observaram a coloração rosa, devido a formação do complexo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Com isso foi possível observar a mudança da cor azul para rosa à medida que a água foi adicionada à solução de etanol. O dispositivo é mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Ilustração esquemática (c e d) e fotografia (e) do sensor colorimétrico baseado em smartphone.



Fonte: Adaptado de (SHAHVAR; SHAMSAEI; SARAJI, 2020).

2.4 O USO DE MARCADORES EM COMBUSTÍVEIS PARA EVITAR EVASÃO FISCAL, FRAUDE, ADULTERAÇÃO E MONITORAR A QUALIDADE

Em alguns países é comum o uso de marcadores para diferenciar tributos e taxas, assim como a finalidade de uso desse combustível. Setores importantes como o de pesca, setor elétrico, mineração e agricultura têm subsídios importantes e necessitam de uma diferenciação nas taxas para melhor monitoramento da qualidade do produto. No Brasil, a resolução ANP (2015) permite a adição de corante no etanol anidro combustível que é adicionado à gasolina tipo A para formulação da gasolina tipo C, conhecida como gasolina comum. Dessa forma o uso de marcadores nos combustíveis tem como principal finalidade ajudar as agências reguladoras a garantirem o controle de qualidade dos combustíveis para os consumidores. Isso evita a sonegação de impostos, venda de combustíveis fora das especificações e danos aos motores de veículos automotivos. (TRINDADE; STRADIOTTO; ZANONI, 2011; COMIN; ZANONI; STRADIOTTO; TRINDADE, 2016).

2.4.1 Marcadores visíveis e invisíveis

Segundo Trindade, Stradiotto e Zanoni (2011), os marcadores são conhecidos por serem substâncias coloridas, moléculas orgânicas que possuem extensas ressonâncias de aromáticos e grupos de substituintes que não se ionizam em solventes apolares. Logo fica claro que os corantes são denominados de marcadores visíveis e permitem distinguir visualmente dois combustíveis diferentes, seu uso e as taxas atribuídas. São compostos orgânicos sintéticos que seguem as normas estabelecidas e são catalogados de acordo com suas atribuições, características e aplicações, atendendo a um padrão terminológico solvente + cor + número. Podendo citar como exemplos do uso da terminologia, os corantes Solvente Azul 14 e o Solvente Vermelho 24.

Diferente dos marcadores visíveis, os marcadores invisíveis estão presentes nos combustíveis em baixíssimas concentrações e são substâncias características de

cada distribuidora. Nesse caso, os marcadores possuem registros de propriedade intelectual para proteção de fórmulas e informações técnicas. A agência reguladora do Brasil, ANP, obriga a adição de marcadores invisíveis em alguns dos seus solventes e derivados de petróleo. Esse tipo de marcador não deve ultrapassar a concentração de 1 ppm (ANP, 2011).

2.5 A COMPOSIÇÃO QUÍMICA E UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DA CANA DE AÇÚCAR

Os resíduos da cana de açúcar são fibrosos e heterogêneos, e têm em sua composição 54 – 62% de folhas secas, parte superior e folhas verdes cerca de 31 – 46%. Ponteiros, caules e raízes compõem uma pequena parte restante dos resíduos. Em sua composição química estão presentes a celulose, hemicelulose, lignina, cinzas, extrativos, macro e micronutrientes. Na literatura é possível encontrar as faixas dos principais componentes lignocelulósicos. Por exemplo, a celulose é encontrada na faixa entre 29 e 44,3%, hemicelulose entre 27 e 31,1%, lignina entre 19 e 34,4%, cinzas entre 2,4 e 7,9 e extrativos entre 7 e 21%. Na composição dos macros e micronutrientes estão presentes nitrogênio (3 e 9,1 $g \cdot Kg^{-1}$), fósforo (1 e 1,4 $g \cdot Kg^{-1}$), potássio (1,8 e 16,2 $g \cdot Kg^{-1}$), cálcio (2,1 e 4,8 $g \cdot Kg^{-1}$), magnésio (1,0 e 1,7 $g \cdot Kg^{-1}$) e enxofre (0,6 e 2,4 $g \cdot Kg^{-1}$) encontrados na palha da cana. As diferentes faixas de componentes lignocelulósicos e dos outros componentes variam com a região de cultivo, variedade da cana e ciclo da cultura (ALMEIDA; COLOMBO, 2021).

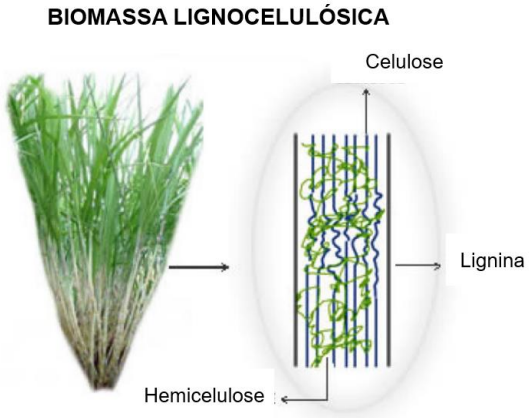
2.5.1 Características da celulose, hemicelulose e lignina

A celulose é um polímero macromolecular hidrofóbico, com estruturas cristalinas e amorfas, que possui unidades de glicose ligados a ligações β-1,4-glicosídicas, sendo extremamente resistente à degradação química e biológica. A hemicelulose é composta por vários polímeros, pentoses, hexoses e/ou ácidos

urânicos. Ao contrário da celulose, é solúvel em água e tem boa dissolução em soluções alcalinas. Já a lignina é altamente ramificada e é uma estrutura presente nas paredes celulares das plantas. Com isso, fornece à planta suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra a degradação microbiana e o estresse oxidativo. Consiste principalmente em éter ligado a unidades de fenilpropano que adicionam elasticidade às matrizes de celulose e hemicelulose (AITA; KIM, 2010; RAJAMANI; SANTHOSH; RAGHUNATH; JADHAV, 2021).

Segundo Zanatta *et al*. (2016) e Morais, Maia, Guandique e Rosa, (2017) esses componentes lignocelulósicos possuem faixas de temperatura de decomposição que foram medidas através de estudo cinético e pirólise do bagaço de cana. Para a celulose, a faixa de temperatura de decomposição foi de 300 – 350 °C com perda de massa máxima em 350 °C, para a hemicelulose a decomposição foi entre 200 – 300 °C com taxa de perda de massa máxima em 250 °C e para a lignina a faixa de decomposição foi de 190 – 500 °C com perda de massa máxima em 430 °C. Na Figura 13 é possível observar a constituição da biomassa lignocelulósica e seus componentes.

Figura 13 - Cana de açúcar e a composição estrutural da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina).



Fonte: Adaptado de Santos et al. (2012).

2.5.2 O bagaço de cana e a transformação em produtos de valor agregado

Segundo Almeida e Colombo, (2021) e Torgbo, Quan, Sukyai, (2021) o bagaço de cana é a maior proporção de resíduo após a moagem e extração do caldo. Em

média é produzido por tonelada de cana cerca de 240 – 280 kg de bagaço, que tem como principal função a geração de energia em caldeiras. No entanto, o baixo poder calorífico do bagaço, mais ou menos 15,4 MJ/kg de matéria seca, o torna um material de baixa eficiência para fornecimento de eletricidade e energia na forma de calor. Devido a este fato as pesquisas estão sendo voltadas para a transformação do bagaço em produtos de maior valor agregado (ALMEIDA; COLOMBO, 2021).

Na extração do caldo da cana para a produção de etanol ou açúcar, os subprodutos restantes, bagaço, melaço e a torta de filtro podem ser convertidos biologicamente em produtos de grande valor comercial (TORGBO; QUAN; SUKYAI, 2021). Um exemplo da utilização do bagaço de cana como um produto de valor agregado é a extração da celulose para a produção de lenços de papel, papel higiênico e toalhas (RAJAMANI; SANTHOSH; RAGHUNATH; JADHAV, 2021).

Na indústria de construção Khalil, Aslam e Ahmad (2021) adicionaram o bagaço carbonizado na faixa temperatura de (600 a 800) °C ao concreto. A presença de alumina e sílica nas cinzas do bagaço carbonizado aumentam as propriedades pozolânicas, ou seja, facilitam a reação com o hidróxido de cálcio na presença de água em temperatura ambiente. Essa característica leva à formação de agregados, tornando o material carbonizado um potencial substituto para o cimento no concreto.

Nas indústrias têxteis podemos citar o trabalho de Cueva-Orjuela, Hormaza-Anaguano e Merino-Restrepo (2017), que produziram carvão ativado para remoção do corante sintético BR46. Tendo em vista que estas são as principais causas de contaminação em águas fluviais, trazendo prejuízos à saúde humana e à fauna aquática, principalmente, pelo fato de terem características mutagênicas e carcinogêneas.

Outra aplicação para o bagaço de cana vem de sua transformação em nanomateriais fluorescentes. Esses nanomateriais, conhecidos como pontos de carbono, que atraíram interesses dos pesquisadores por terem propriedades ópticas muito parecidas com os pontos quânticos convencionais, baixíssima toxicidade, excelente biocompatibilidade e desempenho estável em soluções aquosas com fotoluminescência em comprimentos de onda visíveis (TUERHONG; XU; YIN, 2017; YAN et al. 2018; GUO *et al*., 2021). Suas principais aplicações são como sensores, carreadores de drogas e transferência de genes e imagens biológicas tanto *in vitro* quanto *in vivo* (TUERHONG; XU; YIN, 2017).

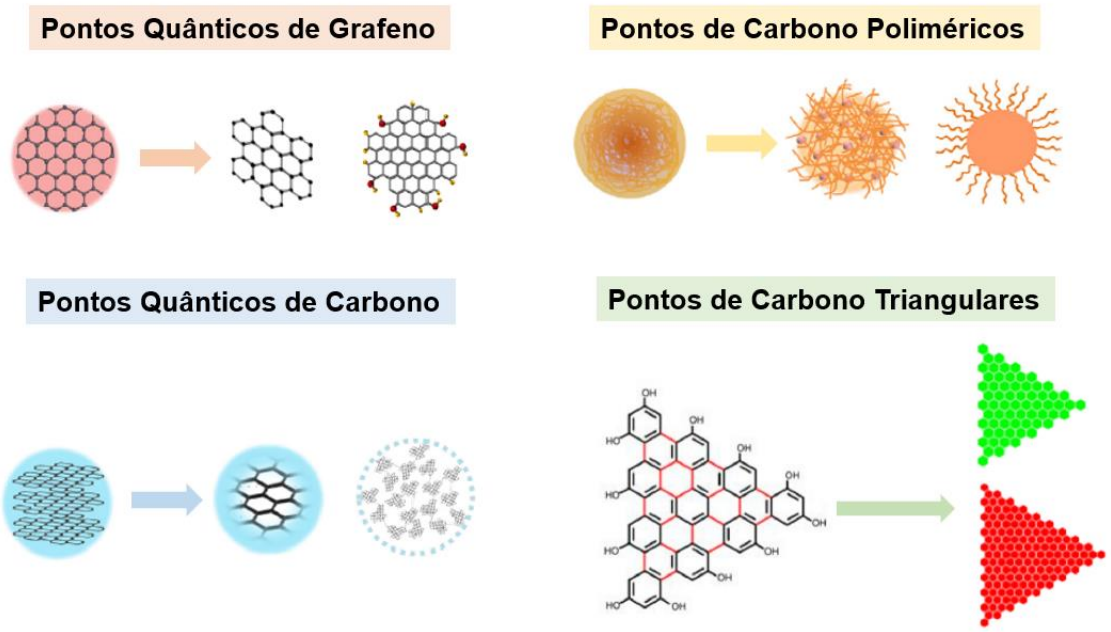
2.6 PONTOS DE CARBONO

Os pontos de carbono pertencem a uma nova classe de materiais e vêm se destacando devido a sua ampla aplicabilidade. Esses nanomateriais foram descobertos acidentalmente em 2004, quando Xu e colaboradores purificavam nanotubos de carbono de paredes simples. Nesse trabalho Xu e colaboradores relataram tamanhos de nanopartículas de carbono menores que 18 nm. Mais tarde, em 2006, Sun e colaboradores utilizaram o método de ablação a laser para sintetizar pela primeira vez nanopartículas de carbono estáveis, com tamanhos em torno de 5 nm e que logo foram batizadas de pontos de carbono (ANWAR; DING; XU; HU; LI; WANG; LIU; JIANG; WANG; DONG, 2019; GAYEN; PALCHOUDHURY; CHOWDHURY, 2019; WANG; YANG; LIU, 2020; GUO *et al*., 2021).

2.6.1 Estrutura e tamanho dos pontos de carbono

Pontos de carbono é um termo utilizado para identificar nanomateriais cuja constituição principal de sua estrutura seja o carbono. Na literatura é possível encontrar nomenclaturas bem específicas para cada tipo de nanopartícula. Existem pontos de carbono poliméricos (PCP), pontos de carbono (PQC) e pontos quânticos de grafeno (PQG). Todos eles possuem tamanho semelhantes, ou seja, são partículas menores que 10 nm. Quanto à forma, os pontos de carbono geralmente são esféricos ou quase esféricos, mas é possível encontrar pontos de carbono triangulares (YUAN *et al*., 2019; GUO *et al*., 2021).

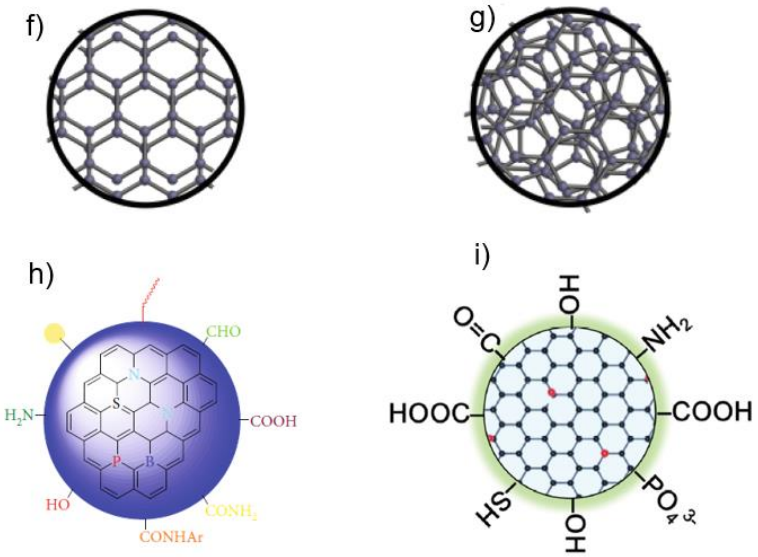
Figura 14 - Pontos de carbono esféricos e triangulares.



Fonte: Adaptado de Yuan et al. (2019) e Guo et al. (2021).

Segundo a literatura, os pontos de carbono possuem estruturas que vão de um núcleo grafítico, amorfo ou cristalino, formados unicamente de carbono com hibridação sp^3 ou uma mistura de carbonos com hibridação sp^2 e sp^3. Além disso, podem existir no núcleo carbonilas e grupos contendo nitrogênio. Na superfície, os pontos de carbono são constituídos de grupos funcionais contendo oxigênio, hidrogênio, enxofre, nitrogênio, fósforo e até polímeros (LIM; SHEN; GAO, 2015; LIU; HUANG; CAO; MAO; LIU; KANG, 2020; MINTZ et al., 2021). A Figura 15 mostra exemplos de núcleos cristalinos, amorfos e dopados com heteroátomos.

Figura 15 - A figura f) representa a estrutura de um núcleo grafítico, g) representa a estrutura de um núcleo amorfo, h) ilustra os heteroátomos presentes no núcleo e i) mostra os grupos que constituem a superfície dos pontos de carbono.



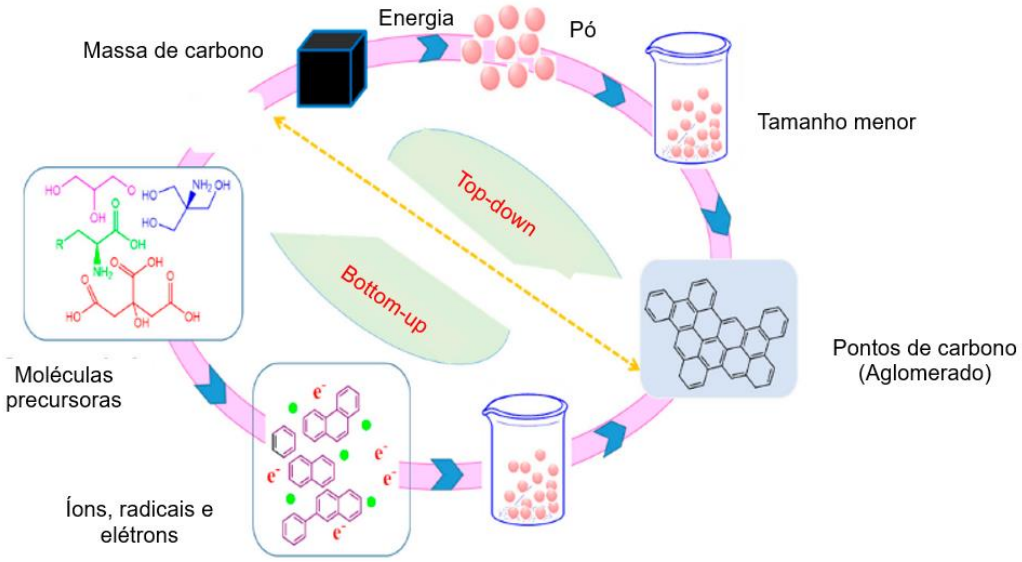
Fonte: Adaptado de Lim; Shen; Gao (2015), Liu; Huang; Sciortino; Cannizzo; Messina, (2018) e Cao; Mao; Liu; Kang (2020).

2.6.2 Abordagem *top-down* e *bottom-up* nos pontos de carbono

Existem dois tipos de abordagens para sínteses de nanopartículas. Uma acontece de cima para baixo e outra de baixo para cima, ou seja, top-down e bottom-up. Apesar da escolha de um ou outro método, sínteses de pontos de carbono podem utilizar as duas abordagens nas várias etapas de preparação das nanopartículas. A abordagem top-down consiste em pegar fontes macroscópicas de carbono, no caso dos pontos de carbono, e transformá-la em nanomateriais. Como exemplo de fontes de carbono podemos citar os nanotubos de carbono, grafite, grafeno, nanodiamantes e carvão ativado. Na abordagem bottom-up os precursores são moléculas que possuem carbono como seu elemento majoritário. Ácido cítrico, glicose e resina são alguns exemplos de moléculas que podem ser usadas como fonte de carbono na abordagem bottom-up (MACHADO; VIEIRA; FERRARI; SCHIAVON, 2015; XU et al., 2016; ZHANG et al., 2017). A Figura 16 ilustra a abordagem top-down e bottom-up. Na abordagem top-down a massa de carbono é quebrada até a formação dos pontos de carbono. Na abordagem bottom-up moléculas menores são quebradas, formando

íons e radicais que depois sofrem automontagem se transformando em pontos de carbono.

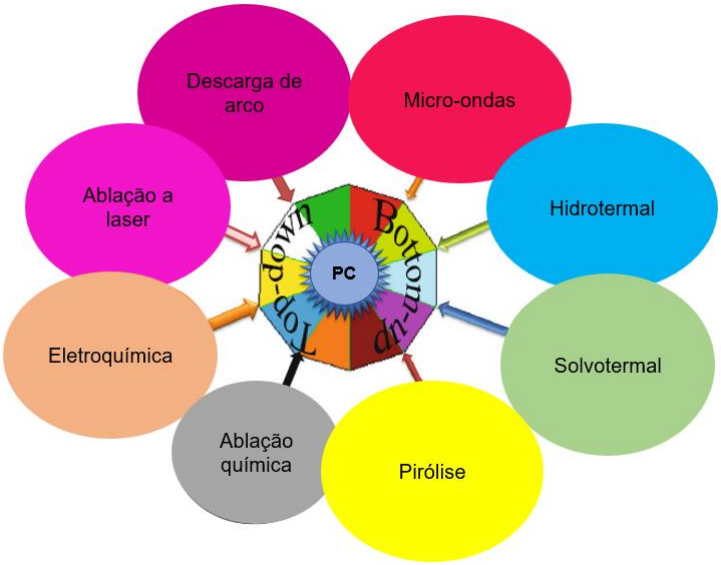
Figura 16 – Esquema representativo das abordagens top-down e botton-up.



Fonte: (EL-SHABASY et al. 2021).

Existem várias técnicas empregadas na abordagem top-down e bottom-up. Na abordagem top-down podem ser empregadas as técnicas de descarga de arco, ablação a laser, ablação química e eletroquímica. Já na abordagem bottom-up podem ser utilizadas síntese hidrotermal e solvotermal, pirólise, micro-ondas e ultrassom (MACHADO; VIEIRA; FERRARI; SCHIAVON, 2015; XU et al., 2016; ZHANG et al., 2017; GAYEN; PALCHOUDHURY; CHOWDHURY, 2019). A Figura 17 mostra algumas técnicas empregadas na abordagem top-down e bottom-up para síntese de pontos de carbono (PC).

Figura 17 – Esquema das técnicas empregadas nas abordagens *top-down e bottom-up.*



Fonte: Adaptado de Gayen; Palchoudhury; Chowdhury (2019).

2.6.3 Propriedades ópticas dos pontos de carbono

Apesar dos pesquisadores ainda estarem estudando as propriedades ópticas dos pontos de carbono, já se sabe que dependem de alguns fatores como as técnicas utilizadas na síntese, precursores ou materiais de partidas escolhidos, tratamentos pós-sínteses, tempo e temperatura da síntese, funcionalização ou passivação da superfície e dopagem com heteroátomos. Todos esses fatores são responsáveis por afetarem o rendimento quântico da emissão e suas características, por exemplo, fazendo com que pontos de carbono tenham propriedades de emissão independente do comprimento de onda de excitação (CARBONARO *et al*. 2019).

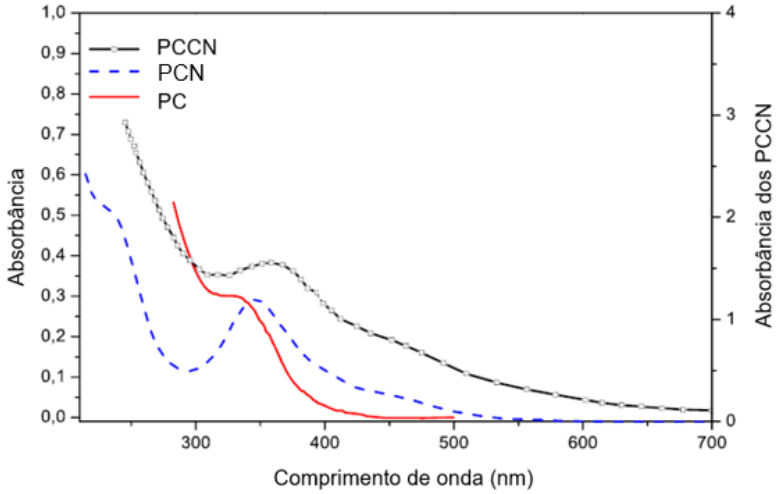
2.6.3.1 Absorção nos pontos de carbono

No geral os pontos de carbono apresentam absorção na faixa de 200 - 300 nm que estão relacionados com as transições $\pi - \pi^*$ das ligações C=C de aromáticos no núcleo. Já as faixas de 300 – 400 nm estão relacionados a transições n $- \pi^*$ das

ligações CO ou CN (CARBONARO et al., 2018; MINTZ et al., 2021). No entanto, essas faixas podem se deslocar, já que fatores como síntese, tempo, temperatura, superfície de funcionalização e heteroátomos podem influenciar nas propriedades da absorção (CARBONARO *et al*., 2019).

A Figura 18 mostra os espectros de absorção dos pontos de carbono obtidos por Carbonaro e colaboradores (2018), utilizando como materiais de partida ácido cítrico e ureia. Os pontos de carbonos nus (PC) ou sem dopagem de nitrogênio, como chama o autor no trabalho, foram obtidos só com a utilização de ácido cítrico. Os pontos de carbono dopados com nitrogênio foram obtidos da mistura de ácido cítrico e ureia e foram realizados espectros de absorção das amostras centrifugadas (PCCN) e das amostras sem centrifugação (PCN).

Figura 18 - Gráfico de absorção dos pontos de carbono dopados com nitrogênio (PCCN e PCN) e não dopados (PC).



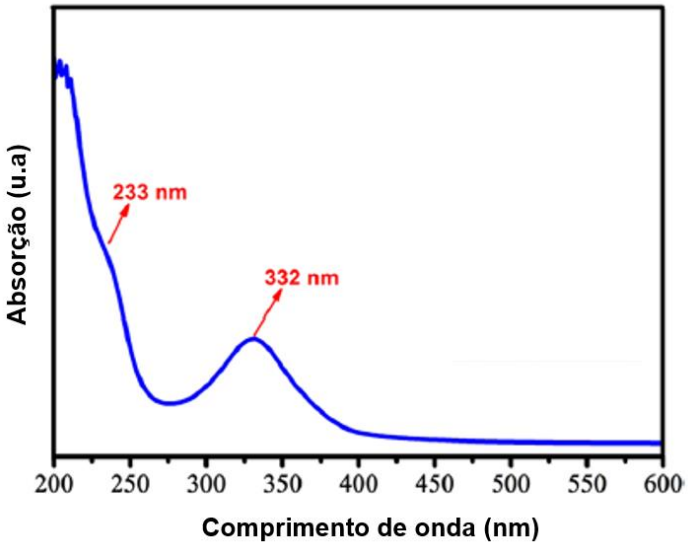
Fonte: Carbonaro et al. (2018).

O comprimento de onda de absorção obtido pelo autor na faixa de 340 – 450 nm pode estar relacionada à distribuição de tamanho e aos defeitos na superfície. Já a maior absorbância em 350 nm está relacionada com a formação de agregados devido a polidispersão de tamanho dos pontos de carbono centrifugados e dopados com nitrogênio (CARBONARO et al., 2018).

Pandiyan et al. (2020) sintetizaram pontos de carbono por rota hidrotermal a partir de bagaço de cana recolhido nas indústrias. Nesse trabalho os autores desidrataram o bagaço de cana por 3 dias ao sol e depois carbonizaram a 70 °C. O

material carbonizado foi misturado a uma solução aquosa de ácido cítrico e amônia e adicionado a uma autoclave de aço ou reator que foi levado para um forno a uma temperatura de 200°C por 6 horas. Como resultado, os autores obtiveram as bandas de absorção dos pontos de carbono em 233 nm relacionados com as transições $\pi - \pi^*$ das ligações CC de aromáticos e em 332 nm relacionados a transições $n - \pi^*$ das ligações CO ou C−OH. A Figura 19 mostra os pontos de carbono sintetizados a partir do bagaço de cana e solução aquosa de ácido cítrico e amônia por rota hidrotermal.

Figura 19 – Espectros de absorção dos pontos de carbono de bagaço de cana por rota hidrotermal.



Fonte: Pandiyan et. al (2020).

Mesmo com uma variação muito pequena na localização das bandas características de transições eletrônicas do núcleo e da superfície, foi possível observar que independentemente do precursor, temperatura e método de síntese, existem pouquíssimas diferenças nas faixas de absorção dos pontos de carbono.

2.6.3.2 Origens da fotoluminescência nos pontos de carbono

Nos pontos de carbono a origem do mecanismo de fotoluminescência ainda não é muito clara. Mas segundo a literatura esse entendimento está relacionado ao

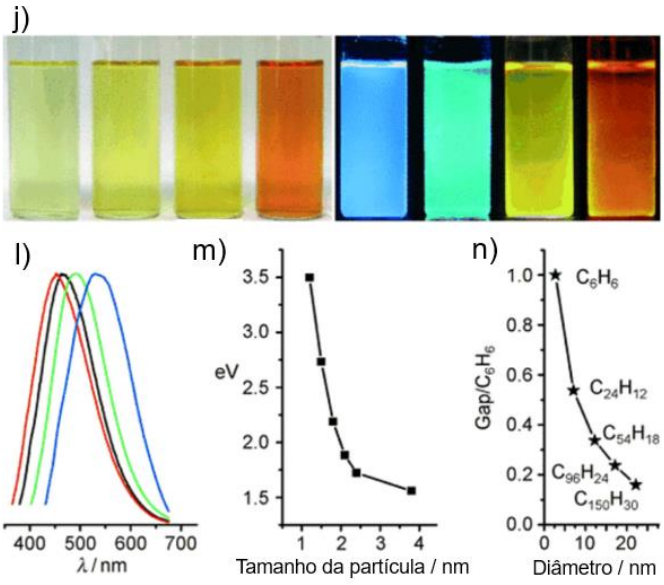
efeito de confinamento quântico, estados de superfície e recombinação do par elétron-buraco (TUERHONG; XU; YIN, 2017; CHOI; CHOI; KWON; KIM, 2018).

2.6.3.3 Efeito de confinamento quântico em pontos de carbono

O efeito de confinamento quântico é observado em partículas em nano escala com tamanhos menores que 10 nm. Nessas dimensões as propriedades ópticas e eletrônicas diferem das propriedades do material em escala macroscópica.

Li et al. (2010) sintetizou pontos de carbono pelo método eletroquímico e separados por cromatografia. Nesse trabalho os pesquisadores obtiveram pontos de carbono com emissões dependentes do tamanho, ou seja, as nanopartículas de 1,2 nm tiveram emissão no ultravioleta, as de 1,5 – 3,0 nm tiveram emissão no visível e as de 3,8 nm emissão no infravermelho próximo. Na Figura 20 é mostrada a fluorescência dos pontos de carbono na radiação ultravioleta, os espectros de emissão variando do ultravioleta ao infravermelho próximo, as variações de energia com as propriedades fotoluminescentes e a diminuição da variação da energia de band gap com o aumento do tamanho, mostrando o efeito de confinamento quântico.

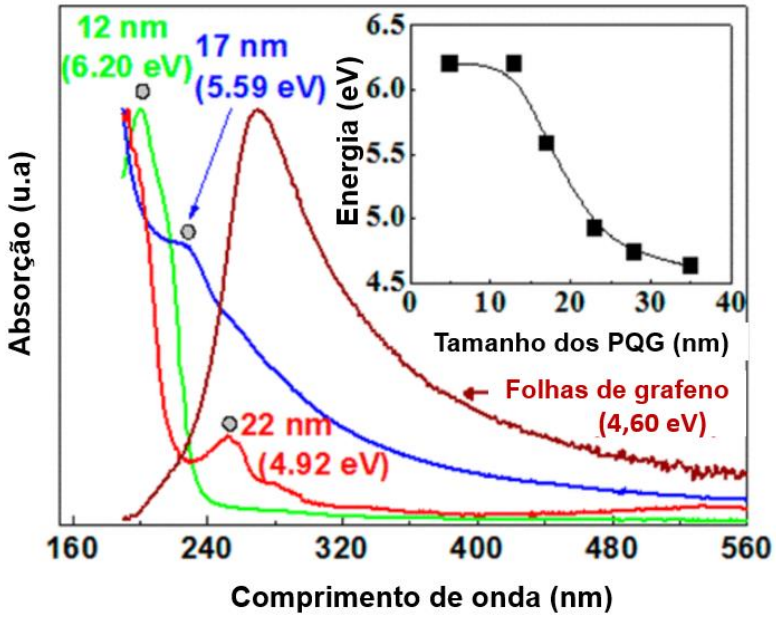
Figura 20 - j) Luz natural (esquerda) e radiação ultravioleta (direita), l) espectro de emissão, m) relação entre o tamanho e as propriedades de fotoluminescência e n) dependência da variação de energia do band gap HOMO-LUMO no tamanho dos fragmentos de grafite.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2010).

Kim et al. (2012) observaram o efeito de confinamento em pontos de grafeno que foram sintetizados por rota hidrotermal pela desoxidação térmica de folhas de óxido de grafeno. A Figura 21 mostra espectros de absorção dos pontos quânticos de grafeno (PQG) de tamanhos diferentes dispersos em água deionizada e a absorção de uma folha de grafeno. Nessa figura é possível observar que pontos de grafeno menores (12 e 17 nm), ou seja, com energias mais altas se encontram a esquerda da absorção da folha de grafeno. À medida que os pontos de grafeno aumentaram de tamanho (22 nm) foi observado uma diminuição da energia, deslocando os comprimentos de onda em direção ao vermelho. Este é o comportamento característico do confinamento quântico, conforme mostra o gráfico da energia em função do tamanho dos PQG no canto superior direito da Figura 21.

Figura 21 - Efeito de confinamento quântico relacionado com o tamanho dos pontos de grafeno.



Fonte: adaptado de Kim et al. (2012).

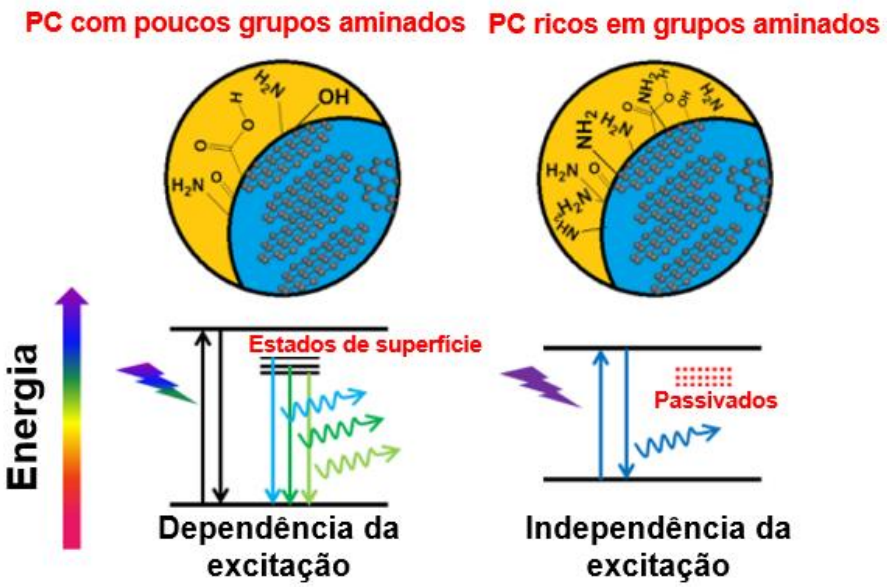
2.6.3.4 Estados de superfície nos pontos de carbono

Além do efeito de confinamento quântico, os grupos presentes na superfície dos pontos de carbono podem ser utilizados para ajustar as propriedades de fotoluminescência. Existem vários trabalhos mostrando que a passivação de pontos

de carbono com materiais aminados ajuda a aumentar o rendimento quântico de fluorescência das nanopartículas. Além disso, os pesquisadores também mostram em publicações que o controle da superfície de oxidação também influencia no aumento de fluorescência dos pontos de carbono (TUERHONG; XU; YIN, 2017; CHOI; CHOI; KWON; KIM, 2018).

Li et al. (2018) sintetizaram por rota hidrotermal pontos de carbono com núcleo híbrido, parte cristalino e parte amorfo, para observar o efeito dos grupos funcionais aminados nas propriedades de luminescência. Segundo Li e colaboradores já é conhecido na literatura a influência de armadilhas de superfície nas transições radiativas de pontos de carbono. Essas armadilhas apresentam estados de aprisionamento com diferentes níveis de energia, fazendo com que os pontos de carbono emitam tenham dependência do comprimento de onda de excitação (BAO et al. 2011; SHANG et al. 2012; LI et al. 2018). Um exemplo de grupos que podem agir como armadilhas na superfície, segundo Li et al. (2018), são os grupos C−O, C=O e O=C−O. A Figura 22 ilustra a dependência da emissão com o comprimento de onda de excitação devidos aos diferentes estados de superfície presentes nos pontos de carbono contendo poucos grupos aminados. E a independência da emissão em relação ao comprimento de onda de excitação quando a superfície é rica em grupos aminados.

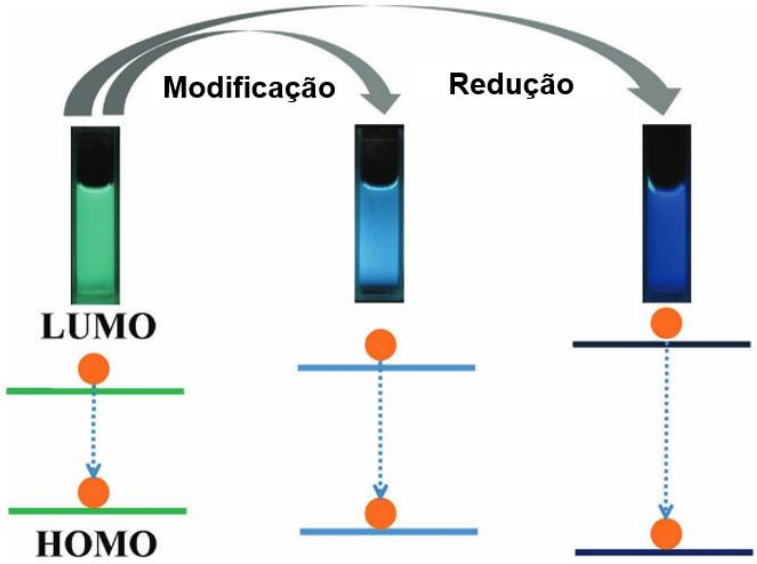
Figura 22 - Dependência e independência do comprimento de onda de excitação de pontos de carbono passivados por grupos aminados.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2014).

Através da combinação de síntese solvotermal com separação por cromatografia em coluna, Zhu et al. (2012) observaram uma mudança na cor da fluorescência em pontos quânticos de grafeno. Essas mudanças foram causadas pelo controle dos estados de superfície utilizando borohidreto de sódio. Os pontos de grafeno que foram modificados com alquilaminas fluoreceram no azul claro. Já os pontos quânticos de grafeno reduzidos com borohidreto de sódio fluoresceram no azul escuro. E os não modificados que apresentam carboxilas e grupos epóxi em sua superfície fluoresceram no verde. Os autores ainda concluíram que as fluorescências no azul dos pontos quânticos de grafeno estão relacionadas ao efeito quântico ou recombinação de pares elétrons-buracos. Por outro lado, a fluorescência verde está relacionada com os defeitos de superfície, como mostra a Figura 23.

Figura 23 - Pontos quânticos de grafeno não modificados (verde), modificados com alquilaminas (azul claro) e reduzidos com borohidreto (azul escuro).



Fonte: Adaptado de Zhu et al., (2012).

2.6.3.5 Modelos propostos para elucidar os mecanismos de emissão nos pontos de carbono

O efeito quântico e os estados de superfície separadamente não conseguem explicar algumas propriedades fluorescentes dos pontos de carbono. Dependendo da

síntese, precursor de partida, pH, entre outros fatores, ora podem predominar os efeitos de confinamento quântico ou os efeitos de estado de superfície, como vimos nas seções anteriores (2.6.3.2.1 e 2.6.3.2.2). Isso tem levado pesquisadores a olharem com mais atenção a contribuição conjunta dos dois efeitos nas propriedades fluorescentes dos pontos de carbono. (SCIORTINO; CANNIZZO; MESSINA, 2018).

Uma possível evidência experimental que o efeito de confinamento quântico e os estados de superfície podem atuar juntos aparece na pesquisa de Wen et al. (2013). Ele e colaboradores utilizaram a técnica de espectroscopia ultrarrápida para estudar a origem da fluorescência em pontos de carbono. Essa técnica vem sendo empregada em nanotubos de carbono, óxidos de grafeno e grafeno. E segundo os autores trazem informações muito valiosas a respeito da dinâmica dos portadores de carga e o mecanismo de fluorescência.

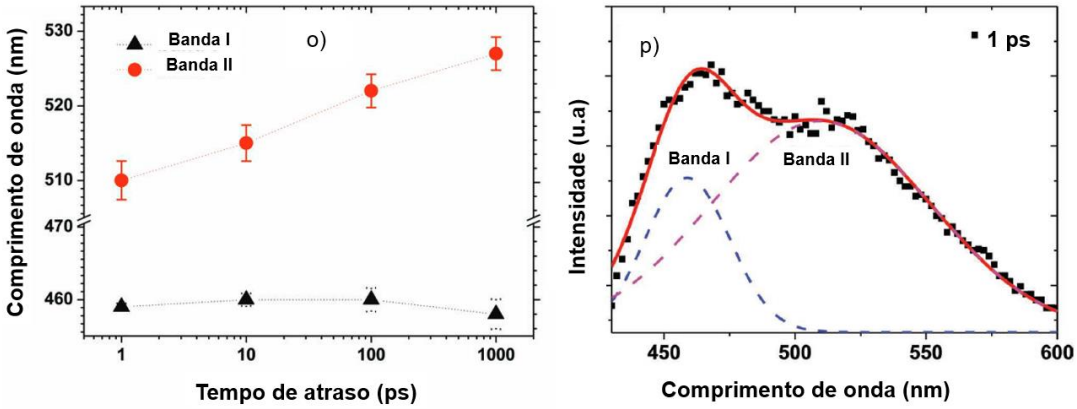
Wen e colaboradores relatam que os pontos de carbono possuem domínios sp^2 isolados e imersos em estruturas de grupos funcionais oxigenados que aumentam a complexidade da dinâmica dos portadores de carga e dos mecanismos de fluorescência. No trabalho os autores investigaram a dinâmica de portador utilizando a técnica ultrarrápida de resolução temporal. Com isso, eles puderam observar que a fluorescência dos pontos de carbono é composta por duas bandas espectrais sobrepostas. Uma está relacionada ao domínio isolado sp^2 do núcleo e a outra banda está correlacionada aos estados de superfície.

Os experimentos ultrarrápidos realizados pelos autores mostraram que os elétrons excitados podem ficar presos em estados de superfície com uma constante de tempo de 400 fs. E que a emissão dos estados de superfície possui uma largura ampla devido a quantidade de locais de captura da superfície, podendo levar os pontos de carbono a terem fluorescência dependente da excitação (WEN et al. 2013).

O gráfico abaixo mostra os resultados do comprimento de onda em relação ao tempo de atraso e o espectro de fluorescência em 1 picosegundo (ps) dos pontos de carbono. Nele é possível observar que não há deslocamento de comprimento de onda da Banda I nos tempos de 1 (ps) a 1000 (ps), comportamento característico do estado intrínseco do núcleo de carbono sp^2, segundo os autores. Já na Banda II, o comprimento de onda é deslocado de 510 nm para 527 nm no tempo de atraso de 1 ps a 1000 ps. Wen e colaboradores destacam que esse deslocamento ocorre devido aos estados de superfície presentes nos pontos de carbono e está relacionado aos diferentes grupos funcionais na superfície. Corroborando com o mesmo

comportamento visto no espectro de fluorescência em 1 ps, onde a Banda I com largura de banda de 32 nm, encontra-se mais deslocada para o azul e a Banda II com largura de banda de 84 nm mais deslocada para o vermelho, como mostra a Figura 24.

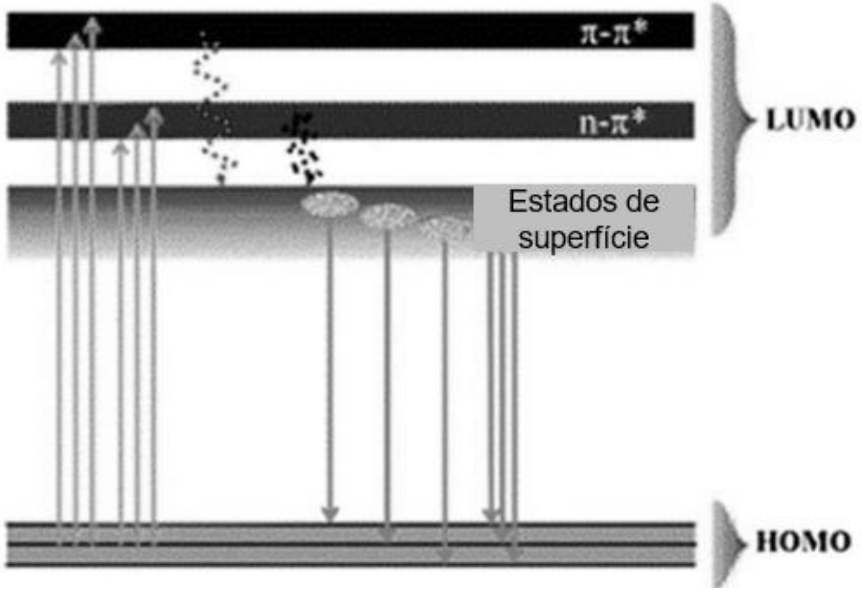
Figura 24 - o) Mostra o gráfico do comprimento de onda em relação ao tempo de atraso da Banda I e Banda II. p) Espectro de fluorescência em 1 ps mostrando as Bandas I e II sobrepostas e separadas.



Fonte: Wen et al. (2013).

No entanto, a teoria da radiação recombinada do par elétron-buraco tem sido utilizada principalmente para explicar as propriedades de luminescência, devido à contribuição de heteroátomos em núcleos de pontos de carbono. (TUERHONG; XU; YIN, 2017). A dopagem com heteroátomos no núcleo dos pontos de carbono utilizando nitrogênio, enxofre, fósforo e boro, provocam o rearranjo de radiação contribuindo para o aumento da eficiência de fluorescência (XU et al. 2016; TUERHONG; XU; YIN, 2017). Acredita-se que essas propriedades podem estar ligadas à exposição dos estados de superfície à radiação proveniente quando os elétrons excitados do núcleo retornam ao seu estado fundamental. Dessa forma, como os estados de superfície também possuem vários níveis de energias diferentes, os fótons vindos do núcleo excitam os estados de superfície resultando na possível explicação para a dependência dos pontos de carbono com o comprimento de onda de excitação (TUERHONG; XU; YIN, 2017), como mostra a Figura 25.

Figura 25 – Possível mecanismo de emissão dependente do comprimento de onda de excitação dos pontos de carbono. Mostrando os diferentes níveis de energia dos estados de superfície, representados pelas transições energéticas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, que acontecem em grupos funcionais presentes na superfície dos pontos de carbono.



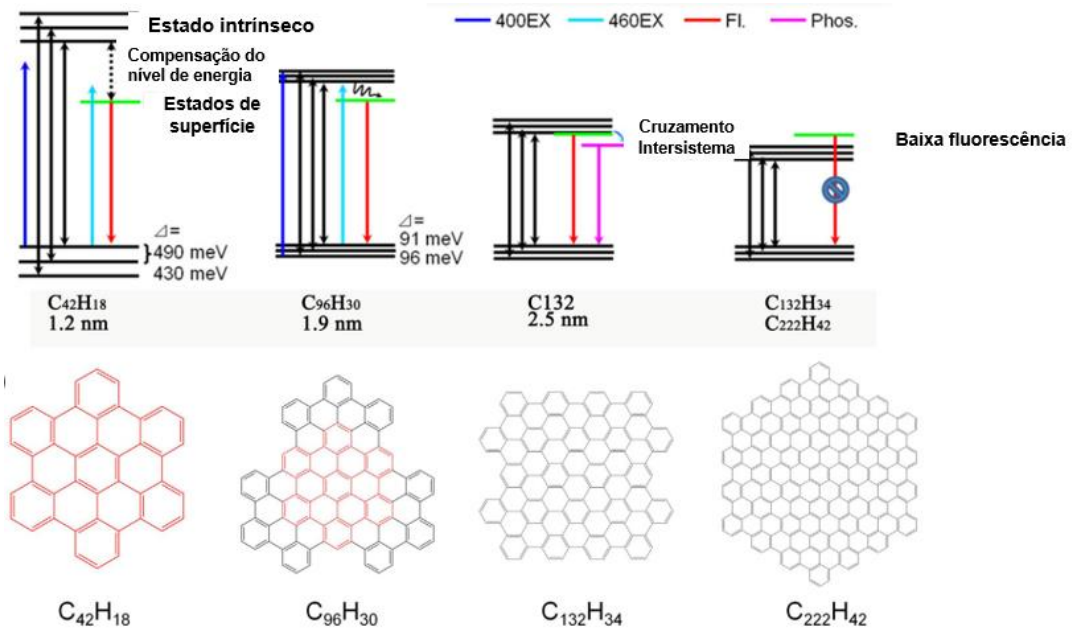
Fonte: Adaptado de (GANGULY; DAS; BANERJEE; DAS, 2019).

Wang et al. (2014) utilizaram ablação eletroquímica, carbonização de pequenas moléculas e rota solvotermal para síntese de pontos de carbono. Através de espectroscopia ultrarrápida os pesquisadores observaram que as possíveis origens das emissões verdes dos três tipos de pontos de carbono produzidos surgem de efeitos competitivos relacionados a vários centros de emissão. O modelo proposto por Wang e colaboradores sugere que a foto excitação no núcleo cria éxcitons que são transferidos para a superfície. Na superfície essas cargas são separadas por armadilhas, estados de superfície que contribuem para a diminuição da fluorescência, sendo depois recombinadas para produzir a emissão nos pontos de carbono (WANG et al. 2014; SCIORTINO; CANNIZZO; MESSINA, 2018).

ZHU et al. (2014) sintetizaram quatro tipos de pontos de grafeno ($C_{42}H_{18}$, $C_{96}H_{30}$, $C_{132}H_{34}$ e $C_{222}H_{42}$) utilizando uma rota orgânica. Nesse trabalho os autores utilizaram espectroscopia ultrarrápida para investigar fluorescência nos materiais produzidos. Ele observou que o estado intrínseco depende do tamanho do núcleo. Enquanto o deslocamento do nível de energia entre o estado intrínseco e o estado de superfície governa as propriedades ópticas nos pontos de grafeno. A Figura 26 mostra as estruturas de nível eletrônico dos pontos de grafeno de diferentes tamanhos. Como o estado intrínseco depende do tamanho, há um deslocamento do nível de energia

com os níveis de energia do estado de superfície, onde surgem as propriedades ópticas. É possível observar o cruzamento intersistema e a subsequente emissão tripla de longa duração, que é um fenômeno difícil de ser observado em pontos de carbono.

Figura 26 – Alinhamento das estruturas de nível eletrônico do núcleo com os níveis de energia dos estados de superfície de acordo com o tamanho do ponto de grafeno.



Fonte: Adaptado de Zhu et al., (2014).

3 METODOLOGIA

Neste tópico serão detalhados os materiais e os métodos utilizados para a produção dos pontos de carbono do bagaço de cana seco, sem carbonização prévia e do bagaço carbonizados nas temperaturas de 200, 325 e 450 °C.

3.1 MATERIAIS

O único reagente comercial utilizado na preparação dos PCs foi etanol absoluto. (Química Moderna). O material precursor utilizado para os pontos de carbono foi bagaço seco de cana-de-açúcar, cedido pela Companhia Alcoolquímica Nacional JB, Vitória de Santo Antão-PE. O bagaço seco e esfarelado na forma de fibras, foi armazenado temperatura ambiente (T = 22 – 25^{o}C) em recipiente de poliestireno expandido, popularmente conhecido como isopor, em local protegido do sol e umidade. A preparação dos PCs utilizou como amostra precursora (i) a amostra de bagaço seco e (ii) amostra de bagaço carbonizado previamente. A região de carbonização do bagaço foi determinada utilizando-se análise termogravimétrica.

3.2 MÉTODOS

Nesta seção serão dados detalhes da utilização dos reatores para as sínteses dos pontos de carbono, as equações utilizadas para previsão das pressões internas dos reatores e as etapas da síntese solvotermal.

3.2.1 Preparação do reator solvotermal

Observa-se através da Figura 27 que o sistema solvotermal utilizado é feito de aço inoxidável e a parte interna, recipiente branco, composto de Politetrafluoretileno PTFE. O bastão de aço inoxidável que aparece na Figura 27 é para apertar a tampa do reator após a montagem.

Figura 27 - Conjunto de peças do reator ou autoclave inoxidável para síntese hidrotermal e solvotermal.

Fonte: (BESTDEAL, 2022).

Antes de utilizar os reatores para síntese solvotermal foi realizado uma revisão da literatura para avaliação da pressão interna no reator, devido a riscos de explosão, utilizando as referências de Dillon e Penoncello (2004). Neste sentido foi necessário compreender como o etanol absoluto se comportaria nessas condições. Para tanto, construiu-se uma tabela aplicando-se a Equação 1 de Dillon e Penoncello (2004).

$$ln\frac{P}{P_c} = \frac{T_c}{T}\left(-0{,}0514771\theta^{1/2} - 8{,}27075\theta - 5{,}49245\theta^3 + 5{,}64829\theta^{11/2}\right) \quad (1)$$

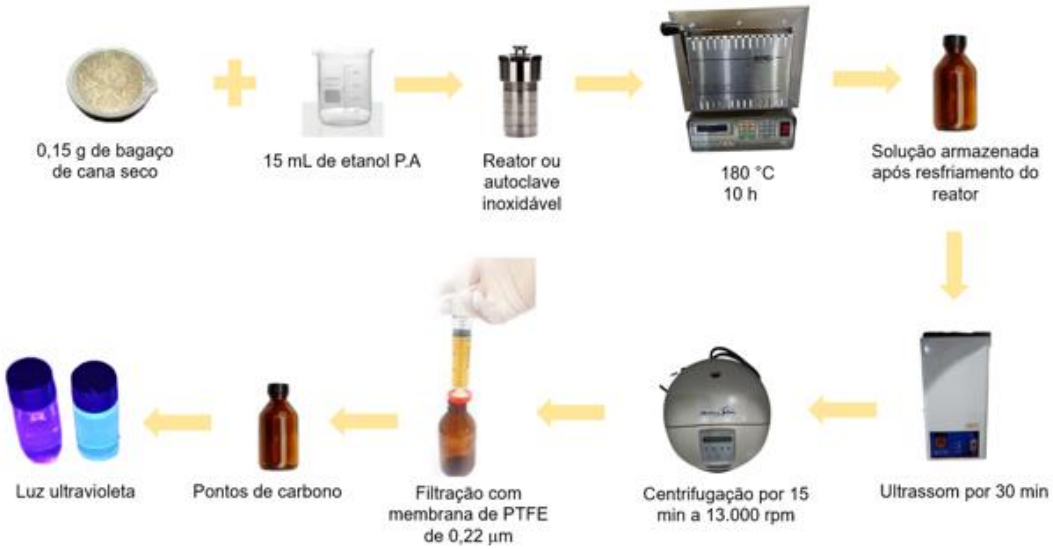
onde P é a pressão final; P_c é a pressão crítica dada na literatura (6,148 MPa); T é a temperatura final (180 °C = 453,15 K); T_c é a temperatura crítica dada na literatura (513,9 K);

$$\theta: \frac{1-T}{T_c} \qquad (2)$$

3.2.2 Síntese de pontos de carbono utilizando o bagaço de cana

Para síntese dos pontos de carbono (PCs) foi misturado 0,15 g de bagaço de cana e 15 mL de etanol P.A (ETOH). Em seguida a mistura foi adicionada a um reator de aço inoxidável com recipiente interno de PTFE, sendo levado à mufla (EDG 3000) a T = 180°C com rampa de aquecimento de 5°C/min e mantido nesta temperatura por 10 horas. Após completar o tempo de síntese o reator foi retirado da mufla e colocado para esfriar a temperatura ambiente (25ºC). Depois que o reator esfriou, a mistura foi retirada e colocada em recipiente de vidro e levada para agitação ultrassônica por 30 min. Em seguida a mistura foi centrifugada em uma centrífuga (Mini Spin) a 13.000 rpm por 15 min em eppendorfs de 2 mL. Após a centrifugação a mistura foi retirada dos eppendorfs e filtrada em membranas de PTFE de 0,22 μm. O material sólido obtido pela centrifugação foi separado para análise. Os experimentos foram realizados em duplicata e a Figura 28 esquematiza o procedimento realizado.

Figura 28 - Síntese de pontos de carbono por rota solvotermal.



Fonte: O autor (2022).

3.2.3 Síntese de pontos de carbono utilizando o bagaço de cana carbonizado a 200, 325 e 450 °C

A carbonização do material a 200, 325 e 450 °C foi feita em uma mufla (Petrotest) no laboratório de combustíveis (LAC) no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITIPEG). O tempo de carbonização do bagaço de cana em cada temperatura foi de 60 min.Foram pesadas 0,15 g de cada amostra carbonizada a 200, 325 e 450 °C. Em seguida foram adicionados 15 mL de etanol P.A (ETOH) para cada amostra pesada. As soluções foram colocadas em três reatores de aço inoxidável com recipiente interno de PTFE e levadas ao forno/mufla (EDG 3000) a uma temperatura de 180°C com rampa de aquecimento de 5°C/min por 10 horas. Após completar o tempo de síntese os reatores foram retirados do forno/mufla e colocados para esfriar em temperatura ambiente. Depois dos reatores resfriarem, as soluções foram retiradas e colocadas em um recipiente de vidro e levadas para um agitador ultrassônico por 30 minutos. Em seguida as soluções foram centrifugadas em uma centrífuga (Mini Spin) a 13.000 rpm por 15 min em eppendorfs de 2 mL. Após a centrifugação as soluções foram retiradas dos eppendorfs e filtradas em membranas de PTFE de 0,22 μm e separadas para análise. O material sólido obtido da centrifugação também foi separado para análise.

A Figura 29 mostra a síntese solvotermal de pontos de carbono utilizando o bagaço de cana carbonizado. As sínteses foram realizadas em duplicatas para cada temperatura.

Figura 29 - Síntese solvotermal de pontos de carbono utilizando bagaço carbonizado.

Fonte: O autor (2022).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PONTOS DE CARBONO E/OU DA MATÉRIA PRIMA

Nesta seção serão mostrados todas os equipamentos que foram utilizados para caracterização das sínteses de pontos de carbono.

3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão

O equipamento utilizado para observar a forma e obter os tamanhos dos pontos de carbono foi o microscópio FEI (Tecnai G2 Spirit Biotwin), com aceleração de voltagem de 120 kV. A análise utilizou uma grade da marca carbono Holem malha de cobre de 300 mesh. A amostra mãe contendo os pontos de carbono foi gotejada na grade de cobre várias vezes antes da análise para garantir que os PCs ocupassem de forma homogênea toda superfície do material. A distribuição de tamanho dos pontos de carbono foi estimada através de medidas feitas com o software ImageJ.

3.3.2 Espalhamento de Luz Dinâmico e Potencial Zeta

A distribuição de tamanho e a carga superficial das nanopartículas foram estimados por um equipamento Zetasizer Nano, modelo ZEN3690. O dispersante utilizado foi o etanol absoluto, e a análise foi executada em temperatura de 20 °C. As amostras analisadas foram testadas em diversas concentrações, sendo que a concentração de 1:50 v/v foi a que possibilitou uma melhor condição para que o equipamento fizesse a análise. Na medida do potencial zeta as amostras analisadas tinham pH em torno de 6,5 e foram utilizadas as amostras nas diluições de 1:50 v/v.

3.3.3 Espectroscopia de absorção eletrônica (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção eletrônica foi realizada com o espectrofotômetro (Evolution 600) e/ou no espectrômetro (Shimadzu, UV-1800) utilizando as diluições de 1:50, $1:10^2$ e $1:10^3$ (v/v) nas faixas de comprimento de onda de 200 - 600 nm. As cubetas utilizadas nas análises das amostras foram de quartzo.

3.3.4 Espectroscopia de fluorescência eletrônica

A espectroscopia de emissão em vários comprimentos de onda de excitação foi realizada em um espectrofluorímetro (PerkinElmer, LS55) utilizando as diluições de 1:50, $1:10^2$ e $1:10^3$ (v/v) nas faixas de 350 – 650 nm. As fendas usadas foram de 15 e 5 nm. A análise foi realizada no Laboratório de Bioquímica no Departamento de Biofísica e Radiobiologia da UFPE.

3.3.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A caracterização das amostras por infravermelho foi realizada em um espetrômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400, com um acessório de reflectância total atenuada (UATR Spectrum 100), com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Com auxílio de espátula, as amostras foram adicionadas no prato de pequena quantidade de pó, até cobrir completamente o cristal. Os espectros foram obtidos na faixa espectral 4000 - 550 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro.

3.3.6 Análise termogravimétrica da matéria prima

A análise termo gravimétrica foi realizada em atmosfera oxidante para simular as mesmas condições da carbonização do bagaço de cana seco no forno. A temperatura de carbonização da amostra no equipamento (TGA 2 SFC /1100, Mettler) foi na faixa de 30 – 600 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

3.4 DIÁLISE DOS PONTOS DE CARBONO

As amostras dos pontos de carbono com bagaço de cana carbonizado a 200 °C foram dializados utilizando-se uma membrana de celulose regenerada com corte de peso molecular de 1000 MWCO. Foi cortado um pedaço de 10 – 20 cm de um rolo de 1 m da membrana de celulose regenerada. Em seguida a bolsa de diálise foi colocada em um béquer para ferver por 10 minutos em um grande volume de bicarbonato de sódio 2 % (m/v) e 1 mmol/L de EDTA (pH 8,0). Depois da fervura a bolsa foi lavada com um grande volume de água destilada e fervida novamente por 10 minutos em solução de 1 mmol/L de EDTA (pH 8,0). Em seguida a bolsa foi

resfriada em água destilada e armazenada na solução de 1 mmol/L de EDTA (pH 8,0) por aproximadamente 4 °C.

Aproximadamente 50 mL da solução contendo pontos de carbono foi adicionada à bolsa de diálise com um dos lados amarrados com barbante. Em seguida amarrou-se o outro lado, e a bolsa foi pendurada em bastão de vidro. Logo depois, o bastão de vidro e a bolsa de diálise foram colocados em um béquer contendo 100 mL de etanol P.A. O sistema foi agitado lentamente em temperatura ambiente por 3 dias, em uma manta aquecedora sob agitação magnética, como mostra a Figura 30.

Figura 30 - Sistema montado para diálise dos pontos de carbono.

Fonte: O autor (2022).

3.5 MARCAÇÃO DO ETANOL HIDRATADO COMBUSTÍVEL

Para a marcação do etanol combustível coletado nos postos, foi realizada uma diluição da solução mãe dos pontos de carbono obtidos em etanol absoluto nas concentrações 1:50, $1:10^2$ e $1:10^3$ (v/v). A espectroscopia de absorção e fluorescência foram utilizadas para detecção da presença do marcador nos combustíveis. As configurações dos equipamentos e os modelos foram descritos em seções anteriores. As amostras de EHC foram coletadas em dois postos de combustíveis diferentes, no bairro da Várzea no estado de Pernambuco.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão discutidos os resultados das pressões interna dos reatores e todos os resultados obtidos das caracterizações morfológicas, ópticas, feitas por espalhamento de luz, análise de cargas da superfície e análises termogravimétricas do bagaço de cana sem carbonização prévia e carbonizado.

4.1 AVALIAÇÃO DAS PRESSÕES INTERNA NOS REATORES

A pressão e a temperatura máximas suportadas pelo reator foram de 3,0 MPa e 180 °C, segundo o fabricante. Utilizando a Equação 1 na (seção 3.2.1) para calcular a pressão de vapor interna do reator, obtivemos os valores de 2,0 MPa. Como os valores de pressão obtidos ficaram abaixo do limite de pressão do reator, foi possível realizar a síntese dos pontos de carbono com segurança. Segundo Byrappa e Yoshimura (2013) explosões já aconteceram utilizando-se métodos hidrotemais e solventes inflamáveis e o risco deve ser levado sempre em conta, principalmente porque as soluções ficam a altas temperaturas e pressões.

A Figura 31 mostra exemplos de reatores que explodiram durante a síntese por operarem em pressões fora das especificações ou por sofrerem desgaste com soluções ácidas ou básicas utilizadas nas sínteses de algum material.

Figura 31 - Exemplo de explosões e rupturas nos reatores durante a síntese.

Fonte: (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2013).

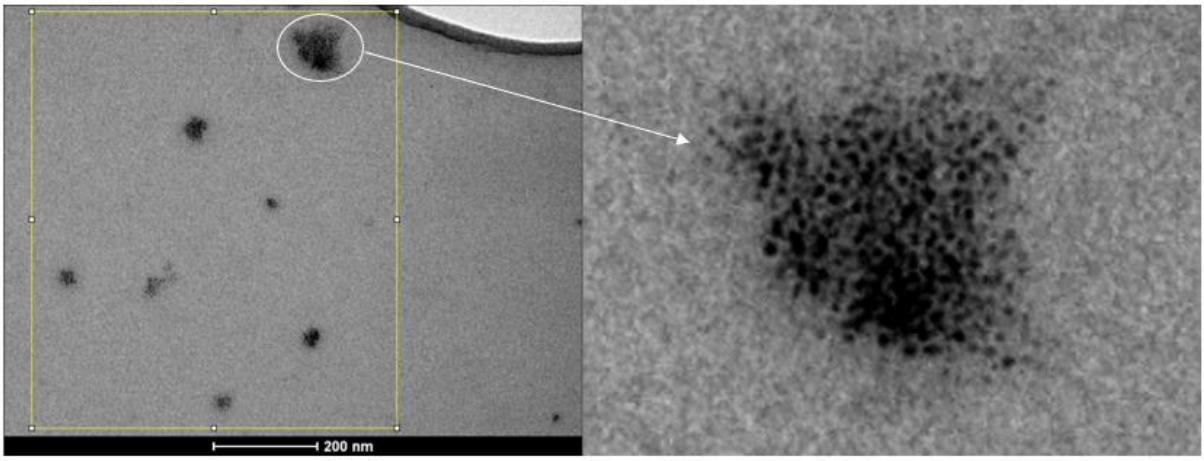
4.2 PONTOS DE CARBONO PRODUZIDOS COM BAGAÇO DE CANA

Aqui serão apresentados os resultados de todas as técnicas em pregadas na caracterização dos pontos de carbono do bagaço de cana sem carbonização prévia.

4.2.1 Dados morfológicos dos pontos de carbono de bagaço de cana

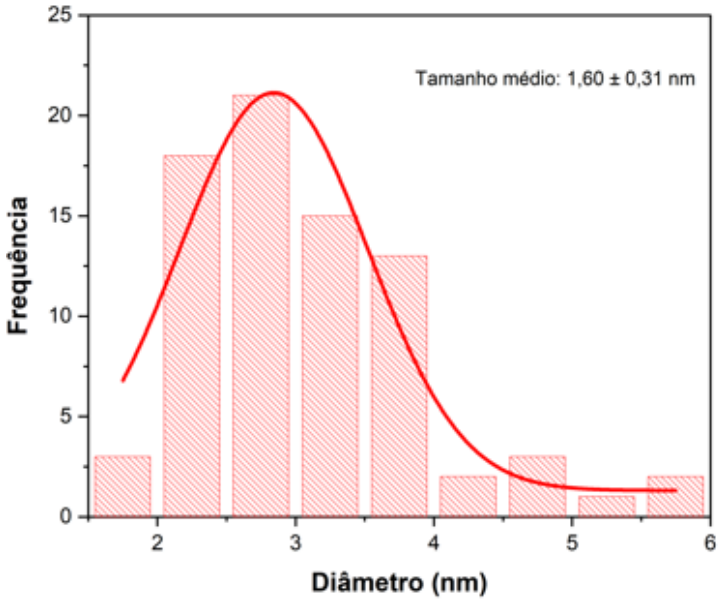
Os pontos de carbono sintetizados com bagaço de cana, sem carbonização prévia no forno, apresentaram formato esférico ou quase esférico com tamanho médio de nanopartículas de 1,60 nm. Ampliando a imagem da microscopia eletrônica de transmissão, no círculo branco, é possível observar pontos de carbono de vários tamanhos aglomerados. E esses aglomerados se repetem em toda área do quadrado amarelo, que marca onde foi feita a contagem das nanopartículas.

Figura 32 - Microscopia eletrônica de transmissão dos pontos de carbono do bagaço de cana sem carbnização e ampliação da imagem mostrando aglomerados de nanopartículas.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 33 - Distribuição de tamanho dos pontos de carbono utilizando bagaço de cana sem carbonização prévia.



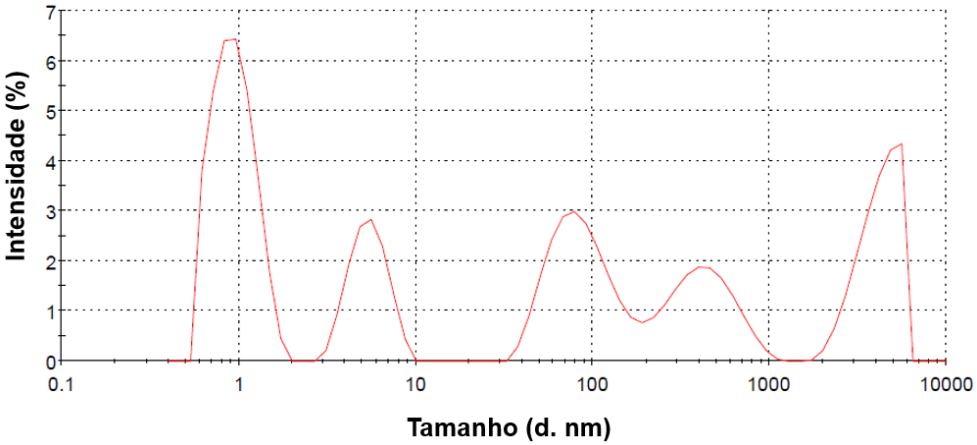
Fonte: O autor (2022).

A distribuição de tamanho dos pontos de carbono produzidos neste estudo foi semelhante às distribuições de tamanho dos pontos de carbono produzidos por Du et al. (2014), Chai et al. (2019) e Pandiyan et al. (2020). Apesar dos autores utilizarem sínteses hidrotermais, o precursor utilizado foi o bagaço de cana. Os tempos de síntese dos autores também não foram os mesmos utilizados neste estudo. Du et al. (2014) utilizou bagaço seco de cana em solução de hidróxido de sódio e utilizou a carbonização hidrotérmica, ou síntese hidrotermal, para sintetizar pontos de carbono. A temperatura de carbonização hidrotérmica foi de 180 °C e o tempo de síntese foi de 3 h. Os autores obtiveram tamanhos menores que 1,2 nm e até um pouco maiores que 3,0 nm. Chai et al. (2019) produziram pontos quânticos de grafeno utilizando bagaço de cana pré-tratado com ácido fosfórico, por rota hidrotermal a T = 170 °C por 4 h. A distribuição de tamanho do material foi na faixa de 0,5 – 5,0 nm. Já os pontos de carbono sintetizados por Pandiyan et al. (2020) foram obtidos a partir de uma mistura de bagaço de cana e ácido cítrico. Nesse experimento a temperatura de síntese do material foi de 200 °C por um período de síntese de 6 h. A distribuição de tamanho dos pontos de carbono foi de 0,75 – 3,25 nm.

Na análise do tamanho dos pontos de carbono por espalhamento de luz dinâmico foram utilizadas várias diluições 1:2 até $1:10^3$ (v/v) da amostra mãe. Para determinar a melhor concentração para a análise. Mesmo assim, o equipamento

apresentou dificuldades, tanto para ler as amostras mais concentradas quanto as mais diluídas. Com isso, a melhor diluição aceita para a análise no equipamento foi a de 1:50 (v/v). A temperatura utilizada no equipamento foi de 20 °C e o índice de refração utilizado como parâmetro no equipamento foi de 1,36 para o etanol. O pH de todas as amostras estavam em torno de 6,5 e o índice de refração utilizado no equipamento para os pontos de carbono foi o mesmo do solvente. O índice de polidispersão dos pontos de carbono foi de 0,535. A técnica de DLS utiliza o espalhamento de luz para caracterizar o movimento Browniano de nanopartículas dispersas em soluções coloidais. Muitas vezes essa caracterização é prejudicada pela complexidade das interações do dispergente com o dispersante, ou seja, para uma amostra produzir bons resultados essa dispersão deve ser homogênea, não precipitar, não absorver no comprimento de onda do equipamento (633 nm), não formar agregados no dispersante e ter uma concentração apropriada para análise. Além desses fatores, a superfície de nanopartículas carregadas pode interagir com outras moléculas ou íons no dispersante, interferindo ainda mais nas medidas de tamanho (BHATTACHARJEE, 2016). Segundo Bhattacharjee (2016), PDI ≤ 0,1 significa que há monodispersão, enquanto PDI 0,1 – 0,4 é polidispersão moderada e PDI > 0,4 são considerados altamente polidispersos. O gráfico da Figura 34 mostra os tamanhos detectados pelo equipamento de DLS sugerindo a polidispersão da amostra analisada.

Figura 34 – Gráfico de DLS mostrando os vários tamanhos dos pontos de carbono de bagaço de cana.



Fonte: O autor (2022).

Os tamanhos medidos pelo equipamento variaram de 0,8 – 5.560 nm. Este resultado foi muito diferente da microscopia eletrônica de transmissão, que indicou

faixa de 1 – 11 nm. É de se esperar que a análise por DLS mostre tamanhos maiores de nanopartículas comparado com a microscopia eletrônica de transmissão. Principalmente porque as amostras no DLS são baseadas em intensidade da luz espalhada enquanto a microscopia se baseia em números de nanopartículas. Outro fator importante é que no DLS as medidas das amostras são solvatadas, enquanto a microscopia eletrônica de transmissão utiliza ultra vácuo. Por fim, outra diferença entre as análises, é que a microscopia mede área superficial e o DLS mede o raio hidrodinâmico (BHATTACHARJEE, 2016).

4.2.2 Potencial Zeta para os pontos de carbono de bagaço de cana

Segundo Bhattacharjee (2016), o potencial zeta é o resultado da diferença entre a dupla camada elétrica que envolve as partículas e as camadas de solvente ao seu redor no plano de cisalhamento. Ou seja, o potencial zeta é a medida na interface partícula-fluido. Fatores como pH, concentração e força iônica interferem na medição. Na Tabela 2 pode-se observar a relação entre a medida do potencial zeta com a estabilidade das partículas em dispersão, já consolidada na literatura.

Tabela 2 - Relação do potencial zeta com a estabilidade coloidal.

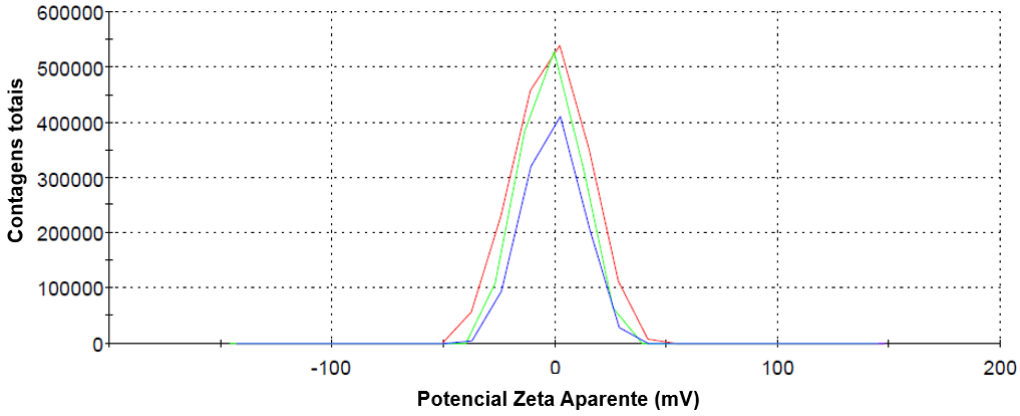
Potencial Zeta (mV)	**Estabilidade Coloidal**
0 a $\pm$5	Coagulação ou floculação rápida
$\pm$10 a $\pm$ 30	Instabilidade incipiente
$\pm$30 a $\pm$ 40	Estabilidade moderada
$\pm$40 a $\pm$ 60	Boa estabilidade
$\pm$ 61	Estabilidade excelente

Fonte: Adaptado de Como interpretar os dados do Zetasizer Nano: Análise de Potencial Zeta (2015).

Para a determinação do potencial zeta foi utilizada a solução mãe dos pontos de carbono. O potencial zeta medido foi de ζ = - 0,761 mV, que de acordo com a Figura 35 sugere alta tendência à coagulação, ou seja, que a solução mãe poderia

estar sofrendo coagulação ou floculação rápida como mostra a Tabela 2. Diluições da solução mãe apresentaram resultados semelhantes com medidas de potencial zeta próximos de zero. Esses resultados também corroboram com os resultados de DLS que mostram pontos de carbono muito maiores que 100 nm, sugerindo uma possível aglomeração dos pontos de carbono em dispersão.

Figura 35 – Gráfico de Potencial Zeta dos pontos de carbono do bagaço de cana sem carbonização no forno.



Fonte: O autor (2022).

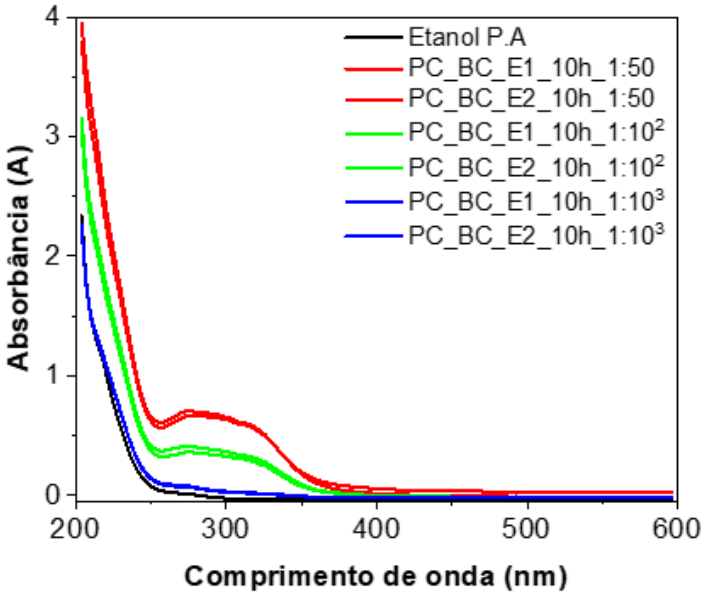
4.2.3 Propriedades ópticas dos pontos de carbono de bagaço de cana

Os espectros de absorção dos pontos de carbono frequentemente apresentam duas bandas na faixa de 200 - 300 nm que estão relacionados com as transições $\pi - \pi^*$ das ligações C=C de aromáticos no núcleo. Enquanto a faixa de 300 – 400 nm está relacionada a transições n $- \pi^*$ das ligações C=O ou C−N (CARBONARO et al., 2018; MINTZ et al., 2021).

Diferentes da literatura, os espectros de absorção dos pontos de carbono produzidos com bagaço de cana sem carbonização prévia no ensaio 1 (E1) e no ensaio 2 (E2), nas diluições de 1:50 até $1:10^3$ (v/v), apresentaram uma única banda larga na faixa de 255 – 350 nm. Isso sugere dificuldade no controle de certos parâmetros na síntese, como por exemplo, produção de amostras com estruturas não homogêneas com ampla distribuição de tamanho, irregularidades na forma e até

diferentes tipos de agregados em solução (SCIORTINO; CANNIZZO; MESSINA, 2018). As sobreposições das bandas de absorção dos ensaios 1 e 2 em todas as diluições sugeriram uma boa reprodutibilidade na produção do material, como mostra a Figura 36.

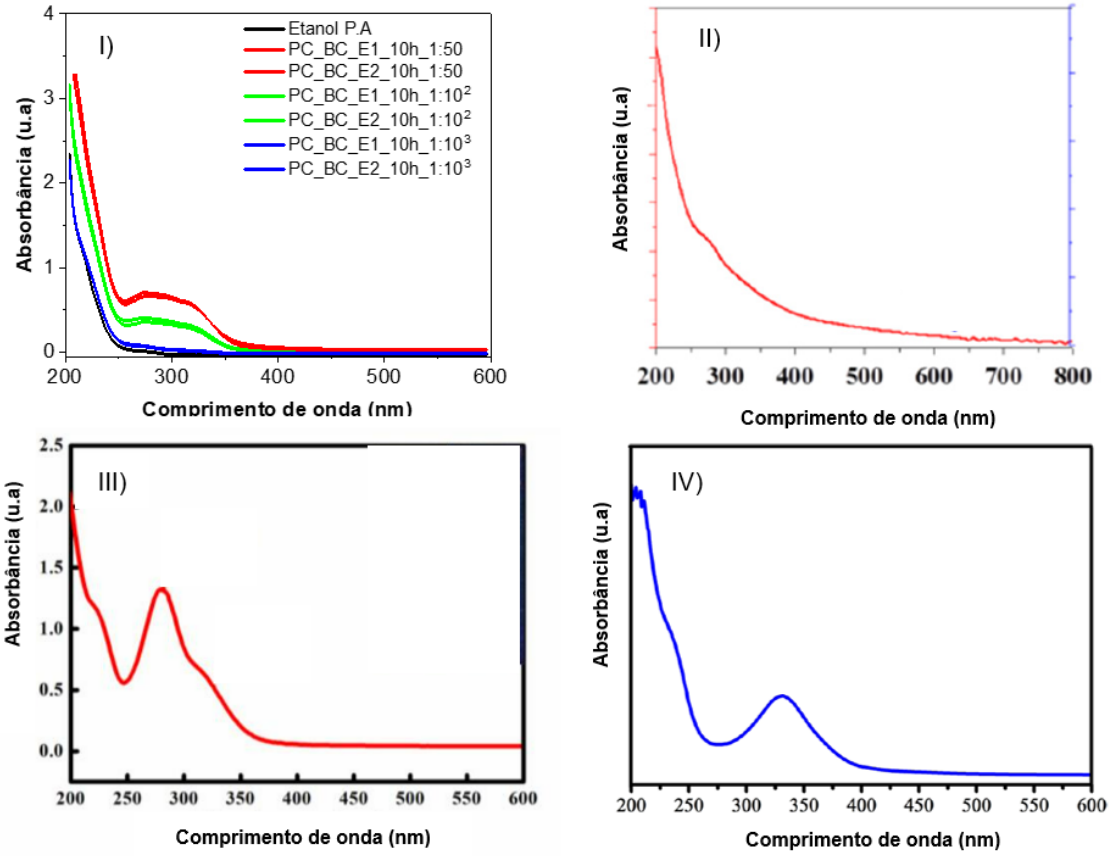
Figura 36 - Espectro de absorção dos pontos de carbono de bagaço de cana seco.



Fonte: O autor (2022).

Na Figura 37 é possível comparar os perfis de absorção das sínteses de pontos de carbono que utilizaram o bagaço de cana como precursor. Mesmo que as Figuras II, III e IV tenham utilizado a mesma rota, os perfis de absorção são diferentes. Isso pode estar relacionado a outros fatores como tempo de síntese, temperatura utilizada e adição de outros aditivos ao bagaço de cana, como por exemplo, ácido cítrico e hidróxido de sódio. No entanto, os espectros de absorção que apresentaram uma ou mais bandas, estiveram dentro das mesmas faixas de absorção com transições $\pi - \pi^*$ das ligações C=C de aromáticos no núcleo e nas transições $n - \pi^*$ das ligações C=O ou C−N.

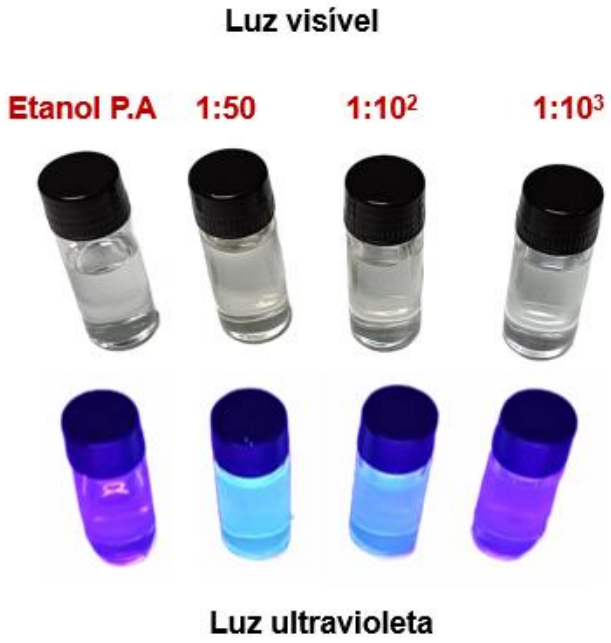
Figura 37 – I) Perfil de absorção dos pontos de carbono produzidos neste trabalho, II) Perfil de absorção dos pontos de carbono produzidos por Du et al. (2014), III) Perfil de absorção dos pontos de carbono produzidos por Chai et al. (2019) e IV) Perfil de absorção dos pontos de carbono produzidos por Pandiyan et al. (2020).



Fonte: O autor (2022).

Os pontos de carbono apresentaram fluorescência na região do azul, cor capturada pelo celular Redmi Note 9T da empresa Xiaomi (Fig. 38). Foram testadas várias configurações a fim de obter a imagem mais próxima do real, como por exemplo, a desabilitação da inteligência artificial, mudança de filtros e ângulo de foto. Isso mostra que dependendo do aparelho, resolução da câmera e do processador que vai configurar as cores da imagem, pode ser que o resultado seja mais próximo da imagem real ou não. A Figura 38 mostra quatro amostras, uma de etanol P.A e as diluições de 1:50 a $1:10^3$ (v/v) dos pontos de carbono na luz visível e na lâmpada ultravioleta (365 nm). Na radiação ultravioleta a amostra de etanol P.A apresenta a mesma cor da lâmpada, mostrando que não há fluorescência na amostra. Já na diluição de 1:50 até $1:10^2$ (v/v) foi possível observar a fluorescência na cor azulada dos pontos de carbono produzidos enquanto a diluição de $1:10^3$ não apresentou fluorescência visível a olho nu.

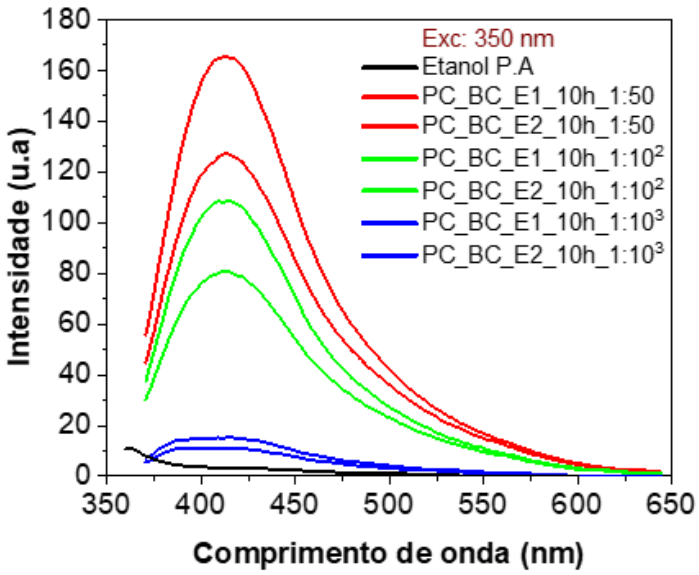
Figura 38 - Pontos de carbono de carbono de bagaço de cana seco na luz visível e no ultravioleta.



Fonte: O autor (2022).

Os espectros de fluorescência dos pontos de carbono sem carbonização prévia foram feitos nas diluições de 1:50 até $1:10^3$ em duplicatas e as fendas utilizadas foram 15 de excitação e 5 de emissão. A Figura 39 mostra o espectro de emissão dos pontos de carbono de bagaço de cana com máximo de intensidade em λ = 413 nm.

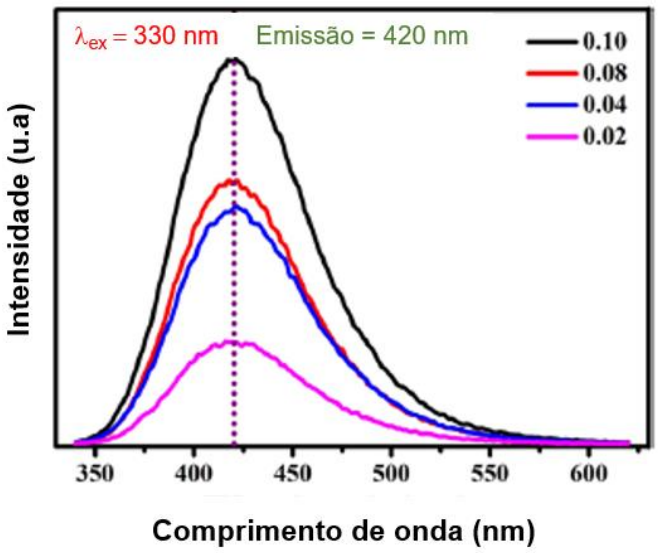
Figura 39 - Espectros de emissão dos pontos de carbono do bagaço de cana seco.



Fonte: O autor (2022).

Os máximos de emissão obtidos de pontos de carbono obtidos a partir de bagaço de cana foram muito próximos dos máximos de emissão obtidos por Pandiyan et al. (2020) que também utilizou o bagaço de cana e ácido cítrico como precursor em síntese hidrotermal.

Figura 40 – Espectros de emissão dos pontos de carbono de Pandiyan (2020).



Fonte: Pandiyan (2020).

Segundo Pandiyan (2020), a fluorescência azulada dos pontos de carbono produzidos com bagaço de cana são características do efeito de confinamento quântico, da grande área superficial dos pontos de carbono e das armadilhas de superfície, que são formadas por grupos funcionais que funcionam como capturadores de elétrons.

4.3 PONTOS DE CARBONO PRODUZIDOS COM BAGAÇO DE CANA CARBONIZADO NO FORNO NAS TEMPERATURAS DE 200, 325 E 450 °C

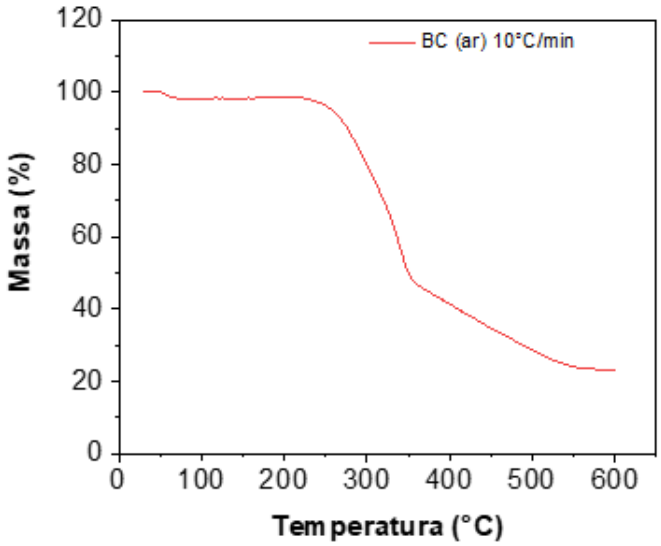
Aqui serão apresentados os resultados de todas as técnicas em pregadas na caracterização dos pontos de carbono do bagaço de cana carbonizado em diferentes temperaturas.

4.3.1 Análise termogravimétrica do bagaço de cana carbonizado

A análise termogravimétrica é uma técnica que mede a massa da amostra em função da temperatura. As amostras tanto podem ser aquecidas a temperatura constante como também podem ser aquecidas de forma não linear através de programas. Dessa forma, a mudança de massa na amostra acontece em diversas etapas e possui relação estreita com a atmosfera escolhida para combustão, como por exemplo, atmosfera oxidante ou redutora. Além disso, diferentes efeitos como evaporação de gases, perda de água de cristalização, dessorção e absorção, podem fazer com que a amostra perca ou ganhe massa, produzindo modificações no gráfico (BOTTOM, 2008).

A análise termogravimétrica dos pontos de carbono foi feita em atmosfera oxidante em taxa de aquecimento de 10 °C/min. A escolha da atmosfera oxidativa serviu para simular as mesmas condições de ambiente em que o bagaço de cana seco foi carbonizado no forno. De acordo com a curva de TG é possível identificar quatro faixas de temperaturas. A primeira faixa de temperatura de 30 – 70 °C representa as matérias orgânicas e outras substâncias mais voláteis, e as faixas de 70 – 220 °C, 220 – 356 °C e 356 – 547 °C constituem as faixas de transformações do bagaço de cana seco que serão utilizadas para obtenção do precursor para os pontos de carbono. Na primeira faixa de temperatura foi escolhida a temperatura de 220 °C, na segunda faixa foi escolhida a temperatura de 325 °C e na terceira faixa foi escolhida a temperatura de 450 °C. O critério para escolha das temperaturas foi a distância da temperatura escolhida em relação à temperatura de transição de fase, representada pelo início da perda de massa em percentual no gráfico. Dessa forma, não houve o risco de se estar utilizando dois materiais distintos ao mesmo tempo como precursor para os pontos de carbono. A Figura 41 mostra a curva da análise termogravimétrica do bagaço de cana seco.

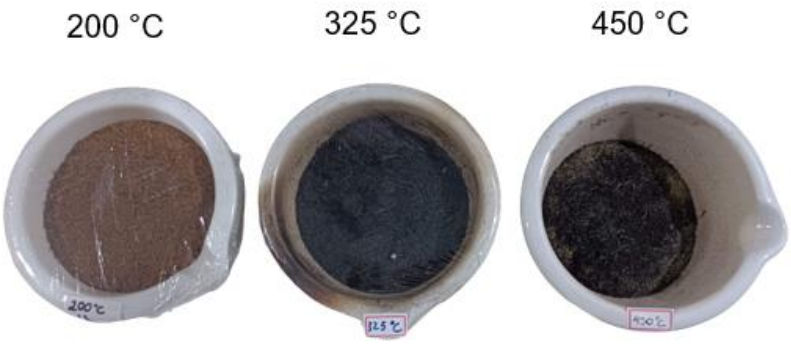
Figura 41 - Análise termogravimétrica do bagaço de cana seco.



Fonte: O autor (2022).

Após o tratamento térmico do bagaço de cana, os materiais carbonizados apresentaram características visuais distintas. O bagaço carbonizado a 200 °C apresentou cor marrom, o bagaço carbonizado a 325 °C apresentou cor preta e o bagaço a 450 °C apresentou cor ligeiramente amarronzada e cinza por cima e preta por baixo. Os três tipos de materiais obtidos na carbonização foram usados como precursores de partida para a produção dos pontos de carbono, utilizando rota solvotermal e temperatura de 180 °C por 10 horas. A Figura 42 abaixo mostra o aspecto visual dos três materiais obtidos após a carbonização no forno.

Figura 42 – Os três materiais diferentes obtidos após a carbonização do bagaço de cana no forno.



Fonte: O autor (2022).

Segundo Morais, Maia, Guandique e Rosa (2017) a degradação térmica do bagaço de cana possui três etapas principais, a evaporação da água, pirólise de materiais termicamente instáveis e voláteis mais estáveis, e a formação de carvão biológico. Esses resultados de degradação térmica da massa dependem dos componentes principais que constituem o bagaço. No estudo da combustão e pirólise realizado Morais, Maia, Guandique e Rosa (2017), os principais componentes que constituem o bagaço são a hemicelulose, celulose e lignina. E esses polímeros possuem faixas de degradação de 190 – 300 °C para a hemicelulose, 250 – 350 °C celulose e 190 – 500 °C para a lignina. A perda máxima de massa para a hemicelulose foi em 250 °C, na celulose foi em 330 °C e na lignina foi em 430 °C. Além disso, a hemicelulose, celulose e lignina são ricos em grupos hidroxilas e à medida que a temperatura aumenta há mudança na estrutura da parede celular, ocorrendo ligações de cruzamento, redução de grupos OH e quebras das cadeias poliméricas que tornam o material mais hidrofóbico. (YAMAURA, 2015).

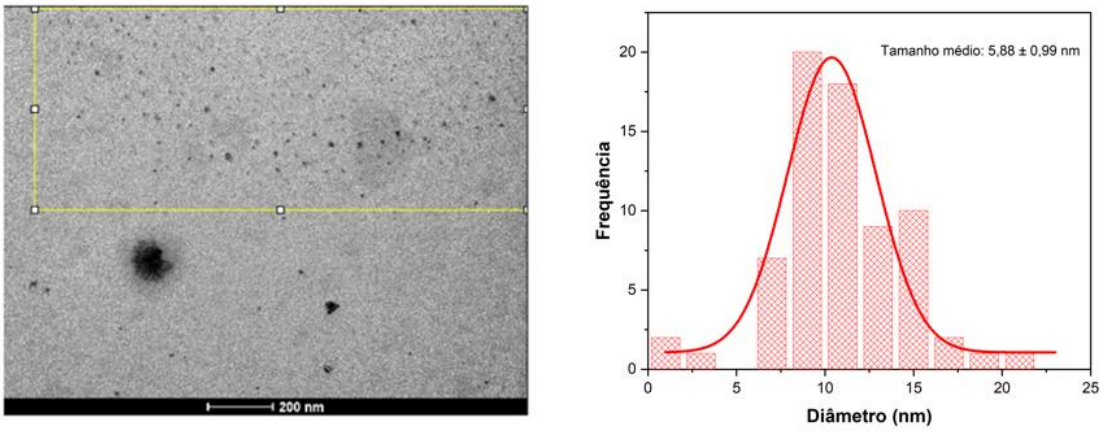
Isso sugere que o bagaço carbonizado a 200 °C, na Figura 42, contém os três principais componentes iniciais, hemicelulose, celulose e lignina. O bagaço carbonizado a 325 °C contém moléculas resultantes da quebra da hemicelulose e celulose e grande parte da lignina. Enquanto o bagaço carbonizado a 450 °C contém moléculas resultantes da quebra da hemicelulose e celulose e parte da lignina presente no baço de cana. Além disso, Segundo Morais, Maia, Guandique e Rosa (2017) ainda há a presença de traços de metais como Fe, Mg, Al e Si no bagaço de cana. A presença desses materiais pode suprimir a fluorescência dos pontos de carbono, como é visto em alguns artigos na literatura.

4.3.2 Propriedade morfológica do bagaço de cana carbonizado

Assim como os PCs obtidos através do bagaço de cana sem carbonização prévia, os pontos de carbono obtidos a partir do bagaço carbonizado apresentaram formato esférico ou quase esférico com aglomerações em alguns pontos da imagem. O tamanho médio das nanopartículas foi 5,88 nm, com alguns pontos de carbono chegando a diâmetros superiores a 10 nm. Observa-se que a faixa de tamanho para os pontos de carbono produzidos com o bagaço carbonizado foi maior que a faixa de

tamanho do bagaço não carbonizado que chegou a ter nanopartículas com no máximo 6 nm. Esta é também uma faixa de tamanho muito próxima a dos pontos de carbono produzidos com o bagaço de cana encontrados na literatura. A Figura 43 mostra a área utilizada para contagem, em amarelo, e a distribuição de tamanho dos pontos de carbono obtidos do bagaço de cana carbonizado.

Figura 43 - Microscopia eletrônica dos pontos de carbono produzidos com o bagaço carbonizado e a sua distribuição de tamanho.

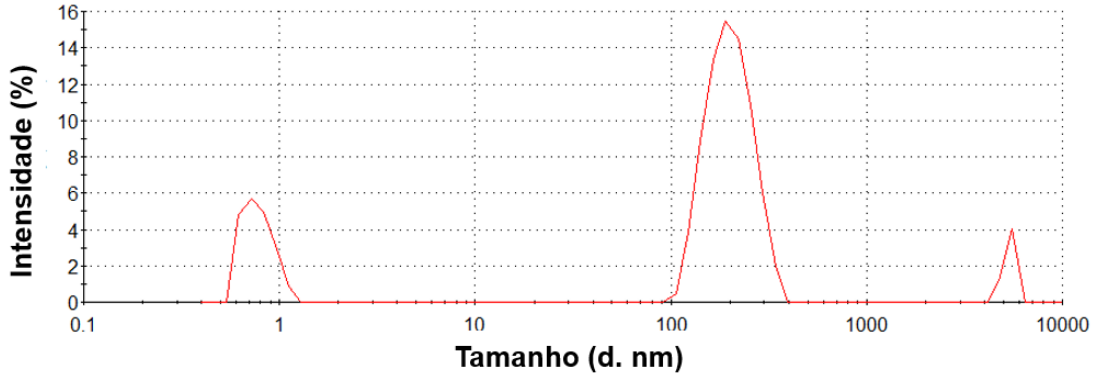


Fonte: O autor (2022).

A análise dimensional por espalhamento de luz dinâmico foi realizada com as amostras mãe depois de serem testadas várias diluições. Mesmo assim o equipamento apresentou muita dificuldade para ler as amostras, lendo apenas uma corrida das três realizadas, não sendo possível mostrar os gráficos em triplicata. Esse mesmo problema foi observado com a amostra do bagaço de cana não carbonizado.

Os pontos de carbono produzidos com o bagaço carbonizado a 200 °C apresentaram índice de polidispersividade de 0,425. Índices com PDI > 0,4 são consideradas amostras muito polidispersas. O gráfico de DLS mostrou a presença de três tipos de tamanhos diferentes, tamanhos menores 1 nm, maiores que 100 nm e maiores que 1000 nm, como mostra a Figura 44.

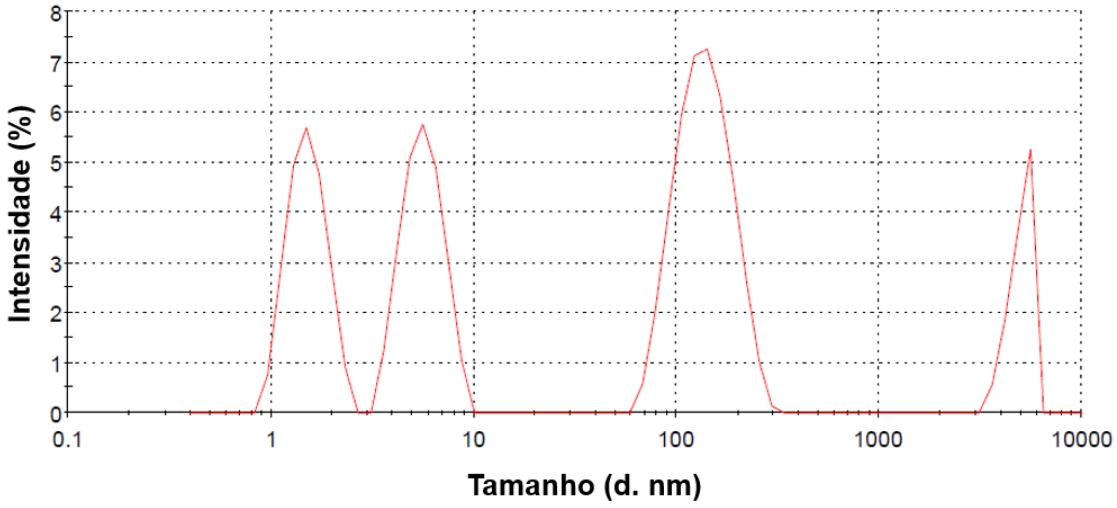
Figura 44 – Gráfico de DLS dos tamanhos dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 200°C obtidos por espalhamento de luz dinâmico.



Fonte: O autor (2022).

Para a amostra dos PCs preparadas com o bagaço carbonizado a 325 °C o índice de polidispersão foi de 0,356, que está na faixa de polidispersividade moderada. O gráfico de DLS mostrou a presença de quatro tipos de tamanhos diferentes, tamanhos maiores que 1 nm, menores que 10 nm, maiores que 100 nm e maiores que 1000 nm, como mostra a Figura 45.

Figura 45 - Gráfico de DLS dos tamanhos dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 325 °C obtidos por espalhamento de luz dinâmico.

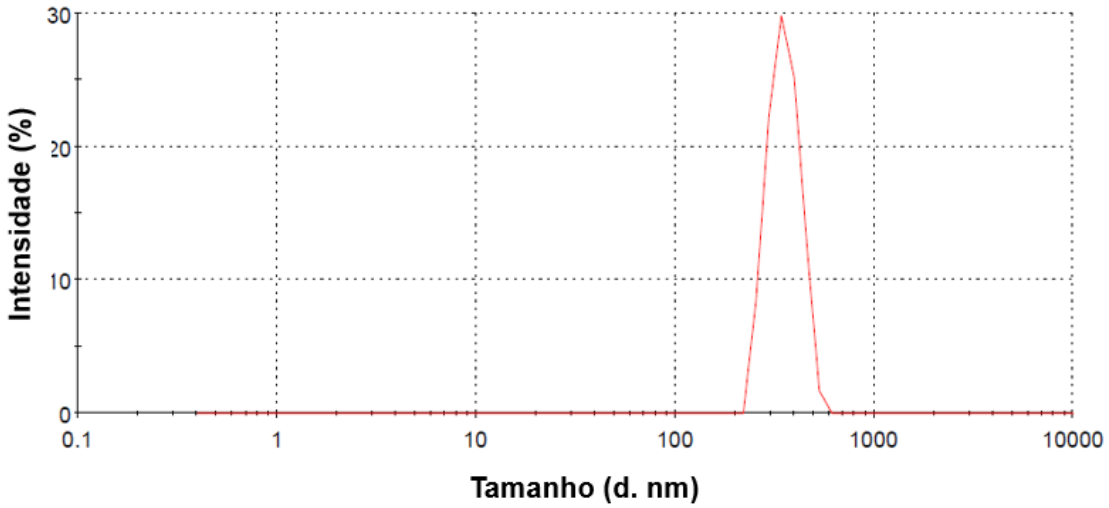


Fonte: O autor (2022).

Para a amostra dos pontos de carbono com o bagaço carbonizado a 450 °C o índice de polidispersão foi de 1,0, que está na faixa de amostra altamente

polidispersividade. O gráfico de DLS mostrou a presença de um único tamanho entre 100 e 1000 nm. Como mostra a Figura 46.

Figura 46 - Gráfico de DLS do tamanho dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 325 °C obtidos por espalhamento de luz dinâmico.



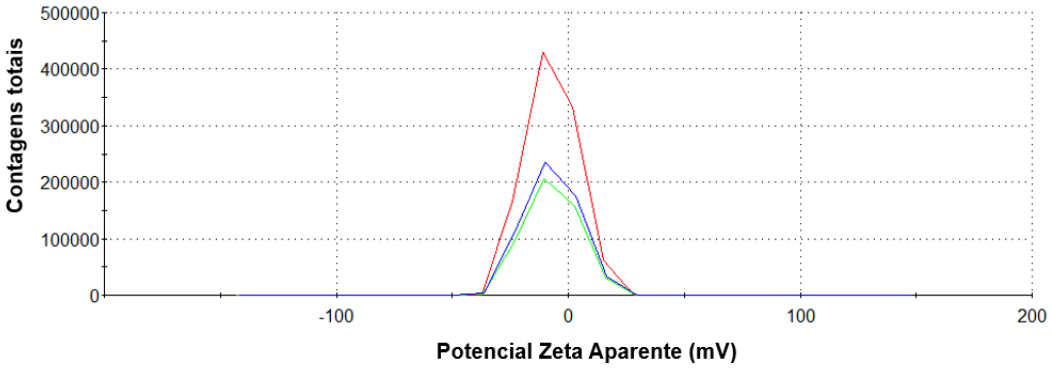
Fonte: O autor (2022).

Os resultados da análise por DLS sugerem que a amostra preparada sem nenhuma modificação superficial não é adequada para o equipamento. Em todos os resultados o relatório de qualidade do equipamento apontou diversos problemas com as amostras, desde baixo ou insuficiente número de fótons para leitura, possível amostra colorida e concentrações muito altas ou muito baixas. A análise por espalhamento de luz possui resolução baixa e pequenas diferenças de tamanho podem interferir nos resultados.

4.3.3 Potencial Zeta para os PCs de bagaço de cana carbonizados

Para os pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 200 °C o potencial zeta foi de ζ = - 6,89 mV. Indicando coagulação ou floculação rápida ou até instabilidade como mostra a Figura 47.

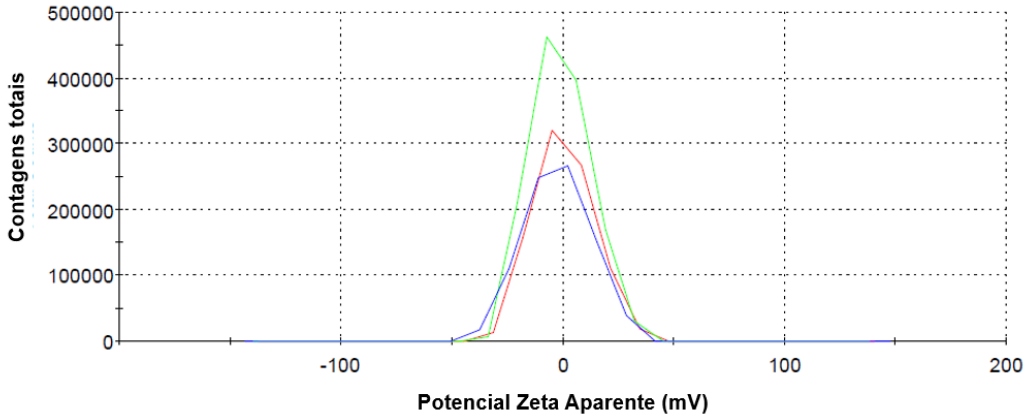
Figura 47 - Gráfico de potencial zeta dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 200 °C.



Fonte: O autor (2022).

Para os pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 325 °C o potencial zeta foi de ζ = - 2,56 mV. Indicando coagulação ou floculação rápida como mostra a Figura 48.

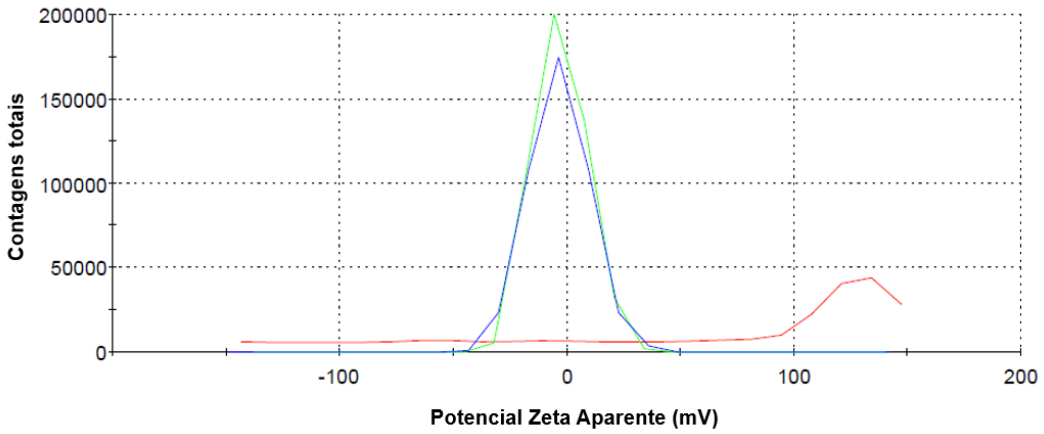
Figura 48 - Gráfico de potencial zeta dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 325 °C.



Fonte: O autor (2022).

Para os PCs obtidos do bagaço carbonizado a 450 °C o potencial zeta foi de ζ = - 3,41 mV. Indicando também coagulação ou floculação rápida como mostra a Figura 49.

Figura 49 - Gráfico de potencial zeta dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 450 °C.



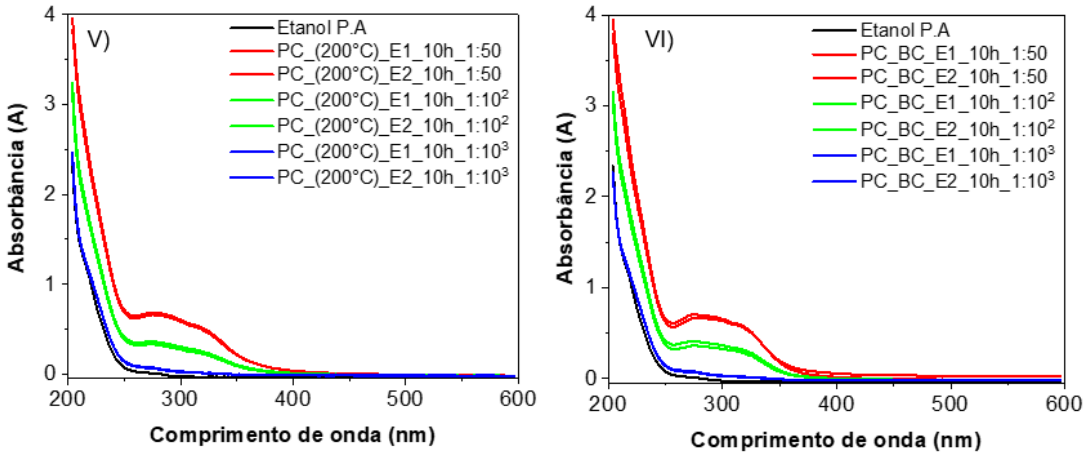
Fonte: O autor (2022).

Os resultados do potencial zeta corroboram com os resultados do DLS, sugerindo que a amostra é instável e possui aglomerados de nanopartículas, como foi visto também na microscopia eletrônica de transmissão tanto para o bagaço carbonizado como para o não carbonizado.

4.3.4 Propriedades ópticas dos pontos de carbono de bagaço de cana carbonizado

Os pontos de carbono obtidos do bagaço de cana carbonizado a 200 °C apresentaram perfis de absorção muito semelhante aos pontos de carbono que não sofreram carbonização previa no forno. A faixa de 200 - 300 nm que estão relacionadas com as transições $\pi - \pi^*$ das ligações CC de aromáticos no núcleo e a faixas de 300 – 400 nm estão relacionadas a transições n $- \pi^*$ das ligações C=O ou C−N aparecem um pouco mais pronunciadas que no bagaço não carbonizado no forno. A Figura 50 mostra os espectros de absorção dos pontos de carbono utilizando o bagaço de cana carbonizado e o bagaço de cana sem carbonização no forno.

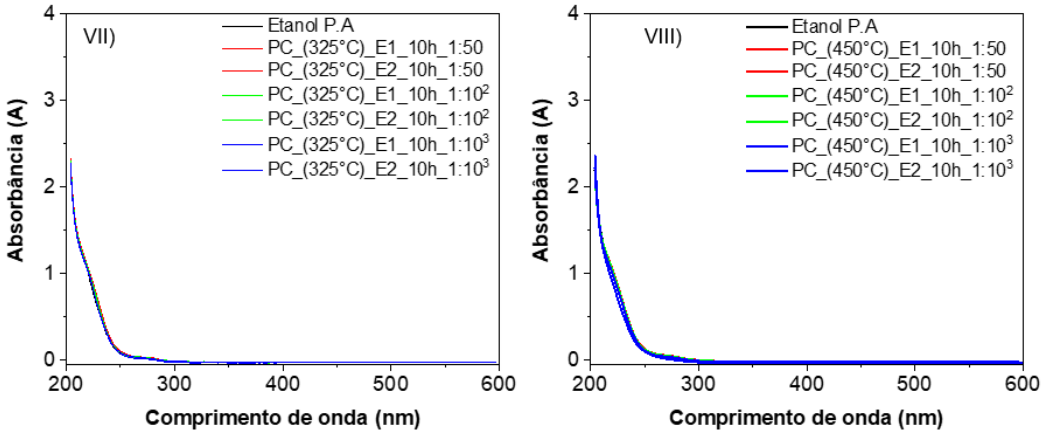
Figura 50 - V) Espectro de absorção dos pontos de carbono (200 °C) e VI) Espectros dos pontos de carbono do bagaço de cana não carbonizado previamente no forno.



Fonte: O autor (2022).

Os espectros de absorção do bagaço de cana carbonizado a 325 °C e 450 °C não apresentaram bandas de absorção para as diluições de 1:50 até 1:10^3, sugerindo que o melhor material para ser usado como marcador são os pontos de carbono produzidos com o bagaço de cana carbonizado a 200 °C. A Figura 51 mostra os espectros de absorção dos pontos de carbono utilizando o bagaço de cana carbonizado a 325 °C e 450 °C.

Figura 51 - VII) Pontos de carbono produzidos com bagaço carbonizado a 325 °C e VIII) pontos de carbono produzidos com bagaço carbonizado a 450 °C.

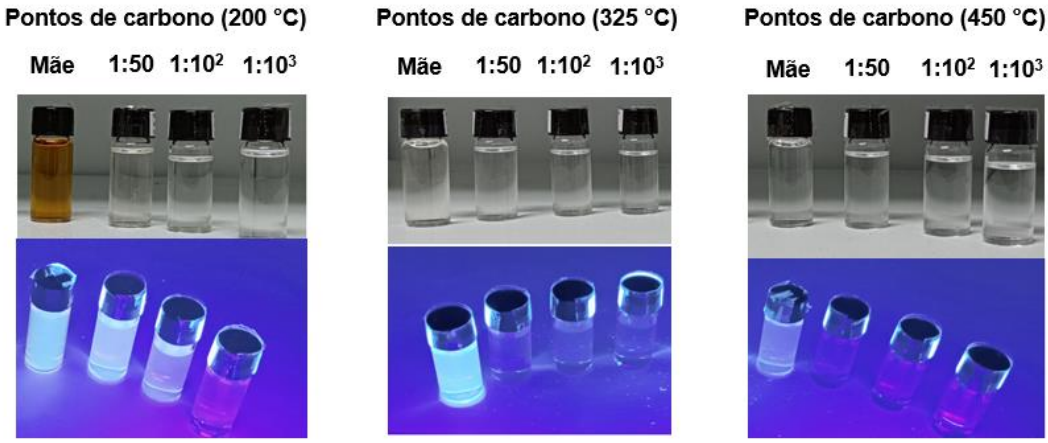


Fonte: O autor (2022).

Os pontos de carbono fluoresceram no azul de acordo com os artigos Du et al. (2014), Chai et al (2019) e Pandiyan et al. (2020) que utilizaram o bagaço de cana como precursor. Só a amostra mãe dos pontos de carbono utilizando bagaço de cana

carbonizado na temperatura de 200 °C apresentou cor marrom. As amostras de pontos de carbono com bagaço carbonizado a 325 °C e 450 °C permaneceram límpidas sem coloração. Na luz ultravioleta todas as amostras mãe de pontos de carbono apresentaram fluorescência, sendo que nas amostras de 200 °C e 325 °C a fluorescência azul foi mais intensa do que na amostra a 450 °C. Nas diluições de 1:50 até $1:10^2$ (v/v) foi possível observar fluorescência para os pontos de carbono produzidos pela carbonização do bagaço a 200 °C enquanto nas outras temperaturas não houve fluorescência para as diluições de 1:50 até $1:10^2$.

Figura 52 - Pontos de carbono produzidos do bagaço de cana carbonizado em luz natural e na radiação ultravioleta.



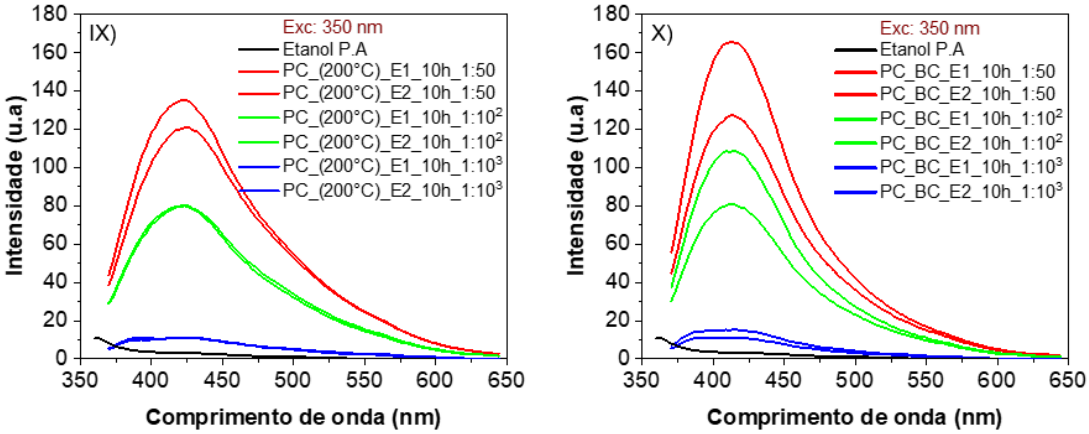
Fonte: O autor (2022).

Os pontos de carbono produzidos da carbonização do bagaço a 200 °C apresentam menos mudanças na estrutura do material de partida e isso pode ter contribuído para uma melhor fluorescência dos pontos de carbono. À medida que a temperatura de carbonização aumentou, as mudanças no material de partida foram mais pronunciadas e as propriedades fluorescentes dos pontos de carbono diminuiram, como visto na Figura 52.

Os espectros de emissão dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado no forno a 200 °C apresentaram largura de banda à meia altura (FWHM) de 110 nm enquanto os pontos de carbono obtidos do bagaço não carbonizado no forno apresentaram FWHM = 85 nm. Essa faixa de largura de banda a meia altura está dentro da faixa esperada para os pontos de carbono que de 30 – 200 nm (LIU; HUANG; CAO; MAO; LIU; KANG, 2020). No geral, se compararmos os ensaios 1 e 2

do bagaço de cana carbonizado e não carbonizado previamente, observamos que as intensidades são muito parecidas, e para uma possível redução de custos na produção do marcador, a carbonização do bagaço de cana poderia ser retirada do processo. A Figura 53 mostra os gráficos de emissão para os ensaios 1 e 2 do bagaço de cana carbonizado e não carbonizado previamente.

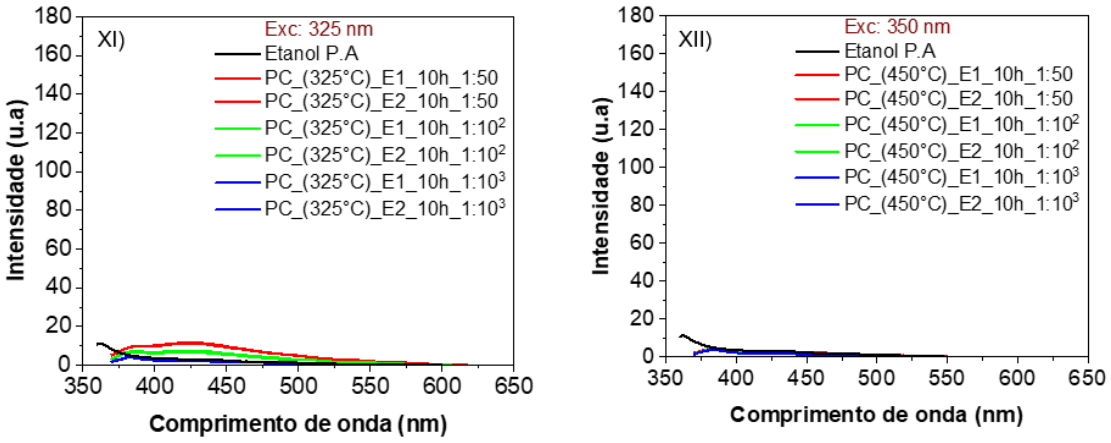
Figura 53 – IX) Espectros de emissão dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado previamente a 200 °C e X) os espectros de emissão dos pontos de carbono obtidos do bagaço não carbonizado previamente.



Fonte: O autor (2022).

Os espectros de emissão dos PCs obtidos do bagaço de cana carbonizado previamente a 325 e a 450 °C tiveram intensidades muito baixas. Esses resultados podem ser devido ao baixo grau de oxidação da superfície provocado pela carbonização a temperaturas muito altas, segundo Yamaura (2015). Nesse caso seria necessário funcionalizar os pontos de carbono para estas temperaturas modificando a superfície e também as propriedades de luminescência.

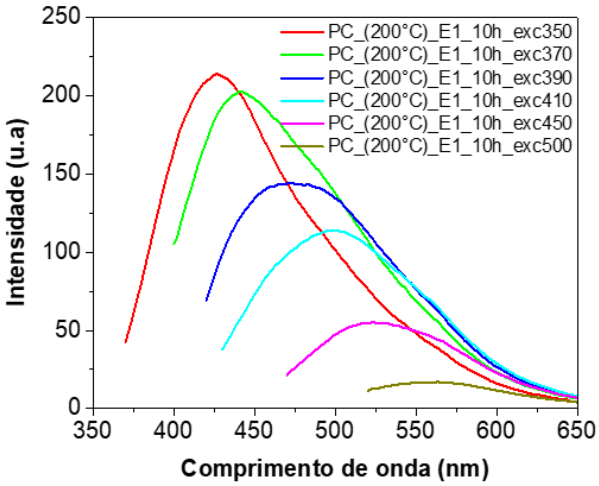
Figura 54 - XI) Espectros de emissão dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 325 °C e XII) os espectros de emissão dos pontos de carbono obtidos do bagaço carbonizado a 450 °C.



Fonte: O autor (2022).

Os PCs obtidos a partir do bagaço carbonizado a 200 °C também se mostraram independentes do comprimento de onda de excitação. A verificação da dependência da emissão com o comprimento de onda de excitação foi realizada somente no ensaio 1 do bagaço carbonizado a 200 °C. Pela semelhança dos espectros de emissão do bagaço de cana carbonizado previamente com o bagaço não carbonizado previamente, é possível que a dependência do comprimento de onda de excitação acontecesse também com o bagaço não carbonizado previamente. Sendo que a provável mudança seria na largura da banda. Amostras com diluições de 1:10 dos pontos de carbono foram utilizadas para a obtenção dos espectros. Neles foi possível observar o deslocamento do comprimento de onda na região do ultravioleta (425 nm) até a região do verde claro (565 nm), como mostra a Figura 55.

Figura 55 – Espectros dos pontos de carbono excitados em comprimentos de ondas diferentes (350, 370, 390, 410, 450 e 500 nm) mostrando a dependência da emissão com o comprimento de onda de excitação.



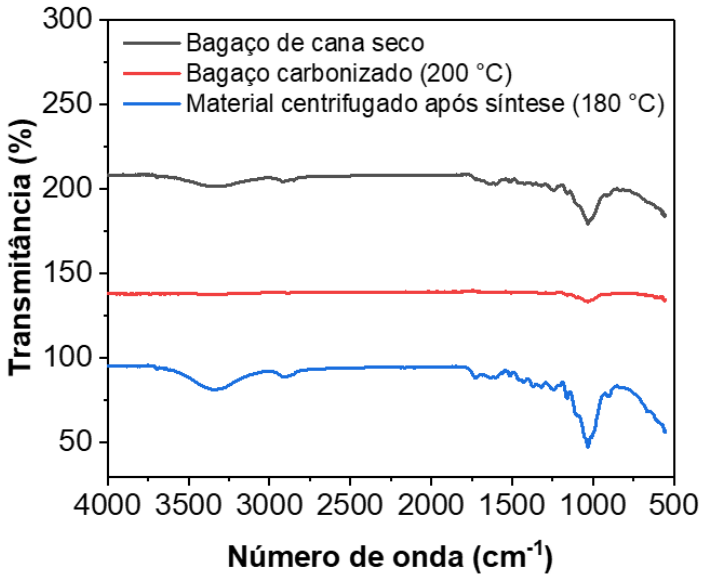
Fonte: O autor (2022).

Segundo Li et al. (2014) e Sciortino, Cannizzo e Messina (2018) a dependência do comprimento de onda de excitação está relacionada às armadilhas de superfície. Principalmente a grupos C=O, C−O e O=C−OH, que podem introduzir estados de aprisionamento e que possuem vários níveis diferentes de energia (LI et al. 2014). Esses grupos funcionais podem ter origem na própria estrutura do bagaço ou quebra de polímeros como hemicelulose, celulose e lignina por degradação térmica na temperatura de síntese que foi de 180 °C por 10 horas.

4.3.5 Espectros no infravermelho dos pontos de carbono obtidos através da carbonização do bagaço de cana seco nas temperaturas de 200 °C

Para os espectros de infravermelho foram utilizadas as amostras do bagaço de cana seco, do bagaço de cana com carbonização prévia no forno a 200 °C e o material centrifugado após a síntese solvotermal a 180 °C, como mostra a Figura 56.

Figura 56 - Infravermelho do bagaço de cana seco, bagaço carbonizado a 200 °C e o material centrifugado após a síntese.



Fonte: O autor (2022).

Nos espectros de absorção na região do infravermelho é possível observar que o bagaço carbonizado no forno a 200 °C não possui as bandas de vibração do grupo OH na faixa de 3.500 – 3.000 cm^{-1}, presentes no bagaço de cana, características de ligações de hidrogênio no grupo OH e também de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Além disso, o bagaço carbonizado apresenta apenas um único pico fraco, em 1.034 cm^{-1}, resultado de vibrações de alongamento C−O ou C−O−C. Já o material centrifugado apresenta características muito semelhantes ao material precursor, o bagaço de cana, apresentando banda de vibração de OH na faixa de 3.500 – 3.000 cm^{-1} mais intensa. Esta é uma faixa que está relacionada a estrutura cristalina da celulose. Próximo a 2.920 cm^{-1} temos vibrações de CH e em 2.850 cm^{-1} estiramento simétrico de CH e CH_2 que é característico da celulose. O pico em 1.730 cm^{-1} é característico de estiramento de C=O de hemicelulose não conjugada e em 1.247 cm^{-1} o pico da lignina. A banda de 1.604 cm^{-1} representa um trecho do anel aromático de lignina C=C e C=O, reforçado por uma banda de cerca de 1.515 cm^{-1} que mostra um trecho do anel de lignina aromático C=C. Na faixa de comprimento de onda em torno de 1.450 - 1.300 cm^{-1} encontra-se um grande acoplamento molecular, tornando os espectros dessa área muito complicados, envolvendo uma superposição de vários tipos de vibrações em lignina e carboidratos. Depois na área entre 1.200 - 1.100 cm^{-1} está relacionada a

principal contribuinte de celulose e hemicelulose. Já em 1.034 cm^{-1}, com intensidade maior, encontram-se as vibrações de alongamento C−O e na área de 1.166 cm^{-1} de trechos assimétricos C−O−C. O pico em 908 cm^{-1} é característica da ligação glicosídica de celulose (SUNARSIH; ANDAKA; WAHYUNINGTYAS, 2020).

Só com os espectros de infravermelho fica difícil afirmar se o material centrifugado contém apenas vestígios de celulose, hemicelulose e lignina, ou se também são pontos de carbono com grupos lignocelulósicos passivando a superfície.

4.3.6 Diálise dos PCs produzidos com o bagaço de cana carbonizado a 200 °C

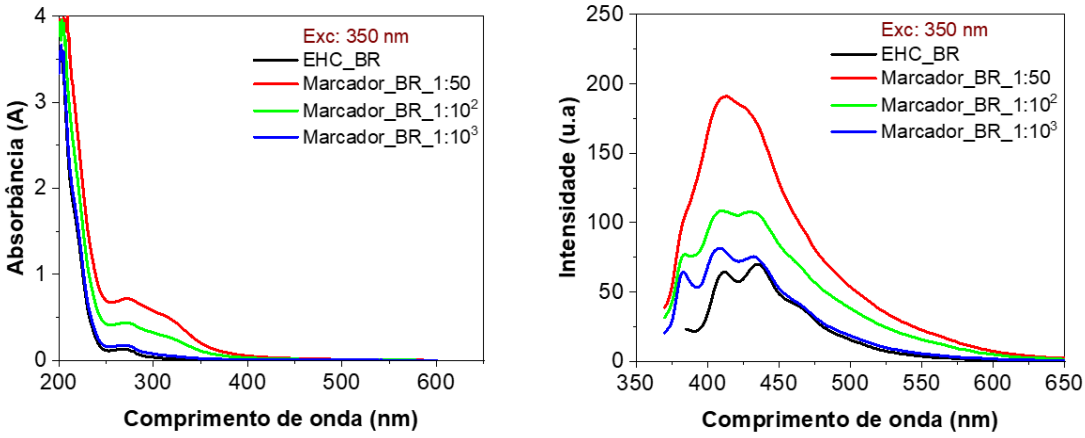
A diálise dos pontos de carbono teve como objetivo garantir uma distribuição de tamanho uniforme de nanopartículas para minimizar os problemas de polidispersão vistos no DLS. O procedimento teve duração de 3 dias e utilizou uma membrana de 1000 MWCO. Depois disso, o material dialisado passou por uma nova análise de tamanho utilizando o DLS. O índice de polidispersividade foi de 0,356, ou seja, menor do que o índice de polidispersão das amostras de pontos de carbono sem diálise utilizando o bagaço carbonizado a 200 °C. Isso mostra que a solução dialisada continuou apresentando polidispersão moderada. A polidispersividade na amostra após diálise pode ser justificada pela porosidade da membrana, que é em torno de 10 nm aproximadamente (GUO; SANTSCHI, 2006). Esta porosidade é maior do que as faixas de tamanhos obtidas na microscopia eletrônica de transmissão. Nesse caso uma mudança para uma membrana de 100 MWCO, a porosidade de aproximadamente 5 nm poderia resolver o problema.

O potencial zeta após a diálise foi de ζ = - 31,5 mV, resultado que indicou estabilidade moderada. Muito diferente do resultado antes da diálise que foi de ζ = - 6,89 mV, indicando coagulação ou floculação rápida e até instabilidade.

4.3.7 Marcação do etanol hidratado combustível utilizando os PCs produzidos com o bagaço de cana carbonizado a 200 °C

Para o teste de marcação do etanol hidratado combustível, foi coletado de 1 L de etanol no posto e depois foram feitas diluições 1:50, $1:10^2$ e $1:10^3$ (v/v) da solução mãe dos pontos de carbono em EHC. Não foram realizadas diluições maiores que $1:10^3$ dos pontos de carbono em EHC porque os espectros de absorção e emissão foram idênticos aos pontos de carbono em etanol, ou seja, não foi detectada a presença do marcador nos espectros de absorção e de emissão para diluições maiores que $1:10^3$. A detecção do marcador no etanol combustível pode ser feita através de um aparelho portátil utilizando os espectros de absorção ou emissão, como mostra a Figura 57. Os gráficos evidenciam que os objetivos do trabalho foram alcançados, e a marcação de etanol hidratado combustível com pontos de carbono foi bem sucedida.

Figura 57 – Marcação do etanol combustível coletado no posto BR.



Fonte: O autor (2022).

Entretanto, o etanol hidratado combustível dos postos apresentou contaminação com hidrocarbonetos e apresentou bandas de absorção em 271 nm, dentro da faixa do marcador. Para resolver esse problema seria necessária uma modificação na superfície dos pontos de carbono, deslocando a banda de absorção do marcador para comprimento de ondas maiores. Acredita-se que isso permitiria uma melhor detecção do marcador fora da faixa de contaminação do combustível. Na

diluição de $1:10^3$ a banda de absorção do marcador tem quase a mesma absorbância do etanol não marcado. Segundo a ANP, o marcador deve estar em concentrações de até 1 ppm, portanto a diluição de $1:10^3$ estaria acima do permitido na ordem de grandeza. A diluição de $1:10^6$ seria a melhor diluição para avaliar a utilização dos pontos de carbono como marcador, porém nesta diluição o marcador sintetizado neste trabalho não seria detectado. Nos espectros de emissão, a diluição de $1:10^3$ do marcador possuiu intensidade mais visível, mas ainda sofreu interferência da contaminação do etanol combustível. Nesse caso, o etanol poderia ser excitado nos mesmos comprimentos de onda que foram excitados os PCs da Figura 55 (seção 4.3.4), para observar se a banda de contaminação do etanol combustível teria o mesmo deslocamento da banda dos pontos de carbono em direção a comprimentos de ondas maiores. Dessa forma, a dependência do comprimento de onda de excitação dos PCs poderia contribuir para uma maior eficiência na marcação, caso a banda de contaminação do etanol não apresente emissão em comprimentos de ondas maiores onde os PCs são excitados.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível avaliar a produção e a utilização dos pontos de carbono como marcadores de combustível utilizando como material precursor o bagaço de cana, seco e carbonizado. Para diminuir custos na produção de um possível produto, apenas o bagaço de cana sêco poderia ser usado como precursor para os pontos de carbono, sem a necessidade da etapa de carbonização.

Todos os pontos de carbono produzidos tiveram formato esférico ou quase esférico, com uma faixa de tamanho muito próxima da literatura (menores que uma dezena de nm). No entanto, agregados de nanopartículas foram observados, demonstrando necessidade de maior controle de estabilidade coloidal destes materiais. Nesse caso ainda é preciso um estudo mais aprofundado do equipamento de DLS para saber se as amostras dos PCs obtidas são compatíveis com a análise no equipamento. Alguns parâmetros como índice de refração e concentração dos pontos de carbono podem interferir nos resultados mostrados no equipamento.

Os espectros de absorção dos pontos de carbono produzidos com o bagaço de cana e com o bagaço carbonizado a 200 °C não apresentaram diferenças significativas no perfil de absorção. As bandas de absorção ficaram dentro do que é visto na literatura, apresentando faixas de transições eletrônicas em comprimentos de onda característicos do núcleo de carbono e da superfície dos nanomateriais. No entanto, a largura da banda dos espectros de absorção sugeriu que a produção dos pontos de carbono no reator tem pouco controle nos parâmetros de tamanho, forma e agregação dos pontos de carbono. Assim, são necessários métodos de purificação e isolamento por faixa de tamanho dos pontos de carbono, para minimizar os efeitos de metais e outros fluoróforos resultantes do processo de produção na fluorescência dos pontos de carbono produzidos.

As diferentes temperaturas de carbonização no bagaço de cana impactaram na fluorescência dos pontos de carbono, ou seja, quanto maior foi a temperatura de carbonização no forno menor foi a fluorescência dos pontos de carbono produzidos para o bagaço carbonizado a 325 e 450 °C. Portanto, o estudo mostrou que altas temperaturas de carbonização no precursor interferiram negativamente na estrutura final da superfície dos pontos de carbono, retirando grupos funcionais ou fluoróforos que poderiam contribuir para o aumento de fluorescência das nanopartículas.

A dependência do comprimento de onda de excitação nos pontos de carbono obtidos do bagaço de cana carbonizado a 200 °C sugeriu diferentes estados de superfície com diferentes níveis de energia. Esses níveis foram resultantes da quebra das ligações poliméricas da celulose, hemicelulose e lignina do bagaço de cana e da mudança da estrutura do material para formação dos grupos de superfície nos pontos de carbono. Isso está de acordo com os espectros de infravermelho do material centrifugado, que mostrou a presença de grupos funcionais como hidroxila, carbonila e a presença de anéis aromáticos que podem indicar formação do núcleo das nanopartículas. No entanto, só o espectro de infravermelho não é capaz de identificar se o material centrifugado foi constituído de pontos de carbono ou simplesmente resíduos do bagaço carbonizado a 200 °C.

A diálise se mostrou eficaz na estabilização dos pontos de carbono do bagaço de cana carbonizado a 200 °C quando comparada ao potencial zeta antes e depois da diálise. Com relação às medidas de tamanho, os resultados não mudaram e isso pode estar ligado ao corte de massa molar da membrana utilizada, sendo necessária uma membrana com corte de peso molecular menor.

Conclui-se que os objetivos do trabalho foram alcançados, pois foi possível realizar a marcação do etanol hidratado combustível do posto com os pontos de carbono sintetizados neste trabalho. Entretanto, foi observada uma contaminação desse etanol com hidrocarbonetos de absorbância e emissão na mesma região do marcador. Isso dificultou a detecção em amostras mais diluídas e próximas da exigência de até 1 ppm pela ANP. Como perspectiva, a utilização de outro comprimento de onda de excitação pode ser usada para deslocar o comprimento de onda de fluorescência do marcador para longe da faixa de interferência da contaminação do etanol, melhorando a eficiência da marcação para concentrações baixas.

5.1 PERSPECTIVAS

- Testar vários comprimentos de ondas de excitação para o etanol hidratado combustível e acompanhar a intensidade e o deslocamento da banda

relacionada a contaminação por hidrocarbonetos para comprimento de ondas maiores que 450 nm.

- Avaliar possíveis mudanças nas propriedades físico-químicas do etanol hidratado combustível após a adição do marcador.
- Criar um protocolo de marcação para o etanol combustível que atenda aos requisitos da ANP.
- Passivar / Funcionalizar o marcador para otimizar suas propriedades ópticas.
- Realizar diálise com uma membrana de 500 MWCO para separar de forma mais eficaz os pontos de carbono com um tamanho específico e assim diminuir o índice de polidispersividade da solução na análise de DLS.

REFERÊNCIAS

A YOON, S.; OH, J. H.; KIM, S. K.; LEE, M. H.. Water-sensitive ratiometric fluorescent probes and application to test strip for rapid and reversible detection of water. **Dyes And Pigments**, [S.L.], v. 165, p. 421-428, jun. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.02.052.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – Resolução nº 3, de 19 /01/2011. Disponível em: https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-3-2011-?origin=instituicao
(acessado em 18/06/2022).

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – Resolução n° 19 de 15/04/2015. Disponível em www.anp.gov.br (acessado em 12/04/2022).

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – Resolução n° 707 de 18/11/2017. Disponível em https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-707-2017-dispoe-sobre-a-alteracao-da-resolucao-anp-no-3-de-19-de-janeiro-de-2011-que-institui-o-programa-de-marcacao-compulsoria-de-produtos-e-determina-a-identificacao-mediante-marcacao-dos-hidrocarbonetos-liquidos-nao-destinados-a-formulacao-de-gasolina-ou-oleo-diesel?origin=instituicao&q=Marca%C3%A7%C3%A3o%20compuls%C3%B3ria (acessado em 21/04/2022).

AITA, G. M.; KIM, Mi.. Pretreatment Technologies for the Conversion of Lignocellulosic Materials to Bioethanol. **Acs Symposium Series**, [S.L.], p. 117-145, jan. 2010. American Chemical Society. http://dx.doi.org/10.1021/bk-2010-1058.ch008.

ALMEIDA, M.A., COLOMBO, R.. Production Chain of First-Generation Sugarcane Bioethanol: Characterization and Value-Added Application of Wastes. **Bioenerg. Res.** (2021). https://doi.org/10.1007/s12155-021-10301-4.

ALVES, P. **Queima da palha de cana-de-açúcar causa impacto ambiental e danos à saúde de moradores da Zona da Mata**. 2021.
Disponível em: https://g1.globo.com/pe/pernambuco/noticia/2021/09/20/queima-da-palha-de-cana-de-acucar-causa-impacto-ambiental-e-danos-a-saude-de-moradores-da-zona-da-mata.ghtml. Acesso em: 01 maio 2022.

ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. PROGRAMA DO PROÁLCOOL E O ETANOL NO BRASIL. **Engevista**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 127-136, 2 fev. 2010. Disponível em: https://periodicos.uff.br/engevista/article/view/8847. Acesso em: 05 fev. 2022.

ANTUNES, F. A. F.; CHANDEL, A. K.; TERÁN-HILARES, R.; MILESSI, T. S. S.; TRAVALIA, B. M.; FERRARI, F. A.; HERNANDEZ-PÉREZ, A. F.; RAMOS, L.; MARCELINO, P. F.; BRUMANO, L. P.. Biofuel Production from Sugarcane in

Brazil. **Sugarcane Biofuels**, [S.L.], p. 99-121, 2019. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-18597-8_5.

Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2021 / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2008- . ISSN 1983-5884.

ANWAR, Sadat; DING, Haizhen; XU, Mingsheng; HU, Xiaolong; LI, Zhenzhen; WANG, Jingmin; LIU, Li; JIANG, Lei; WANG, Dong; DONG, Chen. Recent Advances in Synthesis, Optical Properties, and Biomedical Applications of Carbon Dots. **Acs Applied Bio Materials**, [S.L.], v. 2, n. 6, p. 2317-2338, 16 maio 2019. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/acsabm.9b00112.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L.. O equilíbrio: a pressão de vapor. In: ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L.. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018. Cap. 5. p. 349-356.

BAO, L.; ZHANG, Z.; TIAN, Z.; ZHANG, L.; LIU, C.; LIN, Y.; QI, B.; PANG, D.. Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: from preparation to luminescence mechanism. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 23, n. 48, p. 5801-5806, 6 dez. 2011. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/adma.201102866.

BARBOSA, C.; NEVES, E.. **ANP acha combustível adulterado em postos da BR, Shell e Ipiranga**. 2016. Disponível em: https://veja.abril.com.br/coluna/radar/anp-acha-combustivel-adulterado-em-postos-da-br-shell-e-ipiranga/. Acesso em: 14 fev. 2022.

BESTDEAL. **Reator hidrotermal de aço inoxidável da autoclave + síntese da câmara 10 ml, 20 ml, 25 ml, 100 ml, 200 ml, 300ml**. Disponível em: https://pt.bestdealplus.com/product/3480844/Reator-hidrotermal-de-aco-inoxidavel-da-autoclave-sintese-da-camara-10-ml-20-ml-25-ml-100-ml-200-ml-300ml. Acesso em: 26 maio 2022.

BHATTACHARJEE, S.. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal Of Controlled Release**, [S.L.], v. 235, p. 337-351, ago. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017.

BOTTOM, R.. Thermogravimetric Analysis: introduction. In: GABBOTT, P. (ed.). **Principles and Applications of Thermal Analysis**. [S.l]: Blackwell Publishing Ltd, 2008. Cap. 3. p. 87-88.

BUENO, L.; PAIXÃO, T. R. L. C.. A copper interdigitated electrode and chemometrical tools used for the discrimination of the adulteration of ethanol fuel with water. **Talanta**, [S.L.], n. 87, p. 219-215, 5 out. 2011.

BUTHIYAPPAN, A.; GOPALAN, J.; RAMAN, A. A. A.. Synthesis of iron oxides impregnated green adsorbent from sugarcane bagasse: characterization and evaluation of adsorption efficiency. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.],

v. 249, p. 109323, nov. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109323.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M.. Apparatus: safety and maintenance of autoclaves. In: BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M.. **Handbook of Hydrothermal Technology**. 2. ed. [S.L]: William Andrew, 2013. Cap. 3. p. 76-136.

CARBONARO, C. M.; CHIRIU, D.; STAGI, L.; CASULA, M. F.; THAKKAR, S. V.; MALFATTI, L.; SUZUKI, K.; RICCI, P. C.; CORPINO, R.. Carbon Dots in Water and Mesoporous Matrix: chasing the origin of their photoluminescence. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 122, n. 44, p. 25638-25650, 16 out. 2018. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08012.

CARBONARO; CORPINO; SALIS; MOCCI; THAKKAR; OLLA; RICCI. On the Emission Properties of Carbon Dots: reviewing data and discussing models. **C — Journal Of Carbon Research**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 60, 2 out. 2019. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/c5040060.

Cartilha do posto revendedor de combustíveis / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 6. ed. - Rio de Janeiro: ANP, 2017. 22 p.; il.

CHAI, X.; HE, H.; FAN, H.; KANG, X.; SONG, X.. A hydrothermal-carbonization process for simultaneously production of sugars, graphene quantum dots, and porous carbon from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 282, p. 142-147, jun. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.126.

CHANDEL, A. K.; FORTE, M. B. S.; GONÇALVES, I. S.; MILESSI, T. S.; ARRUDA, P. V.; CARVALHO, W.; MUSSATTO, S. I.. Brazilian biorefineries from second generation biomass: critical insights from industry and future perspectives. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [S.L.], v. 15, n. 4, p. 1190-1208, 19 maio 2021. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/bbb.2234.

CHOI, Y.; CHOI, Y.; KWON, O.; KIM, B.. Carbon Dots: bottom-up syntheses, properties, and light-harvesting applications. **Chemistry - An Asian Journal**, [S.L.], v. 13, n. 6, p. 586-598, 21 fev. 2018. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/asia.201701736.

COMIN, M.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R.; TRINDADE, M. A. G.. Corantes de combustíveis: da marcação aos métodos de detecção. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (org.). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. São Paulo: Editora Unesp, 2016. Cap. 4. p. 65-67.

Como interpretar os dados do Zetasizer Nano: Análise de Potencial Zeta. [S.l]: Malvern Panalytical, 2015. (58 min.), son., color. Série Linha Zetasizer Nano. Disponível em: https://www.malvernpanalytical.com/br/learn/events-and-training/webinars/W150603InterpretarDadosZetaNano. Acesso em: 01 jun. 2022.

Companhia Nacional de Abastecimento (Conab). Acomp. safra brasileira de cana-de-açúcar, Brasília, v. 8 – Safra 2021-22, n. 2- Segundo levantamento, p. 1-62, Agosto 2021. ISSN: 2318-7921.
CORDELLINI, D. F.. O etanol na estrutura dos biocombustíveis no Brasil. **Rev. Fae,** Curitiba, v. 21, n. 1, p. 19-35, jan. 2018.

CORTEZ, L. A. B.. **Universidades e empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2016. 221 p.

CUEVA-ORJUELA, J. C.; HORMAZA-ANAGUANO, A. del S.; MERINO-RESTREPO, A.. Sugarcane bagasse and its potential use for the textile effluent treatment. **Dyna**, [S.L.], v. 84, n. 203, p. 291-297, 1 out. 2017. Universidad Nacional de Colombia. http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v84n203.61723.

DILLON, H. E.; PENONCELLO, S. G.. A Fundamental Equation for Calculation of the Thermodynamic Properties of Ethanol. **International Journal Of Thermophysics**, [S.L.], v. 25, n. 2, p. 321-335, mar. 2004. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1023/b:ijot.0000028470.49774.14.

DU, F.; ZHANG, M.; LI, X.; LI, J.; JIANG, X.; LI, Z.; HUA, Y.; SHAO, G.; JIN, J.; SHAO, Q.. Economical and green synthesis of bagasse-derived fluorescent carbon dots for biomedical applications. **Nanotechnology**, [S.L.], v. 25, n. 31, p. 1-10, 18 jul. 2014. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/25/31/315702.

DUNHAM, F. B.; BOMTEMPO, J. V.; FLECK, D. L. A Estruturação do Sistema de Produção e Inovação Sucroalcooleiro como Base para o Proálcool. **Revista Brasileira de Inovação**, Campinas, SP, v. 10, n. 1, p. 35–72, 2011. DOI: 10.20396/rbi.v10i1.8649009. Disponível em: https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/rbi/article/view/8649009. Acesso em: 22 abr. 2022.

EL-SHABASY, R. M.; ELSADEK, M. F.; AHMED, B. M.; FARAHAT, M. F.; MOSLEH, K. N.; TAHER, M. M.. Recent Developments in Carbon Quantum Dots: Properties, Fabrication Techniques, and Bio-Applications.**Process**, [S.L], v. 9, n. 388, p. 1-24, 2021. https://doi.org/10.3390/pr9020388.

FIGUEIREDO, Monique K-K *et al*. Sensibility of hydrous ethanol adulteration detection using ultrasonic parameters validated in a metrological base. **Journal of Physics: Conference Series**, [S.L.], n. 279, p. 2-6, 14 mai. 2011.

GANGULY, Sayan; DAS, Poushali; BANERJEE, Susanta; DAS, Narayan Chandra. Advancement in science and technology of carbon dot-polymer hybrid composites: a review. **Functional Composites And Structures**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 022001, 9 maio 2019. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/2631-6331/ab0c80.

GAYEN, B.; PALCHOUDHURY, S.; CHOWDHURY, J.. Carbon Dots: a mystic star in the world of nanoscience. **Journal Of Nanomaterials**, [S.L.], v. 2019, p. 1-19, 11 dez. 2019. Hindawi Limited. http://dx.doi.org/10.1155/2019/3451307.

GOBBI, A. L.; BUFON, C. C. B.; PIAZZETTA, M. H. O.; ZAMBROZI, P. J.; MURER, R. C.. **Dispositivo sensor para determinação da concentração de analitos em**

fase líquida, preferencialmente álcool e/ou água, e método de construção do dispositivo sensor. BR n. BR102014009745A2. Depósito: 24 abr. 2014. Concessão: 30 mar. 2021.

GUO, L.; SANTSCHI, P. H.. Ultrafiltration and its Applications to Sampling and Characterisation of Aquatic Colloids. **Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation**, v. 10, p. 159-221, 2006.

GUO, R.; LI, L.; WANG, B.; XIANG, Y.; ZOU, G.; ZHU, Y.; HOU, H.; JI, X.. Functionalized carbon dots for advanced batteries. **Energy Storage Materials**, [S.L.], v. 37, p. 8-39, maio 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2021.01.020.

JÚNNYOR, W. S. G. **Compactação de solos cultivados com cana-de-açúcar: efeitos do tráfego e de sistemas de manejo**. 2018. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agronômico Campinas, Campinas, Sp, 2018.

KAFRUNI, S.; SENA, J. R.. **Fraudes no setor de combustíveis provocam perda de R$ 23 bilhões por ano**. 2020. Correio Braziliense. Disponível em: https://www.correiobraziliense.com.br/economia/2020/11/4890596-fraudes-no-setor-de-combustiveis-provocam-perda-de-rs-23-bilhoes-por-ano.html. Acesso em: 14 fev. 2022.

KARP, S. G.; MEDINA, J. D. C.; LETTI, L. A. J.; WOICIECHOWSKI, A. L.; CARVALHO, J. C.; SCHMITT, C. C.; PENHA, R. O.; KUMLEHN, G. S.; SOCCOL, C. R.. Bioeconomy and biofuels: the case of sugarcane ethanol in brazil. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 899-912, 19 fev. 2021. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/bbb.2195.

KHALIL, M. J.; ASLAM, M.; AHMAD, S.. Utilization of sugarcane bagasse ash as cement replacement for the production of sustainable concrete – A review. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 270, p. 121371, fev. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121371.

KIM, S.; HWANG, S. W.; KIM, M.; SHIN, D.Y.; SHIN, D. H.; KIM, C. O.; YANG, S. B.; PARK, J. H.; HWANG, E.; CHOI, S.. Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots: interplay between size and shape. **Acs Nano**, [S.L.], v. 6, n. 9, p. 8203-8208, 15 ago. 2012. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/nn302878r.

LI, H.; HE, X.; KANG, Z.; HUANG, H.; LIU, Y.; LIU, J.; LIAN, S.; TSANG, C. A.; YANG, X.; LEE, S.. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 49, n. 26, p. 4430-4434, 9 jun. 2010. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/anie.200906154.

LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z.. Carbon quantum dots and their applications. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 362-381, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c4cs00269e.

LIMA, P. C. R. **Os carros flex fuel no Brasil.** Brasília, DF: Câmara dos Deputados, 2009. Nota Técnica da Câmera dos Deputados. Disponível em: https://www.bing.com/newtabredir?url=https%3A%2F%2Fbd.camara.leg.br%2Fbd%2Fbitstream%2Fhandle%2Fbdcamara%2F1314%2Fcarros_flexfuel_lima.pdf%3Fsequence%3D1. Acesso em: 22 abr. 2022.

LIU, Yanhong; HUANG, Hui; CAO, Weijing; MAO, Baodong; LIU, Yang; KANG, Zhenhui. Advances in carbon dots: from the perspective of traditional quantum dots. **Materials Chemistry Frontiers**, [S.L.], v. 4, n. 6, p. 1586-1613, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/d0qm00090f.

LOPES, C. H.; GABRIEL, A. V. M. D.; BORGES, M. T. M. R. **Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar tecnologia de produção de etanol**. São Carlos, Sp, Brasil: Departamento de Produção Gráfica – Ufscar, 2011. 129 p.

MACHADO, C. E.; VIEIRA, K. O.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A.. Carbon Quantum Dots: chemical synthesis, properties and applications. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 1306-1346, 2015. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150073.

MARCOLIN, N. **Era quase aguardente**. 2008. Disponível em: https://agencia.fapesp.br/era-quase-aguardente/8575/. Acesso em: 22 abr. 2022.

MICHAILOS, S. E.; WEBB, C.. Biorefinery Approach for Ethanol Production From Bagasse. In: RAY, R. C.; RAMACHANDRAN, S.. **Bioethanol production from food crops**: sustainable sources, interventions and challenges. London: Elsevier, 2019. Cap. 16. p. 319-342.

MINTZ, K. J.; BARTOLI, M.; ROVERE, M.; ZHOU, Y.; HETTIARACHCHI, S. D.; PAUDYAL, S.; CHEN, J.; DOMENA, J. B.; LIYANAGE, P. Y.; SAMPSON, R.. A deep investigation into the structure of carbon dots. **Carbon**, [S.L.], v. 173, p. 433-447, mar. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.017.

MIRZA, S. S.; QAZI, J. I.; LIANG, Y.; CHEN, S.. Growth characteristics and photofermentative biohydrogen production potential of purple non sulfur bacteria from sugar cane bagasse. **Fuel**, [S.L.], v. 255, p. 115805, nov. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115805.

MORAES, M. A. F. D. de. **A desregulamentação do setor sucroalcooleiro do Brasil**. Americana: Caminho Editorial, 2000. 238 p.

MORAES, M., BACCHI, M.. Etanol: do início às fases atuais de produção. **Revista de Política Agrícola**, [S.l], 23, fev. 2015.
Disponível em: <https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/view/950>. Acesso em: 22 Abr. 2022.

MORAIS, L. C.; MAIA, A. A. D.; GUANDIQUE, M. E. G.; ROSA, A. H.. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 129, n. 3, p. 1813-1822, 3 abr. 2017. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6329-x.

MORAIS, L. C.; MAIA, A. A. D.; GUANDIQUE, M. E. G.; ROSA, A. H.. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 129, n. 3, p. 1813-1822, 3 abr. 2017. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6329-x.

NETO A. C; OLIVEIRA, E. C. S.; JÚNIOR, V. L.; CASTRO, E. V. R.; ROMÃO W.; SILVA R. C.; PEREIRA, R. G.; STEN, T.; FILGUEIRAS, P. R.; POPPI, R. J.. Quality control of ethanol fuel: Assessment of adulteration with methanol using H NMR. **Fuel**, [S.L.], n. 135, p. 387-392, 21 jul. 2014.

NIGRO, F.; SZWARC, A. O etanol como combustível. In: SOUSA, E. L. L. de; MACEDO, I. de C. (Org.). **Etanol e bioeletricidade**: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética. São Paulo: Luc Projetos de Comunicação, 2010. cap. 6, p. 154-189.

ORDOÑEZ, R.. **Especialistas indicam como identificar uma possível fraude em combustíveis**. 2017. O Globo. Disponível em: https://oglobo.globo.com/economia/especialistas-indicam-como-identificar-uma-possivel-fraude-em-combustiveis-21518480. Acesso em: 14 fev. 2022.

PADOVAN, M.. **Monocultura e os riscos à saúde do planeta e à nossa.** 2018. Disponível em: https://www.miltonpadovan.com.br/blog/monocultura/. Acesso em: 27 abr. 2022.

PANDIYAN, S.; ARUMUGAM, L.; SRIRENGAN, S. P.; PITCHAN, R.; SEVUGAN, P.; KANNAN, K.; PITCHAN, G.; HEGDE, T. A.; GANDHIRAJAN, V.. Biocompatible Carbon Quantum Dots Derived from Sugarcane Industrial Wastes for Effective Nonlinear Optical Behavior and Antimicrobial Activity Applications. **Acs Omega**, [S.L.], v. 5, n. 47, p. 30363-30372, 19 nov. 2020. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c03290.

PEREIRA, B. R.; MELLO, L.; FERREIRA, D.; TAMBOR, J. H. M.. PRODUÇÃO DO ETANOL E SUA MITIGAÇÃO DE EMISSÃO DE POLUENTES. **Brasil Para Todos-Revista Internacional**, v. 8, n. 1, p. 13-21, 2020.

PUGLIESE, L.; LOURENCETTI, C.; RIBEIRO, M. L. IMPACTOS AMBIENTAIS NA PRODUÇÃO DO ETANOL BRASILEIRO: UMA BREVE DISCUSSÃO DO CAMPO À INDÚSTRIA. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, *[S. l.]*, v. 20, n. 1, p. 142-165, 2017. DOI: 10.25061/2527-2675/ReBraM/2017.v20i1.472. Disponível em: https://www.revistarebram.com/index.php/revistauniara/article/view/472. Acesso em: 27 abr. 2022.

RAJAMANI, S.; SANTHOSH, R.; RAGHUNATH, R.; JADHAV, S. A.. Value-added chemicals from sugarcane bagasse using ionic liquids. **Chemical Papers**, [S.L.], v. 75, n. 11, p. 5605-5622, 25 jun. 2021. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s11696-021-01732-6.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T.. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, [S.L.], v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000500025.

SCHÖFFSKI, K.; STROHM, D.. Karl Fischer Moisture Determination. **Encyclopedia Of Analytical Chemistry**, [S.L.], p. 1-13, 30 out. 2000. Wiley. ttp://dx.doi.org/10.1002/9780470027318.a8102.

SCIORTINO, A.; CANNIZZO, A.; MESSINA, F.. Carbon Nanodots: a review—from the current understanding of the fundamental photophysics to the full control of the optical response. **C**, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 67, 13 dez. 2018. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/c4040067.

SHAHVAR, Ali; SHAMSAEI, Danial; SARAJI, Mohammad. A portable smartphone-based colorimetric sensor for rapid determination of water content in ethanol. **Measurement**, [S.L.], v. 150, p. 107068, jan. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107068.

SHANG, J.i; MA, L.; LI, J.; AI, W.; YU, T.; GURZADYAN, G. G.. The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 1-8, 9 nov. 2012. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1038/srep00792.

SOARES, A., ZUKOWSKI JUNIOR, J.. O Brasil como grande player no mercado mundial de etanol. **Revista de Política Agrícola**, Local de publicação (editar no plugin de tradução o arquivo da citação ABNT), 30, out. 2021. Disponível em: <https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/view/1649>. Acesso em: 19 Mar. 2022.

STRECK, C. A.; REINERT, D. J.; REICHERT, J. M.; KAISER, D. R. Modificações em propriedades físicas com a compactação do solo causada pelo tráfego induzido de um trator em plantio direto. **Revista Ciência Rural**, v. 34, n. 3, p. 755-760. 2004.

SUNARSIH, S; ANDAKA, G; WAHYUNINGTYAS, D. Characterization of morphological changes on modified sugarcane bagasse with potassium hydroxide. **Journal Of Physics**: Conference Series, [S.L.], v. 1511, n. 1, p. 012067, 1 mar. 2020. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1511/1/012067.

TORGBO, S.; QUAN, V.M.; SUKYAI, P.. Cellulosic value-added products from sugarcane bagasse. **Cellulose 28,** p**.** 5219–5240 (2021). https://doi.org/10.1007/s10570-021-03918-3.

TRINDADE, M. A. G.; STRADIOTTO, N. R.; ZANONI, M. V. B.. Corantes marcadores de combustíveis: legislação e métodos analíticos para detecção. **Química Nova**, [S.l], v. 34, n. 10, p. 1683-1691, 05 maio 2011.

TUERHONG, M.; XU, Y.; YIN, X.. Review on Carbon Dots and Their Applications. **Chinese Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 139-150, jan. 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2040(16)60990-8.

TUERHONG, M.; XU, Yang; Y., Xue-Bo. Review on Carbon Dots and Their Applications. **Chinese Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 139-150, jan. 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2040(16)60990-8.

VELLO, T. P.; de OLIVEIRA, R. F.; SILVA, G. O.; de CAMARGO, D. H. S.; BUFON C. C. B.. A simple capacitive method to evaluate ethanol fuel samples. **Scientific Reports**, [S.L.], ed. 43432, n. 7, p. 1-7, 27 fev. 2017.

VIDAL, M. F.. Produção e mercado de etanol. **Caderno Setorial ETENE.** Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, ano 5, n.121, jul.2020. (Série Caderno Setorial ETENE, n.121).

WANG, Junli; YANG, Yongzhen; LIU, Xuguang. Solid-state fluorescent carbon dots: quenching resistance strategies, high quantum efficiency control, multicolor tuning, and applications. **Materials Advances**, [S.L.], v. 1, n. 9, p. 3122-3142, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/d0ma00632g.

WANG, L.; ZHU, S.; WANG, H.; QU, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, Q.; XU, H.; HAN, W.; YANG, B.. Common Origin of Green Luminescence in Carbon Nanodots and Graphene Quantum Dots. **Acs Nano**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 2541-2547, 17 fev. 2014. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/nn500368m.

WEN, X.; YU, P.; TOH, Y.; HAO, X.; TANG, J.. Intrinsic and Extrinsic Fluorescence in Carbon Nanodots: ultrafast time-resolved fluorescence and carrier dynamics. **Advanced Optical Materials**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 173-178, fev. 2013. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/adom.201200046.

XU, Q.; KUANG, T.; LIU, Y.; CAI, L.; PENG, X.; SREEPRASAD, T. S.; ZHAO, P.; YU, Z.; LI, N.. Heteroatom-doped carbon dots: synthesis, characterization, properties, photoluminescence mechanism and biological applications. **Journal Of Materials Chemistry B**, [S.L.], v. 4, n. 45, p. 7204-7219, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c6tb02131j.

YAMAURA, M.. **Bagaço hidrofóbico como adsorvente de compostos orgânicos e processo de obtenção**. Titular: Comissão Nacional de Energia. BR n. PI 1001542-6 A2. Depósito: 06 maio 2010. Concessão: 18 ago. 2015. p. 1-6, 2015.

YAN, Fanyong; JIANG, Yingxia; SUN, Xiaodong; BAI, Zhangjun; ZHANG, Yan; ZHOU, Xuguang. Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: a review. **Microchimica Acta**, [S.L.], v. 185, n. 9, p. 1-34, 20 ago. 2018. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s00604-018-2953-9.

YUAN, F.; HE, P.; XI, Z.; LI, X.; LI, Y.; ZHONG, H.; FAN, L.; YANG, S.. Highly efficient and stable white LEDs based on pure red narrow bandwidth emission triangular carbon quantum dots for wide-color gamut backlight displays. **Nano Research**, [S.L.], v. 12, n. 7, p. 1669-1674, 8 maio 2019. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s12274-019-2420-x.

ZANATTA, E. R.; REINEHR, T. O.; AWADALLAK, J. A.; KLEINÜBING, S. J.; SANTOS, J. B. O.; BARICCATTI, R. A.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A.. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 125, n. 1, p. 437-445, 14 mar. 2016. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5378-x.

ZHANG, X.; JIANG, M.; NIU, N.; CHEN, Z.; LI, S.; LIU, S.; LI, J.. Natural-Product-Derived Carbon Dots: from natural products to functional materials. **Chemsuschem**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 11-24, 13 dez. 2017. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201701847.

ZHU, S.; WANG, L.; LI, B.; SONG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, G.; ZHANG, S.; LU, S.; ZHANG, J.; WANG, H.. Investigation of photoluminescence mechanism of graphene quantum dots and evaluation of their assembly into polymer dots. **Carbon**, [S.L.], v. 77, p. 462-472, out. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.051.

ZHU, S.; ZHANG, J.; TANG, S.; QIAO, C.; WANG, L.; WANG, H.; LIU, X.; LI, B.; LI, Y.; YU, W.; WANG, X.; SUN, H.; YANG, B.. Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: from fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications. **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v. 22, n. 22, p. 4732-4740, 20 jul. 2012. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201201499.