

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO LUMINESCENTES E SUA
APLICAÇÃO EM MEMBRANAS**

Lídia Caroline Goedel

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO LUMINESCENTES E SUA
APLICAÇÃO EM MEMBRANAS**

Lídia Caroline Goedel

Dissertação de mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química

Orientadora:

Prof.^a Dra. Isabel Cristina Tessaro

Coorientadora:

Prof.^a Dra. Liliane Damaris Pollo

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada *Síntese de nanopartículas de carbono luminescentes e sua aplicação em membranas* elaborada por Lídia Caroline Goedtel, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Banca 1 – Prof. Dr. André Rodrigues Muniz
UFRGS

Banca 2 – Prof.^a Dr.^a Annelise Kopp Alves
UFRGS

Banca 3 – Prof.^a Dr.^a Nara Regina de Souza Basso
PUCRS

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio incondicional, em especial, à minha mãe, pelo incentivo incansável para buscar e enfrentar novos desafios.

À professora Dra. Isabel Cristina Tessaro pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho, pela compreensão, apoio e por nunca ter desistido de mim, apesar das ausências e contratempos.

À professora Dra. Liliane Damaris Pollo pela orientação e instigação a novas ideias e tentativas.

Ao professor Dr. Fabiano Severo Rodembusch, cujo conhecimento e incontáveis análises de fotoluminescência foram fundamentais para este trabalho.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS pela disponibilização do MEV e MET para realização das análises de morfologia, em especial, à técnica Christiane Lopes pela paciência e tempo despendido.

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela disponibilização da estrutura, do uso da centrífuga e do espectrofotômetro, e pela realização das análises de TGA, FTIR e DRX.

Ao Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) da UFRGS, em especial o professor Dr. Cláudio Radtke, pela realização das análises de XPS e ângulo de contato.

Ao Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS por disponibilizar o uso do forno elétrico, da estufa e do sistema de permeação de gases.

Ao Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos (LATEPA) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS por disponibilizar o uso da centrífuga, do evaporador rotativo e da concentradora.

Aos colegas do LASEM, LATEM e LADENMP por tornarem os momentos no laboratório mais agradáveis e divertidos. À Dra. Cláudia Luchese e à Dra. Julia Frick Pavoni por toda a ajuda e apoio em todos os momentos. Ao futuro Eng. Químico e aluno de Iniciação Científica João Antônio Pereira de Paula por todas as horas de dedicação, disposição e novas ideias.

RESUMO

Pontos de carbono (C-dots) luminescentes foram produzidos utilizando a rota química (método *bottom-up*) pela carbonização a baixa temperatura do engaço de uva, um resíduo agroindustrial sazonal, de baixo custo e com elevado teor de carbono. Diferentes temperaturas de carbonização (220, 280 360, 600 e 800 °C) foram investigadas para a obtenção de C-dots provenientes do engaço de duas variedades de uva, Cabernet Sauvignon e Isabel, sendo este último mais estável termicamente de acordo com os resultados de análise térmica. Análises de caracterização confirmaram a formação de C-dots luminescentes, de formato quase esférico, com diâmetro médio inferior a 10 nm e estrutura amorfa. A espectroscopia de absorção no UV-Vis revelou perfis de absorção característicos para este tipo de nanopartículas e a emissão de fluorescência dos C-dots evidenciou comportamentos emissivos típicos, tais como espectro de emissão amplo e dependência da intensidade e do máximo de emissão com o comprimento de onda de excitação. A amostra sintetizada a partir do engaço de uva Isabel a 220 °C apresentou a maior intensidade de emissão no intervalo entre 400-500 nm para excitação em 360 nm. As análises de espectroscopia na faixa do infravermelho e de fotoelétrons excitados por raios X confirmaram a presença de grupos funcionais de superfície, que conferem elevada dispersão em água, hidrofiliçidade, estabilidade química e também são apontados como os responsáveis pela luminescência dos C-dots. Os resultados indicam, portanto, a viabilidade de obtenção de C-dots luminescentes a partir de uma fonte de carbono renovável e um processo de síntese simples, sem necessidade de etapa adicional de passivação para incremento da fotoluminescência. Neste trabalho também foi avaliado o efeito de incorporação de C-dots em membranas poliméricas de PES/DMSO e PES/DMF, preparadas a partir da técnica de inversão de fases. Resultados preliminares indicam que a incorporação de C-dots em membranas PES/DMSO não altera sua permeância hidráulica e características hidrofílicas. Contudo, para as membranas densas PES/DMF foi observado um aumento na permeabilidade e na seletividade para o par de gases CO₂/N₂, quando incorporadas de C-dots.

Palavras-chave: C-dots, nanopartículas de carbono fluorescentes, luminescência, engaço de uva, resíduo, membranas poliméricas, inversão de fases.

ABSTRACT

Luminescent carbon dots (C-dots) were obtained from a simple one-step green method through low temperature carbonization of grape stalks, a seasonal and low-cost agro-industrial waste with a high carbon content. Different carbonization temperatures (220, 280, 360, 600, and 800 °C) were experimented on two grape stalk varieties, Cabernet Sauvignon and Isabel, this last one being more thermally stable according to the thermogravimetric analysis. Characterization results confirmed luminescent C-dots formation, with an average size less than 10 nm, nearly spherical structures and amorphous nature. UV-vis absorption spectroscopy revealed C-dots characteristic profiles and the fluorescence emission highlighted a typical photophysical behavior, such as wide emission spectra and the dependence of the intensity and maximum emission on the excitation wavelength. A higher emission intensity was observed in the 400-500 nm range for C-dots from the Isabel grape stalk sample, synthesized at 220 °C, under 360 nm excitation. Infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy confirmed the presence of functional groups on the C-dots surface, which provide solubility, hydrophilicity, stability and are also related to the luminescence property. Therefore, the results indicate the viability of producing luminescent C-dots from a renewable carbon source, adopting a simple synthesis method with no need of any subsequent passivation steps for photoluminescence increment. This work has also evaluated the effect of C-dots incorporation on polymeric membranes of PES/DMSO and PES/DMF, prepared by the phase separation technique. Preliminary results indicate that the C-dots incorporation does not change the hydraulic permeation and hydrophilic characteristics of PES/DMSO membranes. However, a promising influence of C-dots was observed regarding the permeability and CO₂/N₂ selectivity of PES/DMF dense membranes.

Keywords: C-dots, fluorescent carbon nanoparticles, luminescence, grape stalks, waste carbon source, polymeric membranes, phase separation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Exemplos de alguns nanomateriais de carbono.	4
Figura 2.2: Número de artigos publicados sobre C-dots indexados na base de dados <i>Web of Science</i> , período de 2008 a 2018. Palavras de busca: C-dots, carbon dots, CDs.....	6
Figura 2.3: Métodos de obtenção de C-dots a partir de fontes distintas.....	7
Figura 2.4: Representação de C-dots (a) após tratamento de oxidação da superfície e (b) após funcionalização da superfície com reagentes de passivação.	8
Figura 2.5: Representação das possíveis transições eletrônicas de uma molécula orgânica. ...	12
Figura 2.6: (a) Espectros de absorção (linha preta) e emissão de FL (linha azul). (b) Espectros de absorção (linha preta) e emissão de FL (linhas coloridas, excitação de 320 a 480 nm).....	14
Figura 2.7: Exemplo de espectro de FTIR de C-dots sintetizados a partir de suco de banana.	16
Figura 2.8: Espectros de XPS de C-dots sintetizados a partir de: (a) cúrcuma, (b) ácido cítrico e (c) cabelo.	17
Figura 2.9: Difractogramas de C-dots sintetizados a partir de diferentes precursores: (a) pó de café, (b) casca de laranja e (c) suco de banana.....	17
Figura 2.10: Imagens de MET de C-dots sintetizados a partir de: (a) suco de banana, (b) suco de laranja e (c) ácido cítrico.	18
Figura 2.11: Caracterização de C-dots sintetizados a partir de ácido acético: (a) espectro de FL, (b) imagem de MET e (c) histograma da distribuição de tamanho.....	18
Figura 2.12: Caracterização de C-dots sintetizados a partir de ácido cítrico: (a) espectro de absorção UV-Vis e FL ($\lambda_{exc} = 360$ nm), (b) espectro de FL para diferentes λ_{exc} e (c) imagem de MET com histograma da distribuição de tamanho (detalhe).....	19
Figura 2.13: Morfologia do cacho de uva.....	21
Figura 2.14: Videiras mais conhecidas: <i>Vitis labrusca</i> (vinhos de mesa e suco) e <i>Vitis vinífera</i> (vinhos finos), respectivamente.	22
Figura 2.15: Estrutura e composição da biomassa lignocelulósica.	22
Figura 2.16: Representação esquemática das moléculas de (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina de eucalipto.	24
Figura 2.17: Termogramas do resíduo oriundo do processamento da uva.....	26

Figura 2.18: Curvas de TGA da hemicelulose, celulose e lignina.	27
Figura 2.19: Espectros de FTIR para diferentes frações granulométricas (Φ , mm) de engajo de uva.	28
Figura 2.20: Esquemas dos principais tipos de membranas.	30
Figura 2.21: Transporte em membranas porosas e densas.	31
Figura 2.22: Etapas do processo de inversão de fases combinando evaporação do solvente e precipitação por imersão em banho de não-solvente.	33
Figura 2.23: Método da gota séssil para medida do ângulo de contato.	37
Figura 2.24: Métodos de incorporação de C-dots em membranas: (a) membranas de nanocompósitos de película fina (TFN), (b) membranas compostas C-dots/polímero e (c) membranas com C-dots no topo do substrato.	39
Figura 3.1: Fluxograma das etapas envolvidas neste estudo.	41
Figura 3.2: Uvas das variedades (a) Cabernet Sauvignon e (b) Isabel, e (c) o engajo seco.	42
Figura 3.3: Etapas envolvidas na síntese dos C-dots.	43
Figura 3.4: Aspecto da amostra de engajo (a) <i>in natura</i> , (b) após carbonização e (c) após maceração.	44
Figura 3.5: Unidade repetitiva da poli(éter sulfona).	50
Figura 3.6: Esquema simplificado da unidade de filtração com membranas.	52
Figura 3.7: Esquema simplificado da unidade de permeação de gases em membranas.	55
Figura 4.1: Termograma das amostras de engajo de uva <i>in natura</i> e a indicação das temperaturas selecionadas para os testes de síntese dos C-dots.	58
Figura 4.2: Aspecto das amostras de (a) engajo <i>in natura</i> e C-dots sintetizados: (b) EIR-220 e (c) ECR-220.	59
Figura 4.3: Aspecto das dispersões aquosas (filtrado) das amostras de C-dots sintetizados a partir dos engajos de uva em diferentes temperaturas.	61
Figura 4.4: Efeito do tempo de carbonização dos C-dots nos espectros de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 360$ nm), sintetizados a 280 °C a partir do engajo de uva (a) Cabernet Sauvignon e (b) Isabel.	62

Figura 4.5: Efeito da quantidade de água utilizada na extração dos C-dots nos espectros de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 360$ nm), para amostras carbonizadas a 600 °C a partir do engaço de Cabernet Sauvignon.....	63
Figura 4.6: Efeito da temperatura de carbonização dos C-dots nos espectros de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 360$ nm), obtidos a partir de engaço de Cabernet Sauvignon no tempo de 2 h.	63
Figura 4.7: Espectros de (a) absorção UV-Vis e (b) FL ($\lambda_{exc} = 360$ nm) de C-dots sintetizados a partir das duas variedades de engaço utilizadas, em diferentes temperaturas e tempo de carbonização de 2 h.	64
Figura 4.8: Espectro de fotoluminescência para diversos comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis das amostras (a) EIR-220 e (b) ECR-220, ambas carbonizadas a 220 °C e no tempo de 2 h.	65
Figura 4.9: Espectro de fotoluminescência normalizado, para diversos comprimentos de onda de excitação, das amostras(a) EIR-220 e (b) ECR-220, ambas carbonizadas a 220 °C e no tempo de 2 h.	66
Figura 4.10: Espectros de FTIR dos engaços de uva Cabernet Sauvignon e Isabel <i>in natura</i>	67
Figura 4.11: Espectros de FTIR do engaço de uva Cabernet Sauvignon <i>in natura</i> e das amostras carbonizadas a 220 °C, 360 °C por 2 h e a 600 °C por 1,5 h.	69
Figura 4.12: Espectros de FTIR do engaço de uva Isabel <i>in natura</i> e das amostras carbonizadas a 220 °C e 360 °C.	69
Figura 4.13: Espectros de XPS de varredura em baixa resolução (<i>Survey</i>) para as amostras: (a) EIR-220, (b) EIR-360 e (c) ECR-220.	71
Figura 4.14: Difratoogramas das amostras de engaço de uva e C-dots sintetizados a partir de diferentes temperaturas e tempos de carbonização.....	73
Figura 4.15: Imagens de MET das amostras (a) EIR-220, (b) EIR-360 e (c) ECR-220.	74
Figura 4.16: Distribuição de tamanhos da amostra (a) EIR-220 e (b) EIR-360, de engaço de uva Isabel, e (c) ECR-220, de engaço de uva Cabernet Sauvignon.	74
Figura 4.17: Testes de dispersão dos C-dots, amostras (i) EIR-220 e (ii) ECR-220, em (a) água, (b) DMSO, (c) DMF, (d) metanol e (e) DMAc.	76

Figura 4.18: Fotografias das membranas porosas obtidas pela técnica de evaporação imersão em banho de não solvente (a) PES/DMSOp, (b) PES/DMSO-0,1p e (c) PES/DMSO-0,5p. ...	77
Figura 4.19: Fotografias das membranas densas obtidas pela evaporação do solvente (a) PES/DMSOd, (b) PES/DMSO-0,1d e (c) PES/DMSO-0,5d.	77
Figura 4.20: Fotografias das membranas densas obtidas pela evaporação do solvente (a) PES/DMF, (b) PES/DMF-0,1 e (c) PES/DMF-0,5.....	77
Figura 4.21: Fluxo permeado de água das membranas porosas em diferentes pressões a 25 °C (a) PES/DMSOp, (b) PES-DMSO-0,1p e (c) PES-DMSO-0,5p.....	78
Figura 4.22: Gota de água, após 30 s, sobre a superfície das membranas porosas (a) PES/DMSOp, (b) PES-DMSO-0,1p e (c) PES-DMSO-0,5p.....	80
Figura 4.23: Micrografias da superfície das membranas porosas (a) PES/DMSOp, (b) PES/DMSO-0,1p e (c) PES/DMSO-0,5p. Magnificação de 5000× e voltagem de aceleração de 15 kV.	82
Figura 4.24: Micrografias da seção transversal das membranas porosas (a) PES/DMSOp e (b) PES/DMSO-0,1p (aumento de 500× e 15kV)......	82
Figura 4.25: Micrografias da seção transversal das membranas porosas (a) PES/DMSOp, (b) PES/DMSO-0,1p e (c) PES/DMSO-0,5p (aumento de 2000× e 15 kV).	83
Figura 4.26: Micrografias da seção transversal das membranas porosas (a) PES/DMSOp e (b) PES/DMSO-0,1p (aumento de 5000× e 15 kV).	84
Figura 4.27: Fotografias das amostras (a) ECR-220 e (b) EIR-220 após incubação microbiana com a dispersão aquosa dos C-dots (i) no filtrado puro e (ii) em dispersão diluída do filtrado em 1:20 v/v.....	86
Figura 4.28: Fotografia das amostras após incubação microbiana com as membranas (a) porosas de PES/DMSO, (b) densas de PES/DMSO e (c) densas de PES/DMF, com incorporação de (i) 0,1 % e (ii) 0,5 % de C-dots.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estruturas cromóforas em moléculas orgânicas e transições eletrônicas.	13
Tabela 2.2: Composição de diferentes tipos de biomassas lignocelulósicas (base seca).	23
Tabela 2.3: Composição lignocelulósica de diferentes engaços de uva.	25
Tabela 2.4: Composição elementar de amostras de bagaço e engaço de uva.	28
Tabela 3.1: Condições de carbonização dos engaços de uva na obtenção dos C-dots.	45
Tabela 3.2: Composição das soluções poliméricas e membranas obtidas.	51
Tabela 3.3: Condição ambiente durante o preparo das membranas.	52
Tabela 4.1: Composição química dos engaços de uva Cabernet Sauvignon e Isabel (base seca).	59
Tabela 4.2: Composição elementar das amostras de engaço de uva <i>in natura</i> e dos C-dots sintetizados em diferentes temperaturas.	60
Tabela 4.3: Ligações presentes nas amostras de C-dots identificadas a partir das deconvoluções dos espectros C 1s, O 1s e N 1s.	72
Tabela 4.4: Comparação de valores de permeância hidráulica de membranas de PES, sem e com incorporação de nanomateriais.	79
Tabela 4.5: Comparação de valores de ângulo de contato de membranas de PES preparadas com diferentes solventes.	80
Tabela 4.6: Comparação de valores de ângulo de contato de membranas de PES com incorporação de diferentes nanomateriais.	81
Tabela 4.7: Valores de permeabilidade e seletividade ideal para as membranas densas de PES/DMF testadas com os gases puros N ₂ e CO ₂ em sistema de permeação de bancada.	85
Tabela 4.8: Comparação de valores de permeabilidade para o gás CO ₂ de membranas de PES sem e com incorporação de nanomateriais.	85

LISTA DE ABREVIATURAS

AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
CDO	Comprimento de onda
C-dots	Pontos de carbono
CNPs	Nanopartículas de carbono (<i>carbon nanoparticles</i>)
CQDs	Pontos quânticos de carbono (<i>carbon quantum dots</i>)
DMAc	N,N-dimetilacetamida
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
FDA	Fibra em detergente ácido
FDN	Fibra em detergente neutro
FL	Fluorescência
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GQDs	Pontos quânticos de grafeno (<i>graphene quantum dots</i>)
IV	Infravermelho
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MF	Microfiltração
MME	Ministério de Minas e Energia
MWCNT	Nanotubos de carbono de parede múltipla (<i>multi wall carbon nanotubes</i>)
NF	Nanofiltração
NIPS	Inversão de fases induzida por não-solvente
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NPs	Nanopartículas
OD	Osmose direta
OI	Osmose inversa
PCA	<i>Plate Count Agar</i>
PEG	Poli(etilenoglicol)
PES	Poli(éter sulfona)
PG	Permeação de gases
PV	Pervaporação
QDs	Pontos quânticos (<i>quantum dots</i>)
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples (<i>single wall carbon nanotubes</i>)

TFN	Nanocompósito de película fina (<i>thin film nanocomposite</i>)
TGA	Análise termogravimétrica
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
VIPS	Inversão de fases induzida por vapor
Vis	Visível
WCA	Ângulo de contato (<i>water contact angle</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Carbono.....	3
2.2. Nanopartículas de carbono	5
2.3. Métodos de síntese de C-dots	6
2.3.1. Método <i>top-down</i>	9
2.3.2. Método <i>bottom-up</i>	9
2.4. Características dos C-dots.....	10
2.4.1. Caracterização dos C-dots	11
2.4.1.1. Absorção e Fotoluminescência	11
2.4.1.2. Composição química, estrutura e morfologia	15
2.5. Aplicações dos C-dots	19
2.6. Síntese de C-dots a partir de resíduos.....	20
2.6.1. Engaço de uva como fonte de carbono para a síntese de C-dots.....	20
2.6.2. Composição do engaço de uva	22
2.6.3. Caracterização do Engaço	25
2.7. Processos de separação com membranas.....	29
2.7.1. Técnica de inversão de fases	31
2.7.2. Caracterização de membranas	33
2.7.3. Parâmetros de desempenho	34
2.7.3.1. Permeabilidade e Permeância	34
2.7.3.2. Seletividade.....	36
2.7.3.3. Caráter hidrofílico	37
2.7.4. Incorporação de C-dots em membranas	38

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Engaço de uva	41
3.2. Síntese dos C-dots	42
3.3. Caracterização das amostras.....	45
3.3.1. Análise Termogravimétrica	45
3.3.2. Composição Química.....	46
3.3.3. Análise Elementar.....	47
3.3.4. Espectroscopia de Absorção e Fotoluminescência	47
3.3.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	48
3.3.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	48
3.3.7. Difração de Raios X.....	49
3.3.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão	49
3.4. Aplicação de C-dots em membranas poliméricas	49
3.4.1. Dispersão dos C-dots em solventes	49
3.4.2. Par polímero/solvente	50
3.4.3. Preparo das membranas	50
3.4.4. Caracterização das membranas porosas.....	52
3.4.4.1. Permeância hidráulica	52
3.4.4.2. Caráter hidrofílico	53
3.4.4.3. Morfologia.....	54
3.4.5. Caracterização das membranas densas	54
3.4.5.1. Permeação de gases	54
3.5. Ensaio antimicrobiano.....	56
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. Análise térmica.....	57

4.2. Rendimento mássico.....	59
4.3. Composição química	59
4.4. Análise elementar	60
4.5. Fotoluminescência e Absorção	61
4.6. FTIR.....	66
4.7. XPS	70
4.8. DRX.....	72
4.9. Estrutura.....	73
4.10. Aplicação de C-dots em membranas poliméricas.....	75
4.10.1. Dispersão dos C-dots em solventes.....	75
4.10.2. Preparo das membranas	76
4.10.3. Caracterização das membranas porosas	78
4.10.3.1. Permeação de água	78
4.10.3.2. Caráter hidrofílico.....	79
4.10.3.3. Morfologia	81
4.10.4. Caracterização das membranas densas	84
4.10.4.1. Permeação de gases	84
4.11. Potencial antimicrobiano	86
Capítulo 5 – CONCLUSÕES	89
5.1. Contribuição científica.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICE.....	105

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

O interesse por pontos de carbono (*carbon dots*, C-dots ou CDs) tem sido impulsionado desde a primeira publicação, em 2004. Trata-se de uma nova classe de nanopartículas fluorescentes de carbono, também conhecida como pontos quânticos de carbono (*carbon quantum dots*, CQDs), pontos quânticos de grafeno (*graphene quantum dots*, GQDs) ou nanopartículas de carbono (*carbon nanoparticles*, CNPs).

Os C-dots são nanopartículas fluorescentes quase esféricas, formadas por fragmentos de grafeno empilhados, com diâmetros entre 1 e 10 nm, e presença de grupos funcionais na superfície. Estes nanocompostos podem ser obtidos de diversas fontes naturais de carbono e entre as principais características dos C-dots estão a não toxicidade, biocompatibilidade, elevada razão área/volume e boa dispersão em água, sendo o grande destaque sua propriedade de fotoluminescência.

Embora estudos que envolvam aplicações concretas destas nanopartículas ainda sejam bastante escassos, os C-dots têm aplicações promissoras em biomedicina, fotocatalise e energia. Principalmente, em função da sua propriedade de fotoluminescência, os C-dots apresentam potencial uso em bioimagem, sensores, baterias, agentes fluorescentes, fotodetectores, biomateriais distribuidores de medicamentos, fotocatalise e células solares.

Há diversas rotas sintéticas para obtenção de C-dots, que podem ser classificadas em métodos *top-down* e *bottom-up*. A maioria dos estudos busca a obtenção de C-dots a partir de métodos de síntese simples, utilizando precursores de baixo custo, frente à abundância de fontes de carbono existentes.

Dentre os materiais com estas características, destacam-se o pó de café, a casca de melancia, a membrana da casca de ovo, a casca de laranja, o esterco de ruminantes, cabelo, entre outros. Neste trabalho avaliou-se o engaço de uva, um resíduo da indústria vinícola de baixo custo e alta geração sazonal, uma alternativa interessante como fonte de carbono na obtenção de C-dots.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de C-dots a partir de uma fonte natural de carbono, o engaço de uva, bem como sua incorporação em soluções poliméricas para obtenção de membranas porosas e densas a partir da técnica de inversão de fases, avaliando a sua aplicação na separação de correntes líquidas e gasosas, frente à

presença de grupos funcionais de superfície nos C-dots, que conferem hidrofiliabilidade e estabilidade química a estas nanopartículas.

Diante do exposto, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- obter C-dots a partir do engaço de duas diferentes variedades de uva: Cabernet Sauvignon e Isabel;
- avaliar a influência da variedade do engaço de uva, da temperatura e do tempo de carbonização da fonte de carbono nas características do C-dots sintetizados;
- incorporar C-dots em soluções poliméricas para preparo de membranas;
- caracterizar as membranas poliméricas sem e com incorporação de C-dots;
- avaliar o desempenho das membranas poliméricas com diferentes concentrações de C-dots na permeação hidráulica e permeabilidade/seletividade dos gases CO₂ e N₂;
- avaliar o potencial antimicrobiano dos C-dots sintetizados e também das membranas preparadas com incorporação destas nanopartículas.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados os principais conceitos e aspectos gerais sobre o carbono e suas nanopartículas, seus métodos de síntese, propriedades e técnicas de caracterização. Ainda, são apresentadas informações sobre o engajo de uva, sua estrutura e incorporação em membranas poliméricas. Por fim, constam as considerações finais a respeito desta revisão bibliográfica.

2.1. Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes do planeta, tendo sido amplamente estudado desde o século 19 e gerado inúmeros estudos (TIAN et al., 2018).

A configuração eletrônica do carbono permite que sejam formados três tipos de ligações: simples, dupla e tripla. Isto se deve ao fato do carbono poder hibridizar seus orbitais atômicos $2s$ e $2p$ de três maneiras diferentes: sp^3 para ligação simples (arranjo tetraédrico), sp^2 para ligação dupla (trigonal planar) e sp para ligação tripla (linear).

Em 1859, Brodie sintetizou o óxido de grafite e o denominou “*Graphon*” (BRODIE, 1859). Com os avanços nas tecnologias de caracterização, as propriedades eletrônicas do grafite foram investigadas por Wallace (WALLACE, 1947), que introduziu a ideia do grafeno, em 1947. Em 1957, Hummers e Offeman (HUMMERS JR.; OFFEMAN, 1958) desenvolveram um novo método para a obtenção de óxido de grafite, mais eficiente que o utilizado por Brodie.

Durante o desenvolvimento de materiais de carbono, em 1985, foi descoberta por Smalley a primeira classe de nanoestruturas de carbono, o fulereno (KROTO et al., 1985), a qual impulsionou a pesquisa de nanomateriais de carbono pelo mundo (TIAN et al., 2018).

Já em 1991, outro alótropo do carbono, os nanotubos de carbono (CNTs) foram descobertos (IJIMA, 1991). Estas nanoestruturas consistem em tubos feitos de lâminas de grafeno enroladas, sendo classificadas com base no número de paredes: nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT, *single wall carbon nanotubes*) e nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT, *multi wall carbon nanotubes*).

Mais de uma década depois, na Universidade de Manchester, Geim e Novoselov, obtiveram pela primeira vez uma única camada de átomos de carbono, denominada “grafeno”,

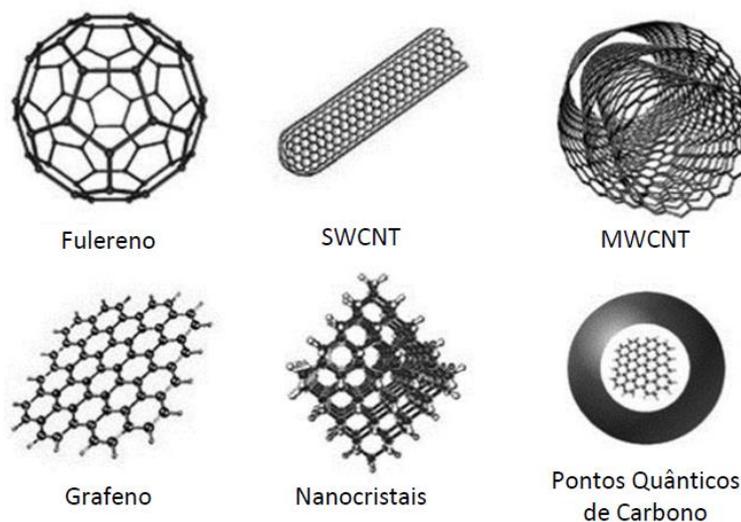
utilizando fita adesiva (NOVOSELOV et al., 2004), apesar da definição do termo já em 1987 (MOURAS et al., 1987). Em 2010, Geim e Novoselov receberam o Prêmio Nobel pelos seus experimentos com grafeno.

As lâminas de grafeno consistem em uma camada plana de átomos de carbono hibridizados em sp^2 em um arranjo *honeycomb* bidimensional (2D) (GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2004), sendo a unidade fundamental da estrutura do grafite. Este nanomaterial tem recebido muita atenção em função de suas propriedades únicas, incluindo elevada área superficial, condutividade eletrônica e estabilidade mecânica (GEIM; NOVOSELOV, 2007; NOVOSELOV et al., 2004).

Durante uma pesquisa (XU et al., 2004) para purificar SWCNTs, no processamento por eletroforese em gel da suspensão de nanotubos, houve uma separação em três classes distintas de nanomateriais, incluindo uma altamente luminescente que, inicialmente, foi chamada de nanocristais de carbono. Com base neste trabalho sobre pontos de carbono, em 2008, GQDs foram produzidos por Ponomarenko e Geim (PONOMARENKO et al., 2008).

As estruturas dos principais nanomateriais de carbono estão representadas na Figura 2.1.

Figura 2.1: Exemplos de alguns nanomateriais de carbono.



Fonte: Adaptado de Baptista et al.(2015).

2.2. Nanopartículas de carbono

Os pontos de carbono (C-dots, *carbon dots*), também chamados de pontos quânticos de carbono (CQDs, *carbon quantum dots*), constituem uma classe de nanopartículas de carbono (NPCs) com crescente interesse em pesquisas nas áreas de saúde, energia e meio ambiente.

O termo “ponto” vem da dimensionalidade zero do nanomaterial de carbono (0 D), sendo os C-dots partículas discretas, de estrutura esférica ou quase esférica, com diâmetro entre 1 e 10 nm (BAKER; BAKER, 2010; WANG; CHEN; DAI, 2015).

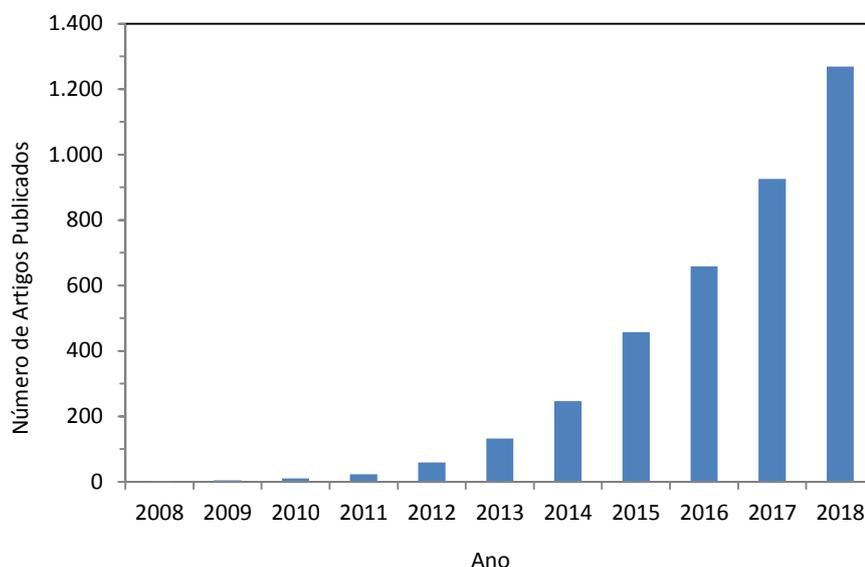
Os C-dots têm estrutura composta, principalmente, por átomos de carbono hibridizados em sp^2 (estrutura grafítica), contendo também átomos de carbono desordenados (sp^2 , sp^3) (FROELICH, 2018) e, tipicamente, em sua parte externa, oxigênio nas formas de grupos funcionais oxigenados, como carboxilas, hidroxilas e grupos aldeídos (LIM; SHEN; GAO, 2015; ZHANG; YU, 2016). Além de carbono e oxigênio, os C-dots também apresentam nitrogênio em sua estrutura, sendo que a porcentagem de cada um destes átomos varia de acordo com o tipo de síntese, a fonte de carbono e outros reagentes utilizados (LI et al., 2012).

Apesar de muitas similaridades com pontos quânticos (*quantum dots*, QDs), os C-dots têm especial vantagem por serem não tóxicos, dado que os QDs são estruturas semicondutoras de ordem micrométrica a nanométrica, com tamanho entre 1 μm a 10 nm, grande eficiência para bioimagens e alta toxicidade para organismos vivos devido à presença de metais pesados (PAL; MOHIYUDDIN; PACKIRISAMY, 2018).

Os C-dots possuem diversas características interessantes, no entanto, é a sua alta emissão estável na faixa do visível, que gera o maior interesse no estudo desses materiais (BAKER; BAKER, 2010). Estes materiais apresentam propriedades luminescentes que variam com sua composição e com a estrutura formada (MOREIRA, 2015), as quais estão diretamente ligadas ao tipo de síntese.

Desde 2006, o avanço nas pesquisas e o número de publicações científicas envolvendo C-dots aumentaram exponencialmente devido, principalmente, às suas características peculiares, em especial, a fluorescência (FL) (Figura 2.2). Atualmente, a maioria dos estudos busca a obtenção de C-dots com alta qualidade através de processos de síntese simples e econômicos.

Figura 2.2: Número de artigos publicados sobre C-dots indexados na base de dados *Web of Science*, período de 2008 a 2018. Palavras de busca: C-dots, *carbon dots*, CDs.



Fonte: Web of Science (2019).

Como mencionado, as propriedades físicas apresentadas pelos C-dots dependem fortemente da sua estrutura. No entanto, apesar de um número significativo de estudos na literatura, maiores detalhes sobre a sua estrutura ainda são um tanto quanto incertos.

2.3. Métodos de síntese de C-dots

Atualmente, a maioria dos estudos busca a obtenção de C-dots a partir de métodos de síntese simples e de precursores de baixo custo frente à abundância de fontes de carbono existentes.

Há diversas rotas sintéticas para obtenção de C-dots (Figura 2.3), que podem ser classificadas em métodos *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima) (BAKER; BAKER, 2010; KARGBO; JIN; DING, 2015; LI et al., 2012; MACHADO et al., 2015; WANG; HU, 2014; ZHOU et al., 2012).

Os métodos *top-down* requerem condições de produção complexas e materiais dispendiosos. Por esse motivo, os procedimentos *bottom-up*, que são mais simples e econômicos, têm sido alvo de crescente interesse e apresentado resultados muito promissores.

Figura 2.3: Métodos de obtenção de C-dots a partir de fontes distintas.



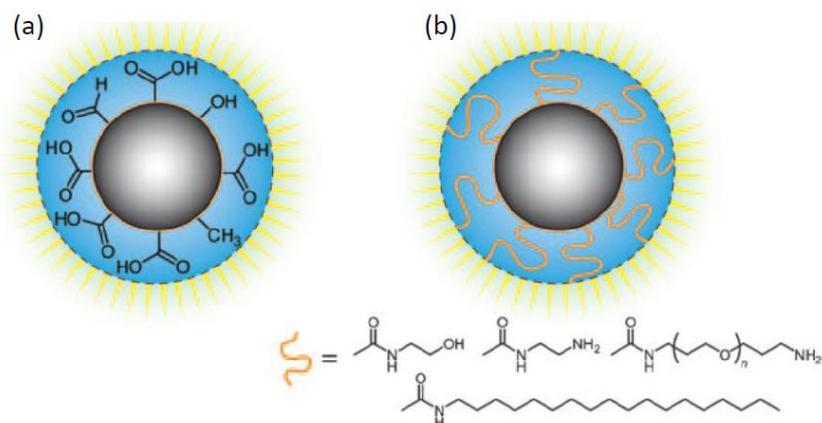
Fonte: Adaptado de Zhu et al.(2013b).

Como mencionado anteriormente, os constituintes fundamentais dos C-dots são carbono, hidrogênio e oxigênio, com concentrações variáveis. No entanto, a introdução de heteroátomos (O, N, S, Cl, F, Br, K, Na) tem sido estudada com o objetivo de sintonizar a emissão luminescente, definindo o seu comprimento de onda (CDO). A funcionalização dos C-dots através da dopagem com heteroátomos ou formação de compósitos com polímeros e materiais inorgânicos, melhora a fotoluminescência, auxiliando no controle do tamanho e da forma (TIAN et al., 2018). Esta funcionalização ocorre pela presença de grupos carboxílicos na superfície que, através de reação química com diferentes agentes contendo oxigênio ou nitrogênio, sofrem um processo chamado de passivação. No entanto, este processo requer o uso de técnicas de purificação ou separação posteriores, tais como centrifugação, diálise ou eletroforese (BAKER; BAKER, 2010; DONG et al., 2013, 2014).

O processo de passivação, conforme Figura 2.4, também pode ser realizado mediante oxidação química com agentes altamente oxidantes, como ácido nítrico, para criar grupos hidroxila ($-OH$), carbonila ($-CO$) e carboxila ($-COOH$), ou por fixação de polímeros orgânicos à superfície, como o poli(etilenoglicol) (PEG) (BAKER; BAKER, 2010; LI et al., 2012).

Em procedimentos *bottom-up*, via de regra, os C-dots não precisam de etapa adicional de passivação, pois o próprio processo de síntese induz a passivação da superfície com grupos funcionais. Algumas partículas produzidas por métodos *top-down* possuem fraca fluorescência e fraca estabilidade coloidal, sendo a funcionalização primordial para a sua aplicação (BAKER; BAKER, 2010).

Figura 2.4: Representação de C-dots (a) após tratamento de oxidação da superfície e (b) após funcionalização da superfície com reagentes de passivação.



Fonte: Baker e Baker (2010).

O procedimento de passivação pós-síntese, além de melhorar a intensidade da fluorescência, modificando os CDOs de excitação e de emissão, também pode proporcionar outras propriedades como, por exemplo, aumento da solubilização em solventes não aquosos (BAKER; BAKER, 2010; LI et al., 2012; WANG; HU, 2014), redução da agregação e aumento da estabilidade das NPs em dispersão (RAY et al., 2009).

A versatilidade na obtenção de C-dots não se restringe apenas às técnicas de síntese e sua aplicabilidade, as fontes de carbono para a sua produção são das mais variadas, com uso de quitosana (SUN et al., 2006), citratos (BOURLINOS et al., 2008), fuligem de vela (RAY et al., 2009), grafite (HU et al., 2009; ZHANG et al., 2012), leite de soja (ZHU et al., 2012), suco de laranja (SAHU et al., 2012), gelatina (LIANG et al., 2013; VAZ et al., 2015), glucose (YUAN et al., 2012), leite de vaca (HAN et al., 2015), ácido ascórbico (JIA; LIA; WANG, 2012), ácido cítrico (DONG et al., 2012; WANG et al., 2015; YUAN et al., 2018; ZHANG et al., 2016; ZHU et al., 2013b), suco de banana (DE; KARAK, 2013), cabelo (LIU et al., 2014), tapioca (BASU et al., 2015; PUDZA et al., 2019), cúrcuma (PAL; MOHIYUDDIN; PACKIRISAMY, 2018), entre outras fontes (RODRIGUES et al., 2015; SHI et al., 2019).

Assim, aliada às importantes propriedades dos C-dots, a perspectiva de utilização de inúmeros materiais, incluindo fontes renováveis e resíduos, gera forte apelo ambiental às nanopartículas de carbono (LI et al., 2010).

2.3.1. Método *top-down*

Os processos *top-down* consistem na obtenção das NPs através da quebra de estruturas de carbono (BAKER; BAKER, 2010), tais como pó de grafite, nanotubos de carbono, grafeno e óxido de grafite.

Entre as principais técnicas *top-down* tem-se a descarga por arco elétrico (XU et al., 2004), ablação a laser (CAO et al., 2007; HU et al., 2009; LI et al., 2011b; SUN et al., 2006, 2008; WANG et al., 2009; YANG et al., 2009), tratamento por plasma (JIANG et al., 2010) e oxidação eletroquímica (ZHAO et al., 2008; ZHOU et al., 2007).

A descarga por arco é a rota física que deu origem aos C-dots. Xu e colaboradores (2004) isolaram um nanomaterial de carbono fluorescente durante a purificação de nanotubos de carbono derivados da fuligem de processo de descarga por arco.

A abordagem *top-down* tem vantagens como a abundância de materiais e a produção de C-dots com grupos funcionais contendo oxigênio na sua superfície, os quais melhoram a dispersão. No entanto, apresenta algumas desvantagens como baixo rendimento, grande quantidade de defeitos e baixo controle de tamanho e forma das nanopartículas (TIAN et al., 2018).

Considerando que este método não foi o adotado para a síntese de C-dots neste trabalho, a abordagem foi sucinta e maiores informações podem ser encontradas nos trabalhos da literatura indicados.

2.3.2. Método *bottom-up*

Os processos *bottom-up*, rota escolhida para a síntese do presente estudo, utilizam precursores moleculares orgânicos com alto teor de carbono e comumente requerem processo de purificação posterior, utilizando diversas técnicas de separação (BAKER; BAKER, 2010; DONG et al., 2012).

Em geral, as técnicas *bottom-up* são mais simples, baratas, com bons rendimentos e reprodutíveis. Dentre os procedimentos, destacam-se a síntese hidrotérmica (HE et al., 2011; YAN et al., 2013), síntese eletroquímica (WANG; HU, 2014; ZHOU et al., 2007), síntese por micro-ondas (ZHU et al., 2009), carbonização ou pirólise (LIU et al., 2011, 2014; VAZ et al., 2015; ZHAI et al., 2012; ZHOU et al., 2012), síntese por ultrassom (LI et al., 2011a) e diversos métodos de oxidação (LIU; YE; MAO, 2007; PAN et al., 2010; PENG et al., 2012).

No tratamento via síntese hidrotérmica, também chamado de solvotérmico, uma solução de precursor orgânico é selada e colocada em um reator hidrotérmico (autoclave) à temperatura elevada. Trata-se de um processo de etapa única, que requer purificação posterior, como centrifugação, por exemplo, resultando em C-dots de tamanho bastante reduzido e alta fluorescência (SAHU et al., 2012).

Já a irradiação por micro-ondas de compostos orgânicos é um método de síntese rápido e de baixo custo, com aplicação de energia de alta intensidade e curto tempo de reação (WANG et al., 2012; ZHAI et al., 2012; ZHU et al., 2009).

A pirólise é um método direto de decomposição térmica, que ocorre sob atmosfera oxidante ou inerte, e necessita tratamento de purificação posterior (LIU et al., 2014; ZHOU et al., 2012; ZHU et al., 2013a). A carbonização é uma reação de pirólise, que consiste na transformação do material orgânico em estruturas carbonáceas, em que o material sofre decomposição termoquímica na presença de atmosfera oxidante, de ar ou oxigênio, aumentando a sua composição em carbono e com forte oxidação da sua superfície.

A rota *bottom-up* apresenta vantagens em relação a *top-down*, com menos defeitos e controle de tamanho e morfologia (TIAN et al., 2018). Estes métodos também permitem o ajuste das propriedades físicas dos C-dots por meio de uma seleção de precursores orgânicos e inúmeras condições possíveis para a carbonização dos materiais (QU et al., 2013).

2.4. Características dos C-dots

A propriedade predominante dos C-dots é a fluorescência nas regiões do espectro ultravioleta (UV, 200-380 nm) (LIU; KIM, 2015; TANG et al., 2012, 2014), visível (Vis, 380-750 nm) (SUN et al., 2006) e infravermelho (IV, 750-2000 nm) (TANG et al., 2014).

O fenômeno de fotoluminescência refere-se basicamente à emissão de luz, em um CDO característico, por um átomo, molécula ou nanoestrutura após ser excitado por uma fonte luminosa.

Fisicamente, fótons incidem sobre a amostra e são absorvidos, provocando a excitação de elétrons para estados de maior energia. A emissão de luz por fluorescência é a transição radiativa resultante da relaxação eletrônica para um nível de menor energia e mais estável (MIRANDA, 2014).

De maneira geral, a fotoluminescência pode ser classificada, quanto à sua duração, em duas classes: fosforescência (10^{-3} a 10^2 s) e fluorescência (10^{-9} a 10^{-7} s).

O perfil de absorção óptica dos C-dots é particularmente intenso na região do ultravioleta, decaindo gradualmente e formando uma cauda que se estende para a região do visível. A absorção a maiores CDOs pode ser estendida através da funcionalização da superfície das NPs (LI et al., 2012).

No entanto, os C-dots também apresentam outras características interessantes como dispersão em água, biocompatibilidade e o fato de serem inertes.

Os C-dots apresentam dispersão, em especial em meio aquoso, superior à de outras nanopartículas fluorescentes, devido à presença de grupos carregados na superfície passivada das NPs, especialmente, grupos funcionais oxigenados, sem qualquer prejuízo às suas propriedades fluorescentes (PAL; MOHIYUDDIN; PACKIRISAMY, 2018)

Quanto à organização estrutural, os C-dots podem ser amorfos ou nanocristalinos. A estrutura depende do precursor usado e da forma como ficam organizadas as estruturas aromáticas e alifáticas após a síntese (MIRANDA, 2014).

A baixa toxicidade manifestada pelos C-dots, que resulta em uma excelente biocompatibilidade, está relacionada com a sua fraca reatividade química (LI et al., 2012). Porém, em caso de funcionalização da superfície destas nanopartículas, a toxicidade passa a ser dependente da molécula utilizada (DING; ZHU; TIAN, 2014).

2.4.1. Caracterização dos C-dots

2.4.1.1. Absorção e Fotoluminescência

A espectroscopia de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta (UV, 200-380 nm) e do visível (Vis, 380-750 nm) é uma técnica analítica amplamente utilizada para identificar ou quantificar moléculas ou estruturas que absorvem na gama do UV-Vis.

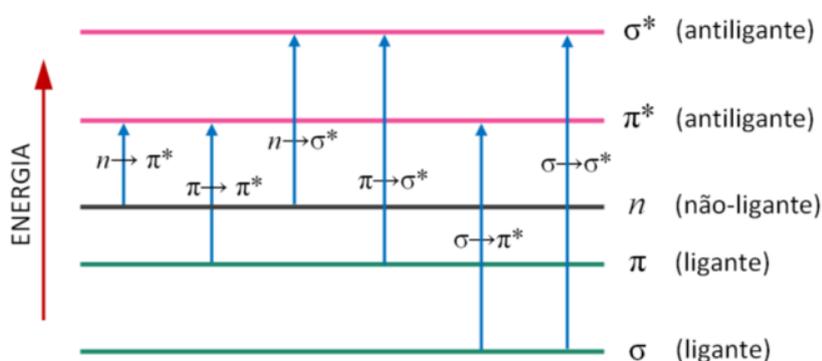
Quando a radiação na região do UV-Vis incide na matéria, ela pode ser absorvida, provocando transições eletrônicas.

De maneira geral, a transição eletrônica em uma molécula ocorre quando esta recebe um fóton, que promove um elétron para o estado excitado. Este elétron permanece

neste estado por um tempo muito curto e retorna para o estado fundamental novamente (CHIMENEZ, 2011).

A Figura 2.5 ilustra as transições eletrônicas e as posições relativas dos níveis de energia, referentes aos orbitais ligantes (σ ou π), antiligantes (σ^* ou π^*) e não-ligante (n), e as possíveis transições que podem ocorrer em moléculas orgânicas como os C-dots (DOMINGOS, 2016).

Figura 2.5: Representação das possíveis transições eletrônicas de uma molécula orgânica.



Fonte: Zúñiga (2006).

A energia das transições eletrônicas segue, geralmente, a seguinte ordem:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

As transições que ocorrem com maior frequência são aquelas que necessitam de menor quantidade de energia para ocorrer, que são, principalmente, as do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ (DOMINGOS, 2016). No entanto, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ tem uma probabilidade aproximadamente 100 vezes maior de ocorrer que a transição $n \rightarrow \pi^*$, característica de moléculas com ligações insaturadas com oxigênio ou enxofre (CHIMENEZ, 2011).

A partir do registro das intensidades de luz nos comprimentos de onda nos quais acontece a absorção, é possível avaliar a quantidade e o tipo de estruturas capazes de absorver esta radiação, as chamadas estruturas cromóforas (GARBIN, 2004).

Na Tabela 2.1 estão apresentadas as transições características de alguns grupos funcionais e seus respectivos CDOs.

Tabela 2.1: Estruturas cromóforas em moléculas orgânicas e transições eletrônicas.

Comprimento de onda (nm)	Cromóforos	Transição
177	–C=C–	$\pi \rightarrow \pi^*$
280	–C=O	$n \rightarrow \pi^*$
204	–COOH	$n \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \pi^*$
214	–CNO	$n \rightarrow \pi^*$
339	–N=N–	$n \rightarrow \pi^*$
280	–NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$
270	–NO ₃	$n \rightarrow \pi^*$

Fonte: Adaptado de Zúñiga (2006).

Os espectros de absorção dos C-dots apresentam, em geral, picos no UV e, em alguns casos, ombros em CDOs mais longos.

Os picos no UV são atribuídos a transições $\pi \rightarrow \pi^*$, que correspondem a ligações aromáticas C=C (DOMINGOS, 2016), já ombros de absorção centrados em 250-300 nm são originados por transições $n \rightarrow \pi^*$, características de grupos de superfície do tipo C=O e C–O, (FANG et al., 2012; LI et al., 2011a; WANG; CHEN; DAI, 2015; WANG; HU, 2014; WEN et al., 2014; YU et al., 2012).

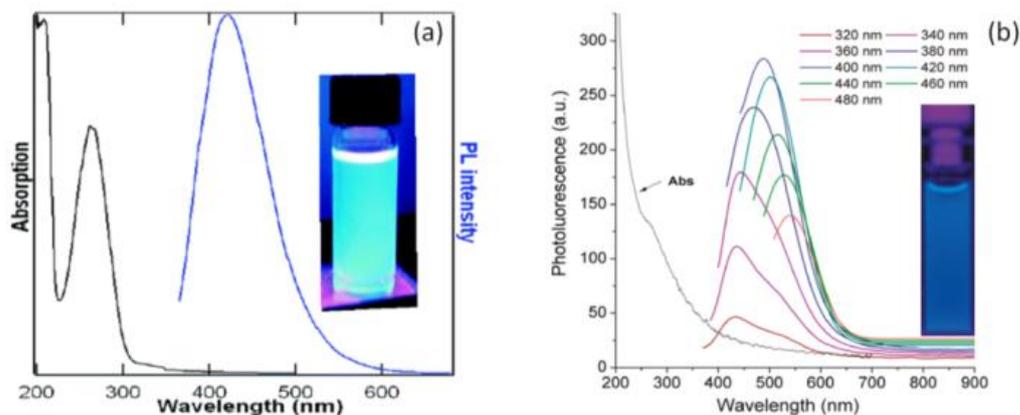
Os C-dots apresentam fluorescência na região do espectro visível, em sua maioria, nas faixas do azul (440-485 nm) e do verde (500-565 nm) (TIAN et al., 2018).

A espectroscopia de fluorescência (FL) consiste na excitação da amostra por radiação na gama do UV-Vis ou IV próximo para análise das suas propriedades emissivas. Uma das características mais impressionantes desta técnica é a sua enorme sensibilidade, que pode ser superior a três ordens de grandeza em relação à espectroscopia de absorção, possibilitando a detecção de apenas uma unidade molecular.

Esta análise espectroscópica pode ser aplicada em três modos diferentes de aquisição espectral: emissão, excitação e varredura sincronizada. Os espectros de emissão são obtidos medindo a intensidade de radiação emitida em função do comprimento de onda (λ), mantendo fixo o CDO de excitação (λ_{exc}).

Exemplos de espectros de absorção no UV-Vis são apresentados na Figura 2.6, com visualização mais e menos acentuada de ombros de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, de espectros de emissão de FL e imagens de amostras de dispersões aquosas de NPCs sob excitação de 365 nm.

Figura 2.6: (a) Espectros de absorção (linha preta) e emissão de FL (linha azul). (b) Espectros de absorção (linha preta) e emissão de FL (linhas coloridas, excitação de 320 a 480 nm).



Fonte: (a) Zhou et al.(2007) e (b) Liu et al.(2011a).

Apesar de não haver consenso sobre o mecanismo que explique as propriedades luminescentes dos C-dots (DE; KARAK, 2013; LI et al., 2012), a proposição que vem sendo mais aceita é de que o tamanho das partículas e os defeitos superficiais são os responsáveis por esta propriedade (SAHU et al., 2012).

Elétrons confinados na superfície e defeitos superficiais, chamados de buracos, interagem por meio de recombinações radioativas e garantem a luminescência observada nos C-dots, sendo a passivação considerada a provável responsável pela estabilização das recombinações radiativas, melhorando a intensidade da luminescência (ANILKUMAR et al., 2011).

Já em relação à dependência da fluorescência com o tamanho das NPs citada em algumas publicações, não está estabelecida nenhuma teoria que explique este fenômeno, embora os estudos mostrem que quanto menor for o tamanho dos C-dots, maior será a fotoluminescência (SUN et al., 2006).

De fato, muitos mecanismos têm sido propostos para explicar as propriedades únicas de fotoluminescência dos C-dots, como sua distribuição de tamanho, uma distribuição diferente de sítios de emissão e a formação de diferentes tipos de ligações junto à estrutura carbônica. No entanto, o mecanismo exato da fotoluminescência dos C-dots ainda não é claro e requer mais estudos para uma maior compreensão da origem desta propriedade (CHEN et al., 2016).

Contudo, independentemente do mecanismo de fluorescência dos C-dots não estar estabelecido, existe unanimidade no reconhecimento da dependência da emissão com o CDO

de excitação e o tamanho das nanopartículas (BAKER; BAKER, 2010; LI et al., 2012; SILVA; GONÇALVES, 2011), assim como a presença de defeitos de superfície nas NPs pode ser a origem da dependência dos picos de emissão com o CDO de excitação (SILVA; GONÇALVES, 2011).

2.4.1.2. Composição química, estrutura e morfologia

A composição química dos C-dots pode ser avaliada a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), que fornece evidências da presença de grupos funcionais em sua estrutura.

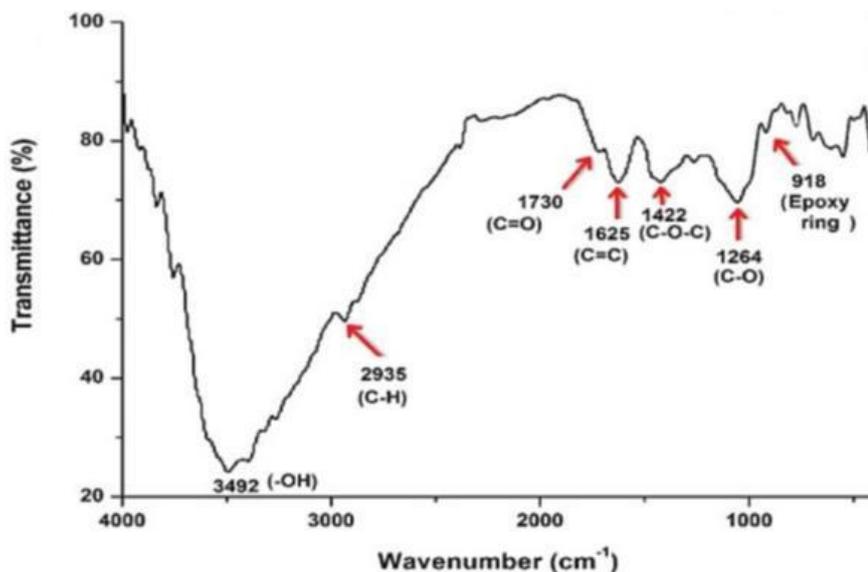
Cabe ressaltar que, para que uma determinada molécula apresente absorção no IV, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (estiramento) e vibrações de deformação angular (*bending*), com diferentes modos vibracionais (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009).

Os estiramentos são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos no mesmo eixo da ligação, enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações apresentando dois modos de ocorrência: deformação assimétrica fora do plano ou alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Nos espectros de IV a intensidade das bandas é dada, normalmente, em termos de transmitância ou absorbância com relação ao número de onda (cm^{-1}), que é o inverso do comprimento de onda (λ).

Diferentes grupos funcionais oxigenados relacionados aos C-dots podem ser evidenciados em espectros de FTIR, conforme apresentado na Figura 2.7, com estiramentos em 3490-3440, 2935, 1730-1710, 1625-1400, 1420-1240 e 1265 cm^{-1} , que indicam a presença de -OH, -C-H, C=O, C=C, C-O-C e C-O (DE; KARAK, 2013; HIMAJA; KARTHIK; SINGH, 2015).

Figura 2.7: Exemplo de espectro de FTIR de C-dots sintetizados a partir de suco de banana.



Fonte: De e Karak (2013).

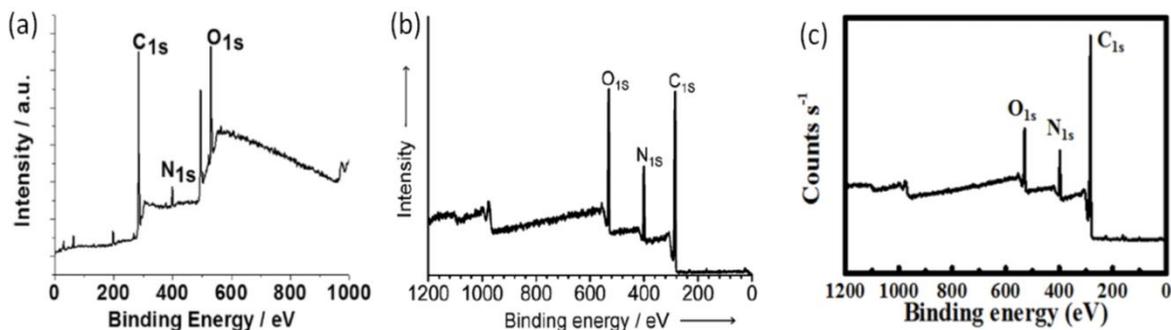
O aparecimento de uma banda de vibração C=C em torno de 1650 cm^{-1} (ligações aromáticas) e o aumento de uma banda de deformação C-H em 780 cm^{-1} com a temperatura indicam um aumento do teor de carbono e formação de estruturas aromáticas nas amostras carbonizadas (PETROVIC et al., 2016).

O deslocamento para números de onda mais baixos (menor energia) da banda larga do estiramento OH, entre $3000\text{ e }3600\text{ cm}^{-1}$, com o incremento da temperatura de carbonização, é devido, provavelmente, à quebra de ligações de hidrogênio intermoleculares dos grupos OH (PETROVIC et al., 2016).

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) permite identificar e quantificar os elementos químicos presentes na superfície dos C-dots, bem como determinar a natureza de suas ligações.

Em geral, os espectros de XPS dos C-dots apresentam três picos bem evidentes (Figura 2.8), correspondentes ao carbono (C 1s), nitrogênio (N 1s) e oxigênio (O 1s), com energias de ligação em 284 eV, 399 eV e 532 eV, respectivamente (BAIG; CHEN, 2017; LIU et al., 2014).

Figura 2.8: Espectros de XPS de C-dots sintetizados a partir de: (a) cúrcuma, (b) ácido cítrico e (c) cabelo.

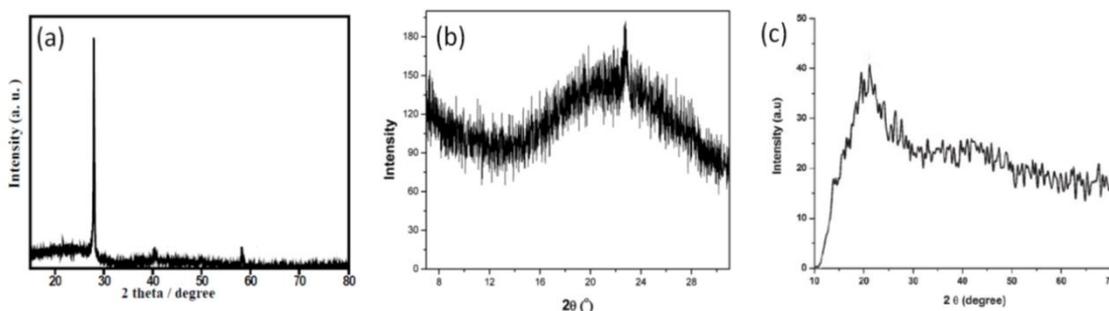


Fonte: Adaptado de (a) Baig e Chen (2017), (b) Zhu et al. (2013b), (c) Liu et al. (2014).

Quanto ao perfil de cristalinidade, obtido por difração de raios X (DRX), a maioria dos C-dots consiste em um núcleo nanocristalino e entorno composto por carbono desordenado e grupos funcionais (LI et al., 2012). Embora em alguns casos possa ocorrer um sutil incremento de intensidade do pico largo, entre 20 e 30° (2θ), com o aumento da temperatura de carbonização, este ainda indica a natureza amorfa dos C-dots, conforme relatado na literatura (HE et al., 2011; HIMAJA; KARTHIK; SINGH, 2015; V. et al., 2019).

Alguns exemplos de perfis de DRX de C-dots obtidos a partir de diferentes fontes de carbono são apresentados na Figura 2.9, sendo verificada a presença do pico largo característico que confirma a estrutura desordenada nas nanopartículas e pico característico de carbono grafitico em $2\theta = 26^\circ$.

Figura 2.9: Difratogramas de C-dots sintetizados a partir de diferentes precursores: (a) pó de café, (b) casca de laranja e (c) suco de banana.

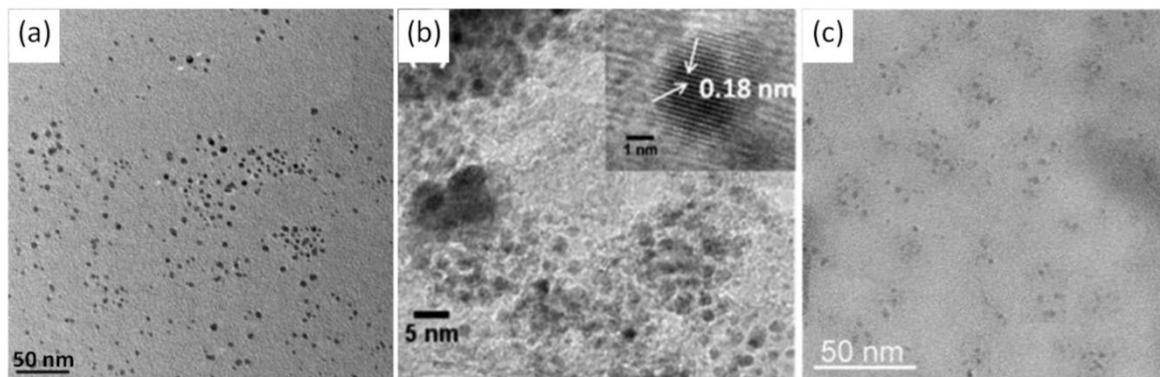


Fonte: Adaptado de (a) Hsu et al. (2012), (b) Prasannan e Imae (2013), (c) De e Karak (2013).

A caracterização estrutural das nanoestruturas de carbono pode ser obtida através de microscopia eletrônica de transmissão (MET, *Transmission Electron Microscopy - TEM*),

cujas imagens podem claramente revelar a forma esférica dos C-dots, bem como a dispersão e distribuição de tamanho das nanopartículas (Figura 2.10).

Figura 2.10: Imagens de MET de C-dots sintetizados a partir de: (a) suco de banana, (b) suco de laranja e (c) ácido cítrico.

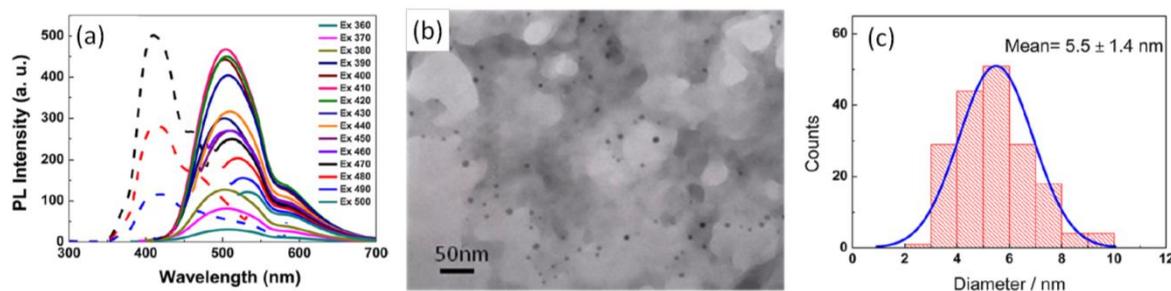


Fonte: (a) De e Karak (2013), (b) Sahu et al. (2012) e (c) Wang et al. (2015).

A elevada resolução das imagens obtidas com MET, que pode atingir 0,1 nm, permite a visualização de detalhes estruturais ultrafinos, bem como determinar a dimensão dos C-dots.

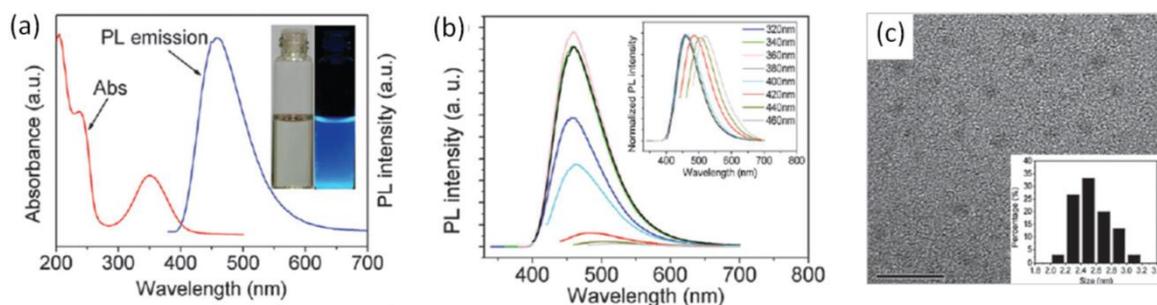
A seguir são apresentadas imagens de MET, com o perfil de distribuição de tamanho, e espectros de fluorescência de C-dots sintetizados a partir de ácido acético (Figura 2.11) e ácido cítrico (Figura 2.12) (HSU et al., 2012; YU et al., 2012). É possível observar uma distribuição de tamanho mais larga para um perfil mais amplo dos espectros de emissão de FL para o caso do ácido acético.

Figura 2.11: Caracterização de C-dots sintetizados a partir de ácido acético: (a) espectro de FL, (b) imagem de MET e (c) histograma da distribuição de tamanho.



Fonte: YU et al. (2012).

Figura 2.12: Caracterização de C-dots sintetizados a partir de ácido cítrico: (a) espectro de absorção UV-Vis e FL ($\lambda_{exc} = 360$ nm), (b) espectro de FL para diferentes λ_{exc} e (c) imagem de MET com histograma da distribuição de tamanho (detalhe).



Fonte: ZHAI et al. (2012).

2.5. Aplicações dos C-dots

Por serem uma descoberta recente, estudos que envolvem aplicações concretas dos C-dots ainda são bastante escassos, apesar das aplicações promissoras em fotoeletricidade e biomedicina, em razão das excelentes propriedades ópticas, principalmente, pela sua fotoluminescência, com potencial uso em bioimagem, sensores, baterias, agentes fluorescentes, fotodetectores, LEDs, biomateriais distribuidores de medicamentos, fotocatalise e células solares (TIAN et al., 2018; ZHANG; YU, 2016).

Algumas propriedades destas NPs, como a elevada área superficial e a presença de diferentes grupos funcionais superficiais ($-OH$, $-NH_2$ e $-COOH$), possibilitam o desenvolvimento de nanocompostos com características e aplicações promissoras.

Os C-dots têm apresentado aplicação promissora na visualização de sistemas biológicos em substituição aos pontos quânticos à base de metais pesados. Seu potencial para uso em bioimagem para estudos biológicos *in vitro* e *in vivo* se dá em função de suas propriedades ópticas, estabilidade química e fotoquímica, biocompatibilidade e, o mais importante, a ausência de toxicidade (DOMINGOS, 2016; MIRANDA, 2014).

Já o uso de C-dots como veículos para aplicações em sensores analíticos se deve à sua flexibilidade na modificação da superfície, não toxicidade e elevada fotoestabilidade, sendo utilizados como biosensores de DNA, nitritos, fosfatos, glucose e íons metálicos (LI et al., 2012).

A fotocatalise tem grande apelo ambiental e energético por oferecer uma tecnologia "verde" para a degradação de diversos tipos de contaminantes, principalmente, para alguns azo corantes, a partir da utilização da luz solar (PATZKE et al., 2011; TONG et al., 2012).

As células solares sensibilizadas por corantes (*Dye Sensitized Solar Cells - DSSC*) têm despertado grande atenção devido à sua diversidade, baixo custo e facilidade de processamento. Apesar da gama de corantes orgânicos existentes e com significativa eficiência, sua fotodegradação e toxicidade dificultam suas aplicações. Alternativamente, os C-dots não tóxicos e obtidos a partir de fontes de baixo custo têm demonstrado seu potencial nesta área de energia (WANG; HU, 2014).

2.6. Síntese de C-dots a partir de resíduos

Há na literatura uma série de estudos sobre a obtenção de C-dots via *bottom-up* a partir de fontes de baixo custo, renováveis e verdes, incluindo o uso de resíduos orgânicos, tais como pó de café (HSU et al., 2012), casca de melancia (ZHOU et al., 2012), membrana da casca de ovo (WANG et al., 2012), casca de laranja (PRASANNAN; IMAE, 2013), esterco de ruminantes (MOREIRA, 2015), entre outros.

2.6.1. Engaço de uva como fonte de carbono para a síntese de C-dots

O engaço de uva é um material de origem lignocelulósica e uma alternativa interessante como fonte de carbono na obtenção de C-dots. As questões ambientais têm alavancado o interesse por fontes renováveis de energia, sendo a biomassa a mais importante delas.

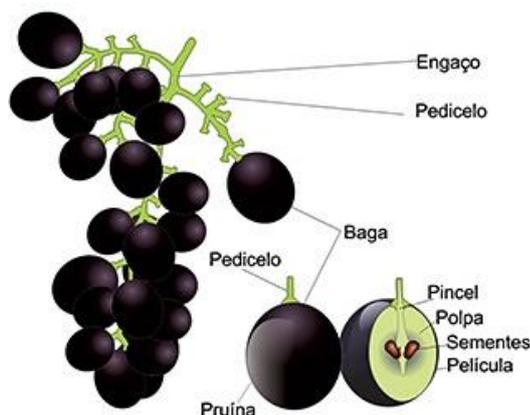
Este resíduo é considerado um material promissor por ter alta produção média anual e custo reduzido, podendo se tornar um recurso energético renovável importante da produção vinícola (PROZIL et al., 2013).

Em 2016, a biomassa foi a segunda mais importante fonte de geração de energia do Brasil na Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE), que representa toda a energia necessária para movimentar a economia do país, com registro de 8,8 %, superando os 8,1 % de participação do gás natural (MME, 2016).

Nesse contexto, os resíduos agroindustriais surgem como uma fonte importante para a produção de novos materiais, produtos químicos e energia, apesar do seu maior mercado de aplicação ainda ser o de fertilizantes.

O resíduo sólido gerado na vinificação representa cerca de 30 % do montante de uva processado, sendo que o engaço é o esqueleto lignocelulósico do cacho (Figura 2.13) e representa de 2 a 8 % do seu peso total.

Figura 2.13: Morfologia do cacho de uva.



Fonte: Hortiescolha (2019).

O engaço de uva é obtido no início do processamento da fruta, na etapa de desengace, não participando dos processos de produção de vinho e suco, logo, não compete com o setor alimentício.

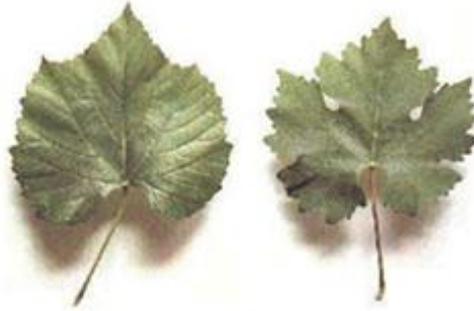
A indústria do vinho contribui substancialmente para a economia do Brasil, sendo que o Estado do Rio Grande do Sul (RS) responde por 90 % da produção nacional (IBRAVIN, 2018).

A safra 2018, no RS, foi de mais de 660 milhões de quilos de uva nas vinícolas gaúchas, sendo considerada uma das melhores da década em termos de qualidade (IBRAVIN, 2018). O volume, considerado dentro da normalidade histórica, foi 12% menor que a super safra de 2017, a maior da história, quando mais de 750 milhões de quilogramas de uva foram colhidos somente no estado do Rio Grande do Sul (IBRAVIN, 2017).

A colheita de 2018 foi composta por 90,1 % de uvas americanas e híbridas e 9,9 % de uvas *Vitis viníferas* (Figura 2.14), sendo 50% da produção total destinada à produção de suco (IBRAVIN, 2018).

Tanto por razões econômicas como ambientais, o interesse nas possíveis aplicações deste resíduo da indústria vinícola tem aumentado significativamente.

Figura 2.14: Videiras mais conhecidas: *Vitis labrusca* (vinhos de mesa e suco) e *Vitis vinífera* (vinhos finos), respectivamente.



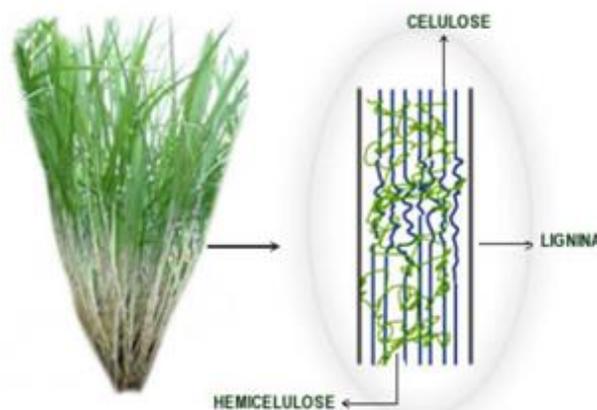
Fonte: Sommeliando (2019).

Apesar de não ser considerado um resíduo perigoso ou tóxico, o alto teor de matéria orgânica do engaço de uva e a elevada produção sazonal podem contribuir para potenciais problemas de poluição e impacto ambiental, o que justifica a importância do seu aproveitamento (SPIGNO; PIZZORNO; DE FAVERI, 2008).

2.6.2. Composição do engaço de uva

A biomassa vegetal, também chamada de biomassa lignocelulósica, é a maior fonte de carboidratos naturais do mundo e, em geral, tem composição química de 35-50 % de celulose, 20-35 % de hemicelulose, 10-25 % de lignina (Figura 2.15) e uma pequena quantidade de cinzas, extrativos, proteínas, amido e outros (SANTOS et al., 2012).

Figura 2.15: Estrutura e composição da biomassa lignocelulósica.



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

A composição química das biomassas lignocelulósicas varia de acordo com o tipo de planta e as condições de cultivo (SANTOS et al., 2012; YANG; YU, 2013), conforme exemplificado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Composição de diferentes tipos de biomassas lignocelulósicas (base seca).

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemiceluloses	% Lignina
Bagaço de cana	40	24	25
Palha de milho	40	25	17
Sabugo de milho	39	35	15
Palha de arroz	35	25	12
Palha de soja	25	12	18
Farelo de trigo	10-15	35-39	8,3-12,5
Madeira resinosa (pinho)	44,6	21,9	27,7
Resíduos de papel	76	13	11

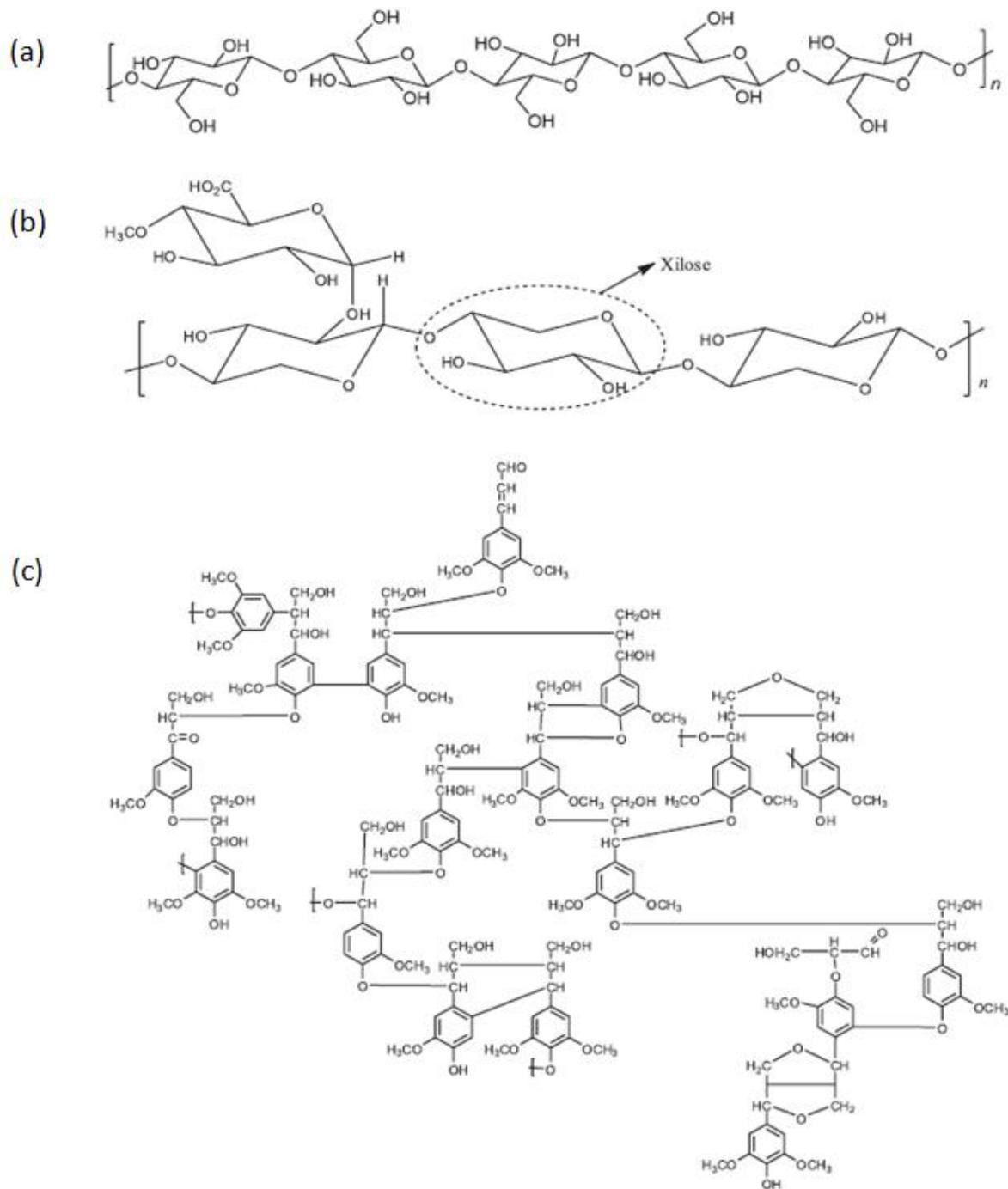
Fonte: Adaptado de Yang e Yu (2013).

A celulose é o polímero natural de maior ocorrência no mundo, tem estrutura não ramificada e fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, apresenta elevada resistência à tensão, é insolúvel em água e em um grande número de outros solventes (SANTOS et al., 2012) (Figura 2.16a).

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos complexos, de estrutura ramificada e caráter amorfo (SANTOS et al., 2012) (Figura 2.16b).

A lignina é um heteropolímero composto por três diferentes fenilpropanos e com estrutura não homogênea, que possui regiões amorfas e também estruturas globulares (SANTOS et al., 2012) (Figura 2.16c).

Figura 2.16: Representação esquemática das moléculas de (a) celulose, (b) hemicelulose e (c) lignina de eucalipto.



Fonte: Santos et al.(2012).

A composição química do engaço é dependente da variedade da uva, bem como da origem geográfica, clima e época da colheita (SPIGNO et al., 2013), conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Composição lignocelulósica de diferentes engaços de uva.

Componentes do Engaço (%)	Variedade da Uva			
	Pinot Noir (<i>Vitis vinifera</i>) ^a	Touriga Nacional (<i>Vitis vinifera</i>) ^b	Niágara Branca (<i>Vitis labrusca</i>) ^c	Cabernet Sauvignon (<i>Vitis vinifera</i>) ^d
Cinzas	7,66	7,0	5,70	7,3
Proteínas	-	6,1	6,68	6,0
Taninos	-	15,9	-	-
Fibra insolúvel	85,3	68,7	52,7	48,3
Lignina	34,40	17,4	20	23
Celulose	29,45	30,3	19	14
Hemicelulose	21,40	21,0	14,5	11,7

Fonte: (a) Spigno; Pizzorno e De Faveri (2008), (b) Prozil; Evtuguin e Lopes (2012), (c) Engel (2018), (d) Engel et al. (2019).

Além das fibras insolúveis (celulose, hemicelulose e lignina), ricas em carbono, o engaço de uva também apresenta, em muitos casos, elevado teor de taninos condensados, que podem representar mais de 50 % do conteúdo fenólico total (PING et al., 2011; PUJOL et al., 2013).

Os taninos, conhecidos por serem corantes naturais e antioxidantes, também possuem propriedades antimicrobianas, sendo uma série de fungos e bactérias sensíveis a estes compostos, como, por exemplo, a *Staphylococcus aureus* (SCALBERT, 1991).

Devido à presença de componentes minerais em sua composição, principalmente, potássio, com teor médio de 0,7 %, o engaço de uva é muitas vezes utilizado no processo de compostagem, com vistas à fertilização do solo, e como uma alternativa para evitar custos de disposição deste resíduo (BUSTAMANTE et al., 2007; PROZIL; EVTUGUIN; LOPES, 2012; SPIGNO et al., 2013).

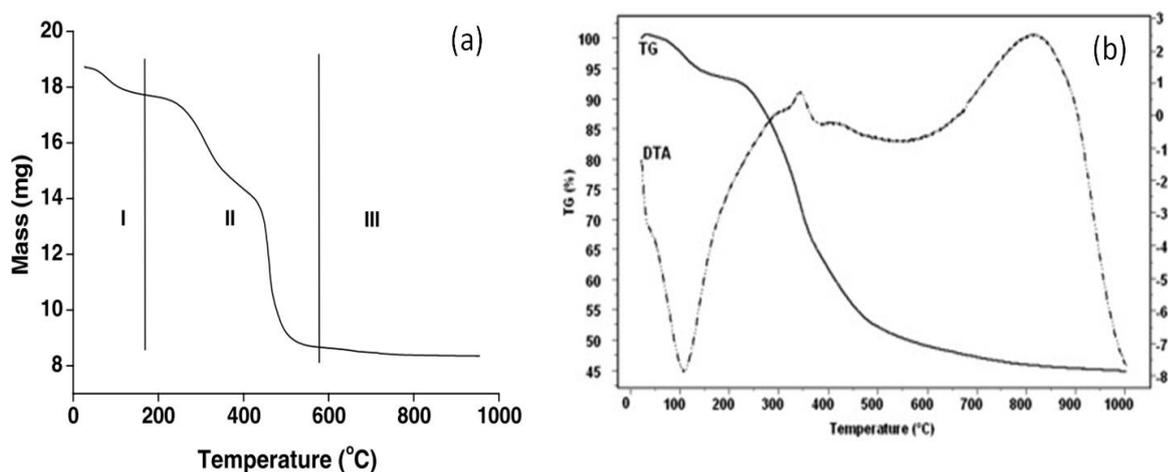
2.6.3. Caracterização do Engaço

O tratamento térmico do engaço de uva induz a liberação de água (desidratação) e de grupos orgânicos presentes. A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica importante para investigar a estabilidade térmica das amostras de partida e identificar as etapas de perda de massa durante a carbonização.

Segundo Farinella, Matos e Arruda (2007), a análise térmica do bagaço de uva indica perda de massa a partir de baixas temperaturas, cerca de 50 °C (SAYĞILI; GÜZEL; ÖNAL, 2015), até acima de 586 °C.

O termograma do bagaço de uva (Figura 2.17a) apresenta em que o primeiro estágio de perda de massa (I) se estende do início da análise até cerca de 180 °C e corresponde à perda de água fisicamente absorvida (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007). Este evento de perda de massa pode se estender até 200 °C, com observação de pico endotérmico, relacionado à remoção de água, no perfil da termogravimetria derivada (DTG), conforme Figura 2.17b (SAYĞILI; GÜZEL; ÖNAL, 2015).

Figura 2.17: Termogramas do resíduo oriundo do processamento da uva.



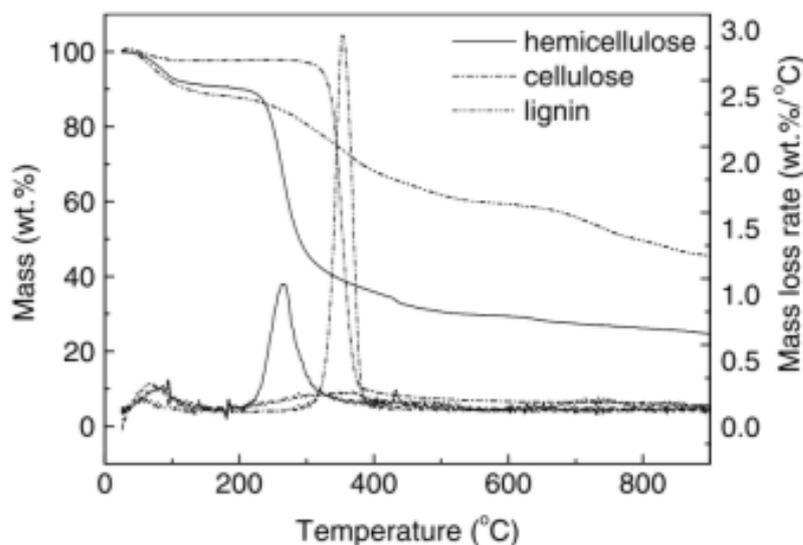
Fonte: (a) Farinella, Matos e Arruda (2007) e (b) Sayğili, Güzel e Önal(2015).

O segundo estágio (II), na faixa de 180 a 586 °C (Figura 2.17a), corresponde à decomposição da matéria orgânica, assim como a liberação de substâncias voláteis e decomposição de compostos inorgânicos (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007). Durante esse estágio, ocorre a completa degradação da celulose, em cerca de 300 °C, e da lignina, acima de 400 °C, enquanto a hemicelulose se decompõe em temperaturas mais baixas.

Segundo Yang et al. (2007), a decomposição da hemicelulose se inicia mais facilmente, pois esta é composta por vários sacarídeos de remoção mais simples, com principal perda de massa entre 220 e 315 °C (Figura 2.18). Já para a celulose, a maior perda de massa ocorre numa faixa de temperatura mais elevada, entre 315 e 400 °C, e a lignina é o

componente de decomposição mais difícil, em função da sua estrutura repleta de anéis aromáticos e ramificações, ocorrendo de forma gradual em uma ampla faixa de temperatura, de 100 a 900 °C, e com maior percentual de sólido residual, conforme apresentado na Figura 2.18.

Figura 2.18: Curvas de TGA da hemicelulose, celulose e lignina.



Fonte: Yang et al. (2007).

Já a região III da Figura 2.17a representa a cinza residual, não sendo detectada perda de massa acima de 900 °C (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007).

A composição química do engaço pode ser avaliada através da análise elementar CHN(S), que determina o teor de nitrogênio, carbono, hidrogênio e, em alguns equipamentos, enxofre por meio da decomposição da amostra por combustão, sendo que a mistura de gases produzida é eluída e separada em uma coluna cromatográfica, possibilitando a detecção, na sequência, de N₂, CO₂, H₂O e SO₂.

Em geral, os resíduos de uva têm grande variação na composição, mas com teor de carbono bastante elevado, conforme apresentado na Tabela 2.4.

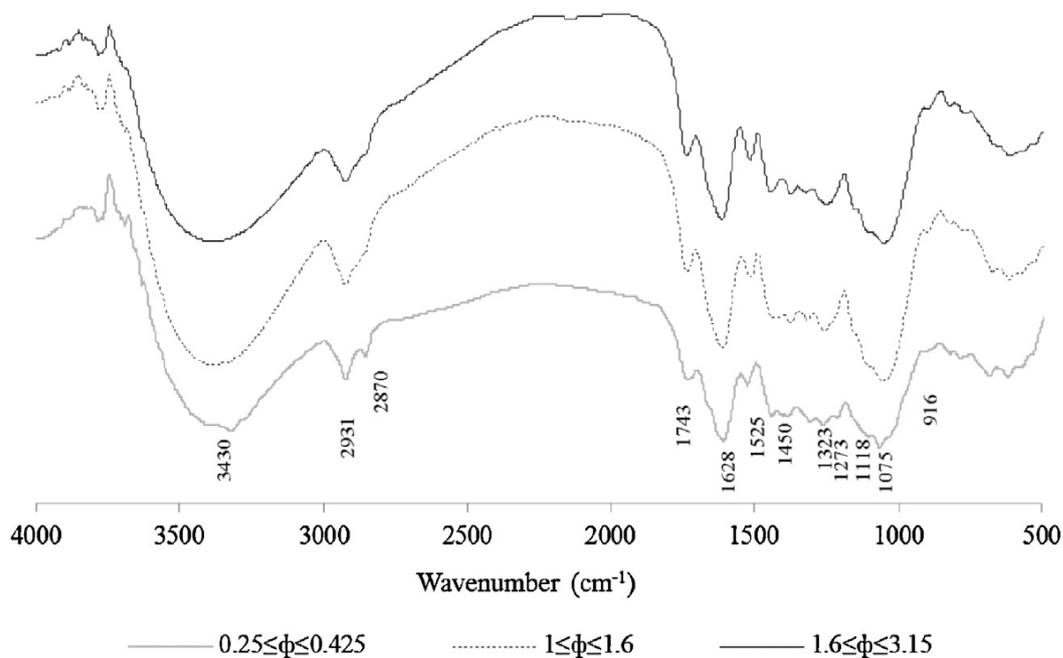
Tabela 2.4: Composição elementar de amostras de bagaço e engaço de uva.

Composição elementar (%)	Amostra	
	Bagaço de uva ^a	Engaço de uva ^b
C	49,48 ± 0,18	46,1
H	6,86 ± 0,03	5,7
N	2,84 ± 0,04	0,4
S	0,22 ± 0,01	0,0
O	34,34 ± 0,19	-

Fonte: (a) Deiana et al. (2009) e (b) Petrovic et al. (2016)

A celulose, hemicelulose e lignina, principais compostos do engaço, são constituídas, principalmente, por alcenos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois, que podem ser observados através de diferentes grupos funcionais no espectro de FTIR, tais como: C–O–(H) em cerca de 1050 cm⁻¹, C–O–C em 1270 cm⁻¹, C=O entre 1715 e 1765 cm⁻¹ e –OH entre 3000 e 3600 cm⁻¹ (YANG et al., 2007) (Figura 2.19).

Figura 2.19: Espectros de FTIR para diferentes frações granulométricas (Φ , mm) de engaço de uva.



Fonte: Pujol et al. (2013).

Uma banda larga em torno de 3200-3400 cm^{-1} também pode ser atribuída às ligações N-H de aminas e amidas, além dos grupos -OH de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos (ENGEL, 2018; FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007; PROZIL et al., 2013; PUJOL et al., 2013).

A celulose apresenta maior absorção no IV de -OH e C-O, enquanto a hemicelulose contém maior composição de C=O (YANG et al., 2007).

A presença da hemicelulose também é confirmada por bandas típicas de polissacarídeos em 996, 1075 e 1118 cm^{-1} (HERNES; HEDGES, 2004; OLIVEIRA et al., 2007; PING et al., 2011).

Já para a lignina, há uma região característica (*fingerprint*) no espectro IV entre 730 e 1830 cm^{-1} , indicando a presença de metoxila (-O-CH₃), estiramento C-O-C e estiramento C=C de anéis aromáticos (YANG et al., 2007). A estrutura da lignina também pode ser confirmada por uma banda forte C-O em 1079 cm^{-1} (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007) e uma banda em 1450 cm^{-1} , menos intensa, associada à vibração C-H de anéis aromáticos.

Ainda, a lignina e também taninos presentes nos engaços de uva podem ser observados através de banda em 1600 cm^{-1} , característica de extratos fenólicos e vibração de ligações C=C, que podem ser atribuídas a compostos aromáticos (FARINELLA; MATOS; FIOL; ESCUDERO; VILLAESCUSA, 2008; HERGERT, 1960).

O processo de carbonização do engaço de uva faz com que as bandas de C=O de grupos carboxílicos da hemicelulose (em torno de 1730 cm^{-1}) praticamente desapareçam, enquanto as bandas C=O (entre 1520-1540 cm^{-1}) e C-H (próxima a 1380 cm^{-1}) ficam mais fracas, assim como as bandas da celulose e da lignina (1455 e 1515 cm^{-1}) se tornam mais estreitas (PETROVIC et al., 2016).

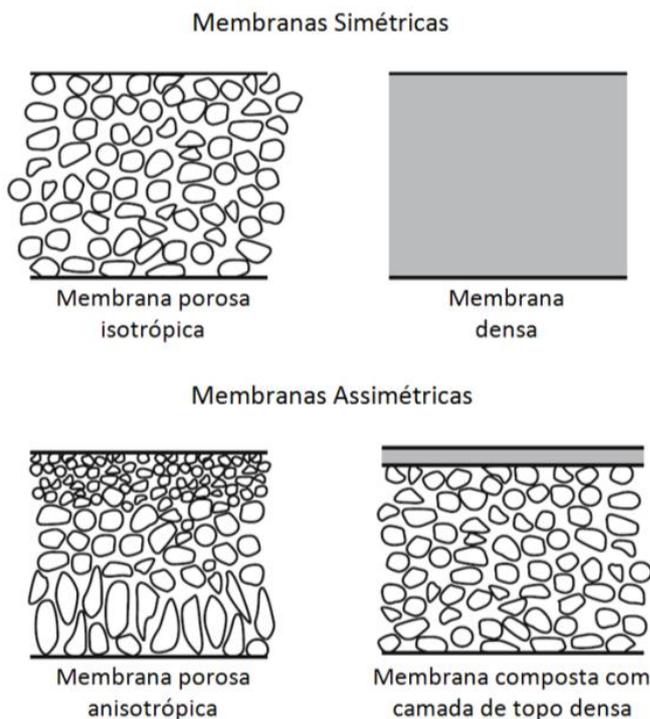
2.7. Processos de separação com membranas

A abordagem da separação por membranas se dará a partir de três fontes principais utilizadas, os livros de Baker (2012), Habert et al. (2006) e Mulder (1966).

De forma geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. As membranas sintéticas podem ser orgânicas (poliméricas ou líquidas) ou inorgânicas (cerâmicas ou metálicas), com as mais variadas características químicas e físicas.

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes morfologias, sendo classificadas em densas ou porosas e simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas), conforme representado na Figura 2.20.

Figura 2.20: Esquemas dos principais tipos de membranas.

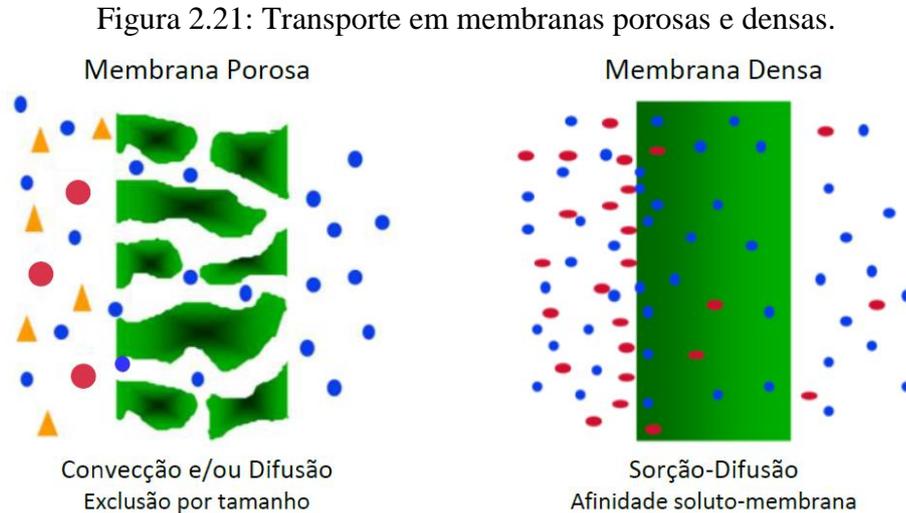


Fonte: Adaptado de Baker (2012).

As membranas porosas apresentam morfologia similar na estrutura e função a um filtro convencional, apresentando estrutura rígida, com macrovazios randomicamente distribuídos e poros com diâmetro entre 0,01 e 10 μm interconectados. A separação está associada diretamente à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana (Figura 2.21), sendo o caso de processos como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D).

Já no caso das membranas densas, os componentes permeiam por sorção-difusão devido a uma força motriz e a separação dos compostos ocorre devido às diferentes taxas de solubilidade e de difusividade no material da membrana (Figura 2.21). A capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico (etapa de natureza

cinética), como é o caso da osmose inversa (OI), osmose direta (OD), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG).



Fonte: Adaptado de Habert et al. (2006).

2.7.1. Técnica de inversão de fases

A principal e mais versátil técnica de preparo de membranas poliméricas é a inversão de fases, em que uma solução polimérica homogênea e viscosa é induzida a uma transição de fases, que possibilita a obtenção de uma grande variedade de morfologias de membranas.

O processo inicia pela desestabilização termodinâmica da solução polimérica e consiste na passagem, de forma controlada, do polímero da fase líquida para a fase sólida.

A desestabilização pode ocorrer por variação de temperatura, evaporação do solvente ou adição de um não-solvente para o polímero, com separação em pelo menos duas fases líquidas: uma rica e outra pobre em polímero.

No processo de formação da membrana, a fase rica dá origem à estrutura, enquanto a fase pobre origina os poros. A viscosidade aumenta com a concentração de polímero na fase rica, dificultando a transferência de massa no sistema.

Com o objetivo de controlar os parâmetros envolvidos na inversão de fases, foram desenvolvidas diversas estratégias diferentes, sendo a mais comum e largamente utilizada a inversão de fases induzida por não-solvente (*Nonsolvent Induced Phase Separation - NIPS*). A mudança de composição ocorre em função da saída do solvente, por difusão e evaporação, e pela entrada do não-solvente, principalmente, por difusão.

Em geral, o não-solvente é utilizado no estado líquido, mas também pode estar no estado gasoso, sendo o processo denominado inversão de fases induzida por vapor (*Vapour Induced Phase Separation - VIPS*).

O não-solvente mais utilizado na fase gasosa é o vapor de água. Apesar de similar ao NIPS, o VIPS é mais lento e amplamente utilizado para estudar a influência da termodinâmica e da cinética de inversão de fases na morfologia das membranas.

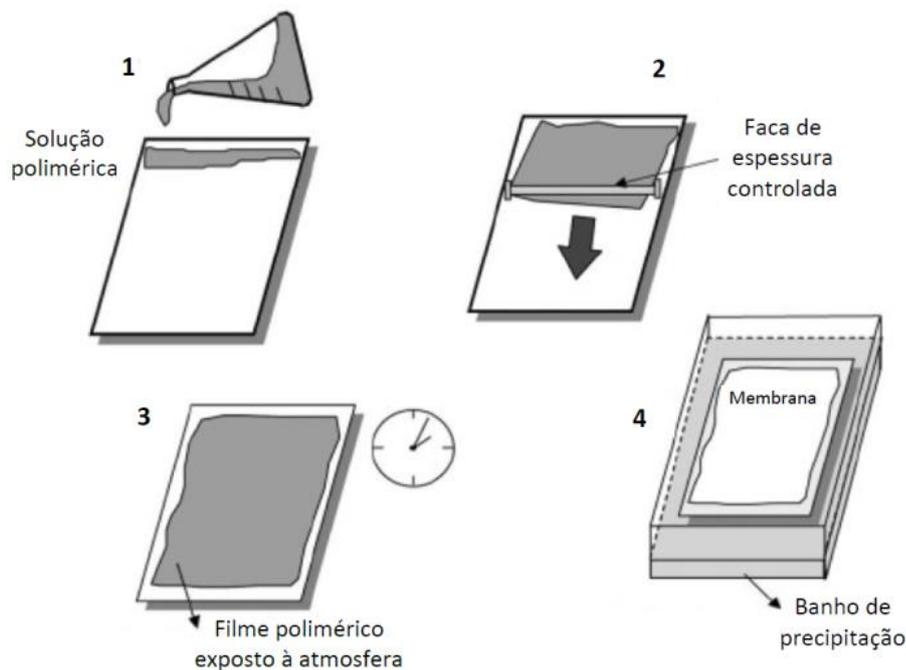
Na prática, o método de precipitação do polímero (NIPS) consiste no espalhamento da solução polimérica sobre uma placa, formando um filme de espessura uniforme, entre 20 e 200 μm , e subsequente imersão do filme em um banho de coagulação (ou precipitação) de não-solvente. Quando da imersão no banho de coagulação, ocorre uma troca entre solvente e não-solvente, na qual o solvente migra para o banho e o não-solvente para a solução polimérica.

A outra técnica, de precipitação por evaporação, é bastante simples e resulta em membranas densas. Consiste no espalhamento do filme polimérico e na evaporação do solvente (volátil) e/ou na absorção da umidade do ar pela solução polimérica (VIPS) (BARTH et al., 2000).

Uma combinação dos dois métodos também pode ser utilizada, conforme esquema apresentado na Figura 2.22

Desta forma, a estrutura final da membrana e suas propriedades são influenciadas por diversos parâmetros do processo, tais como: interação entre solvente e não-solvente, a concentração do polímero na solução, o tipo de solvente, o tempo de evaporação, a composição do banho de coagulação, a temperatura, a umidade relativa do ar, entre outros (BARTH et al., 2000).

Figura 2.22: Etapas do processo de inversão de fases combinando evaporação do solvente e precipitação por imersão em banho de não-solvente.



Fonte: Adaptado de Habert et al. (2006).

2.7.2. Caracterização de membranas

A caracterização de uma membrana é de fundamental importância, independente da técnica empregada no seu preparo. Com a caracterização é possível determinar o tipo de aplicação da membrana, sendo que pequenas variações nas condições de síntese, em particular no caso da técnica de inversão de fases, podem acarretar em variações significativas na morfologia da membrana, alterando completamente sua eficiência para determinada separação.

É importante destacar que as técnicas de caracterização de membranas porosas e densas são distintas.

A caracterização de membranas porosas pode ser dividida em dois tipos: parâmetros relacionados à morfologia da membrana, como tamanho de poro, distribuição de tamanhos de poro, porosidade e espessura da camada de topo; e parâmetros relacionados à permeabilidade e seletividade, como curva de retenção e fluxo permeado.

Existem, ainda, as propriedades relacionadas ao material da membrana, como as propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e a resistência química, que são importantes na determinação das condições de operação a que a membrana poderá ser submetida.

Membranas densas, ou não porosas, são utilizadas para promover separações de moléculas de baixa massa molar, sendo, neste caso, de fundamental importância a natureza química e a estrutura do polímero que compõe a membrana e sua interação com as espécies a separar.

Um dos métodos mais simples de se caracterizar membranas densas é através de medidas de sua permeabilidade para gases e líquidos.

Em geral, as membranas de separação de gases são produzidas a partir de polímeros amorfos vítreos, tais como: polissulfonas, policarbonatos, poliimidas e poli(éter imidas), devido ao elevado coeficiente de separação destes materiais.

A fim de se avaliar o desempenho do processo de permeação, os dois principais parâmetros a serem considerados são a permeabilidade, que determina o fluxo de um componente específico através da membrana, e a seletividade, que é a capacidade da membrana em permitir a passagem de um componente em detrimento a outros (BAKER, 2002).

2.7.3. Parâmetros de desempenho

2.7.3.1. Permeabilidade e Permeância

A permeabilidade é uma propriedade que quantifica o desempenho de permeação da membrana, ou seja, determina a quantidade de solução permeada por unidade de tempo, área e pressão.

Para membranas porosas, é válida a Lei de Darcy:

$$J = L_p \times \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (2.1)$$

onde J é o fluxo permeado, L_p é a permeabilidade, Δp é a pressão transmembrana, e Δx é a espessura da membrana.

A pressão transmembrana é definida como a diferença entre a média aritmética das pressões de entrada e saída do módulo e a pressão da corrente de permeado, que, em geral, é a pressão atmosférica.

Quando o fluido é a água, L_p é chamada de permeabilidade hidráulica. A medida da permeabilidade hidráulica serve para caracterizar a membrana e também indicar seu grau de integridade.

Como a membrana está compactada durante o processo, sua espessura não é conhecida. Portanto, se utiliza a permeância (K), que é a razão entre a permeabilidade e a espessura da membrana, conforme a Equação 2.2.

$$K = \frac{L_p}{\Delta x} \quad (2.2)$$

Desta forma, a Equação 2.1 se reduz a:

$$J = K \times \Delta p \quad (2.3)$$

Os métodos experimentais para as medidas de permeabilidade e solubilidade de gases apresentam relativamente poucas inovações.

A permeabilidade de gases em membranas é, usualmente, medida por meio de duas técnicas: método integral e método diferencial (REZENDE, 2016).

O método integral afere a quantidade de gás que permeia através da membrana, operando comumente em regime permanente, a partir de dois modos diferentes: o manométrico (de volume constante) e o volumétrico (de volume variável) (REZENDE, 2016).

No sistema de permeação volumétrico, o fluxo de permeado no estado estacionário é medido no lado do permeado, usando um medidor de vazão também conhecido como bolhometro.

Já pela técnica manométrica é possível obter dados precisos mesmo para materiais que apresentam baixa permeabilidade. Inicialmente, o gás é alimentado em uma determinada pressão, permeia através da membrana e se concentra em um compartimento de volume fixo, a jusante.

À medida que o gás permeia através da membrana, o aumento da pressão é detectado em um transdutor de pressão no lado do permeado e permite calcular a permeabilidade através da Equação 2.4 (REZENDE, 2016).

$$P = \frac{l \times V_{sist}}{A \times \Delta p} \times \frac{T_{CNTP}}{T_{amb} \times p_{CNTP}} \times \frac{dp}{dt} \quad (2.4)$$

onde P é a permeabilidade ($\text{cm}^3_{(CNTP)} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ou em GPU – Unidade de Permeação de Gás: $1 \text{ GPU} = 1.10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ou em $1 \text{ Barrer} = 1.10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$), l é a espessura da membrana, V_{sist} é o volume do compartimento (cm^3), A é a área de permeação da membrana (cm^2), Δp é a força motriz aplicada, T_{CNTP} é a temperatura (K) e

p_{CNTP} é a pressão (cmHg) nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), T_{amb} é a temperatura ambiente (K) e $\frac{dp}{dt}$ é a taxa de aumento da pressão no permeado (cmHg.s⁻¹).

A pressão no lado do permeado deve ser mantida muito menor que a pressão da alimentação para que a diferença de pressão através da membrana (Δp , força motriz) possa ser considerada constante. O sinal obtido pode ser registrado continuamente, sendo que a precisão dos resultados depende da calibração do transdutor de pressão utilizado.

O método diferencial, por sua vez, também conhecido como método de fluxo contínuo, consiste no arraste de gás permeado através da membrana por uma corrente de gás inerte, o qual é posteriormente analisado, por espectrometria de massas ou cromatografia gasosa, para a determinação da concentração do gás permeado (REZENDE, 2016).

2.7.3.2. Seletividade

A seletividade é o parâmetro que descreve a capacidade de determinada membrana separar dois componentes de uma mistura, em determinadas condições, e quantificar o enriquecimento de um componente depois de permear a membrana.

Para misturas de gases e vapores, a seletividade é, normalmente, expressa em termos do fator de separação ($\alpha_{A/B}$), que é a medida da razão das frações molares no permeado (y) e na alimentação (x) do gás mais permeável (A) pelo gás menos permeável (B), conforme a Equação 2.5 (NING; KOROS, 2014; REZENDE, 2016).

$$\alpha_{A/B} = \frac{\frac{y_A(\text{permeado})}{y_B}}{\frac{x_A(\text{alimentação})}{x_B}} \quad (2.5)$$

Quando se utilizam gases puros para avaliar a seletividade das membranas, chamada de seletividade ideal, o fator de separação pode ser representado como a razão entre a permeabilidade do gás mais permeável (P_A) e a permeabilidade do gás menos permeável (P_B), conforme a Equação 2.6.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.6)$$

2.7.3.3. Caráter hidrofílico

O caráter hidrofílico do material é um parâmetro importante a ser considerado na escolha da membrana, assim como as interações solvente-membrana e soluto-membrana.

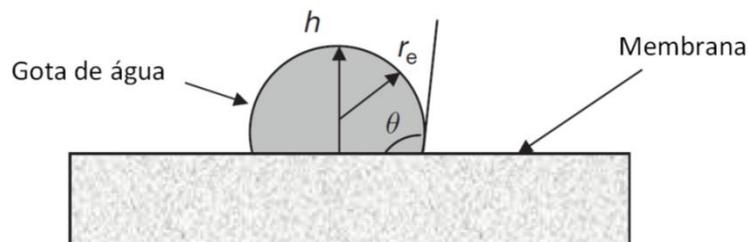
Membranas hidrofílicas são mais eficientes nas aplicações em que a corrente de alimentação é aquosa e com presença de moléculas hidrofóbicas na solução a ser filtrada, pois estas costumam ter forte atração pelas membranas hidrofóbicas, provocando um fenômeno, chamado *fouling*, muito comum e indesejado em processos que utilizam membranas. Ainda, a energia de interação entre moléculas hidrofóbicas e uma superfície hidrofílica é menor e, conseqüentemente, de mais fácil regeneração da superfície por meio de lavagem (DRIOLI; GIORNO, 2010). No entanto, muitas membranas poliméricas robustas, que podem operar em largas faixas de temperatura, pressão e pH sem serem danificadas, são hidrofóbicas ou pouco hidrofílicas.

A natureza hidrofílica/hidrofóbica de uma membrana é determinada pela medida do ângulo de contato, que mensura a molhabilidade da superfície, sendo a água o líquido mais comumente utilizado (DRIOLI; GIORNO, 2010).

O valor do ângulo de contato é influenciado pela pureza da água e também pela técnica de medição utilizada. No caso de membranas porosas, o ângulo de contato é, ainda, influenciado pela rugosidade e porosidade da superfície.

A técnica mais utilizada para medição do ângulo de contato é o método da gota séssil, em que uma gota de água é pingada sobre a superfície do material e a sua molhabilidade é caracterizada pelo ângulo de contato formado entre a superfície do sólido e a tangente à superfície do líquido no ponto de contato. Por convenção, o ângulo é medido na parte interna do líquido, conforme indicado na Figura 2.23.

Figura 2.23: Método da gota séssil para medida do ângulo de contato.



Fonte: Adaptado de Drioli e Giorno (2010).

A partir de uma imagem direta da gota repousando sobre o sólido, são medidos os parâmetros geométricos altura (h) e raio (r_e), sendo o ângulo de contato (θ) calculado através da Equação 2.7 (DRIOLI; GIORNO, 2010).

$$\cos \theta = \frac{1 - \left(\frac{h}{r_e}\right)^2}{1 + \left(\frac{h}{r_e}\right)^2} \quad (2.7)$$

Quando em contato com um material hidrofílico, a gota de água se espalha pela superfície, resultando em um ângulo de contato com a superfície baixo ou igual à zero. Já no caso de um material hidrofóbico, a gota é repelida, levando ao mínimo contato possível com a superfície, resultando em um alto ângulo de contato.

Assim, um sólido é considerado hidrofílico se $\theta = 0^\circ$, hidrofílico intermediário se $\theta < 90^\circ$ e hidrofóbico se $\theta > 90^\circ$.

Este método requer que a amostra esteja previamente seca, tendo em vista que a presença de água na estrutura do sólido pode modificar o valor do ângulo de contato. Este condicionamento prévio, porém, pode induzir alterações nas propriedades da superfície da membrana e também afetar o ângulo medido.

2.7.4. Incorporação de C-dots em membranas

O objetivo da modificação de membranas é a busca por uma determinada propriedade final específica para a membrana, sendo as principais: diminuição da tendência ao *fouling* e/ou *biofouling*, aumento do fluxo, da permeância, da seletividade, da biocompatibilidade e da resistência mecânica (ZHAO et al., 2013).

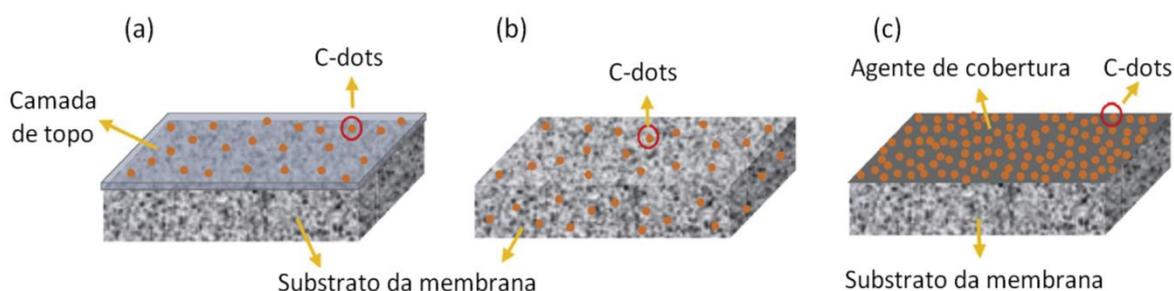
Materiais que apresentam características capazes de propiciar mudanças significativas nas propriedades da membrana são desejados. É grande a busca por aditivos que melhorem as propriedades *antifouling* das membranas, já que este fenômeno é responsável pela diminuição do desempenho e pelo aumento do custo dos processos de separação por membranas.

Os estudos para aplicação de C-dots na tecnologia de membranas de separação são recentes e têm atraído bastante interesse. A produção simples e de baixo custo aliada a propriedades únicas, como tamanho reduzido, biocompatibilidade, o fato de serem inertes, com hidrofiliabilidade ajustável, grupos funcionais de superfície e características *antifouling* são atributos muito desejáveis apresentados pelos C-dots (ZHAO; CHUNG, 2018).

Quando incorporados em membranas, os C-dots têm dispersão uniforme e atuam como sítios seletivos de transporte nos processos de separação (YUAN et al., 2018).

Segundo Zhao e Chung (2018), a incorporação dos C-dots pode ocorrer na camada seletiva de topo (densa), sobre ou junto ao substrato da membrana, dependendo da aplicação desejada. Os principais métodos de incorporação em estudo são apresentados na Figura 2.24 e compreendem: membranas de nanocompósitos de película fina (TFN, *Thin Film Nanocomposite*), membranas compostas C-dots/polímero e membranas com C-dots no topo do substrato.

Figura 2.24: Métodos de incorporação de C-dots em membranas: (a) membranas de nanocompósitos de película fina (TFN), (b) membranas compostas C-dots/polímero e (c) membranas com C-dots no topo do substrato.



Fonte: Adaptado de Zhao e Chung (2018).

O primeiro método, de membranas TFN (Figura 2.24a), tem a vantagem de minimizar o custo dos materiais utilizados e maximizar o desempenho da membrana, pois apenas a camada seletiva de topo contém os C-dots. Nos últimos anos, muitos grupos de pesquisa têm trabalhado na modificação de camadas seletivas pela adição de C-dots. Usualmente, os C-dots são dispersos na fase aquosa e participam do processo de polimerização interfacial para formação das membranas TFN, resultando em uma melhora na hidrofobicidade e na permeabilidade, excelente estabilidade e incremento das propriedades *antifouling*.

Já a segunda abordagem, de membranas compostas C-dots/polímero (Figura 2.24b), visa a adição dos C-dots em soluções poliméricas homogêneas e preparo de membranas de matriz mista por fiação. O reduzido tamanho dos C-dots facilita sua dispersão e a formação de membranas com uma estrutura mais uniforme sem comprometer suas propriedades mecânicas. Um desafio para este método é encontrar um solvente adequado tanto para os C-dots como para o polímero e outro é controlar a distribuição dos C-dots na membrana.

O terceiro método, por sua vez, consiste em revestir a superfície de topo da membrana com os C-dots com o auxílio de agentes de cobertura (Figura 2.24c). Nesses casos, como há uma carga significativa de C-dots na superfície da membrana, a propriedade *anti-biofouling* dos C-dots se destaca, especialmente, pela inibição de formação de biofilmes.

Estudos têm explorado a utilização de C-dots em membranas para OI, UF, NF e destilação por membranas (DM).

Em particular, os C-dots têm estimulado, especialmente, o desenvolvimento de membranas para tratamento de água, em que a biocompatibilidade do material da membrana é de extrema importância para garantir a segurança da água potável para consumo humano (ZHAO; CHUNG, 2018). Membranas modificadas com C-dots ainda estão sendo pesquisadas para tratamentos de reuso de água e dessalinização de água do mar (ZHAO; CHUNG, 2018).

Membranas compostas com C-dots monodispersos na camada polimérica têm sido sintetizadas e utilizadas na nanofiltração de solventes orgânicos, sendo que os grupos hidrofílicos presentes auxiliam na sorção de moléculas polares através de ligações de hidrogênio (YUAN et al., 2018).

No entanto, ainda há muitos desafios pela frente, tais como: entender e manipular as funcionalidades dos C-dots, sintetizá-los a partir de precursores de baixo custo e com diversas funcionalidades para diferentes aplicações, e garantir a distribuição uniforme dos C-dots na membrana na inversão de fases, no espalhamento da solução e no processo de fiação (ZHAO; CHUNG, 2018).

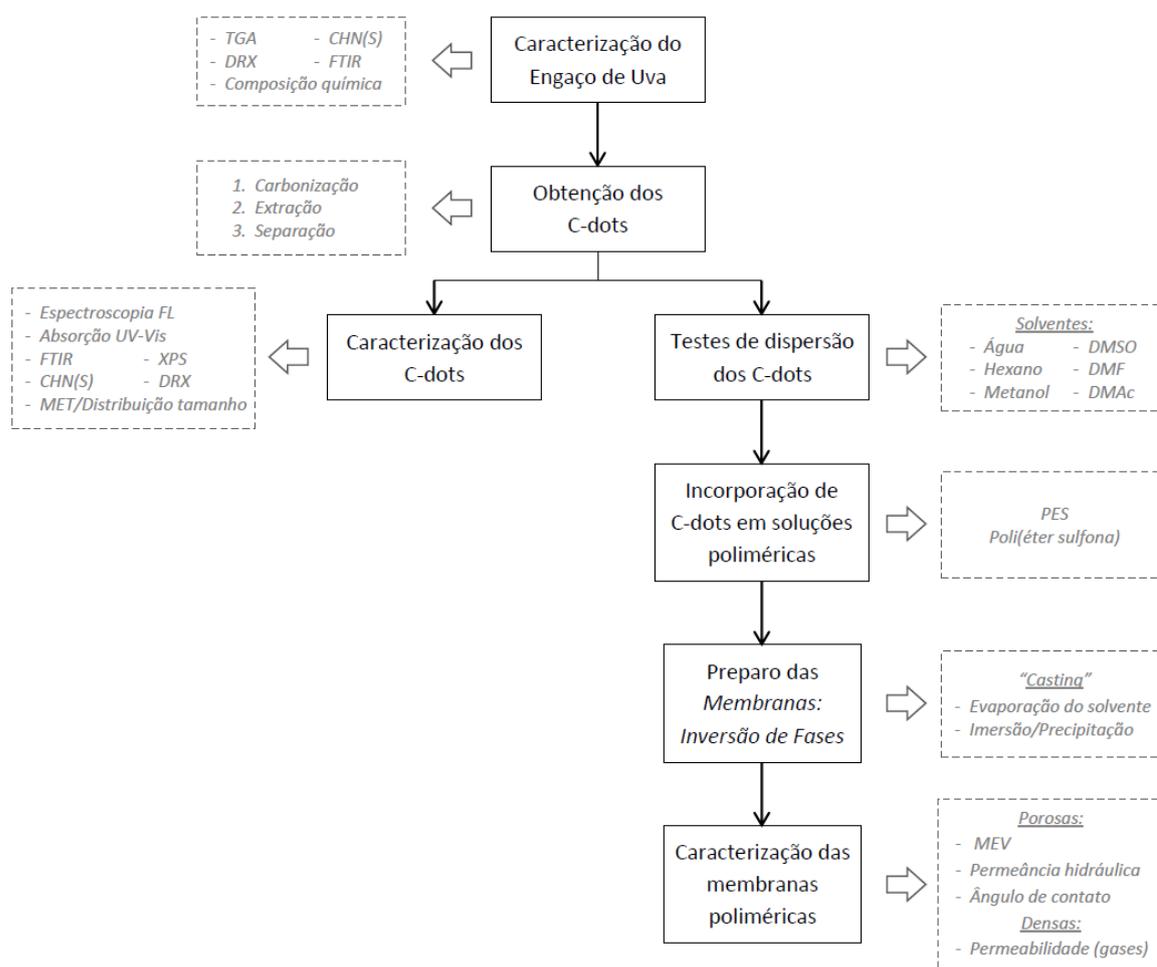
Os C-dots são uma classe recente de nanopartículas, que têm despertado o interesse em função de suas propriedades e potenciais aplicações. No entanto, ainda há muita incerteza quanto à estrutura, mecanismos e fenômenos envolvidos na sua formação e nas propriedades físicas desse material.

A origem da peculiar fluorescência dos C-dots não é clara, sendo necessários mais estudos para uma maior compreensão da origem dessa propriedade, assim como um maior entendimento e consenso frente às inúmeras nomenclaturas e definições propostas e adotadas para estas nanopartículas, por vezes bastante confusas.

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

No fluxograma da Figura 3.1 estão apresentadas as etapas envolvidas na obtenção de C-dots a partir de engaço de uva e na incorporação dessas nanopartículas em soluções poliméricas para aplicação em membranas, bem como as caracterizações realizadas em todas as etapas.

Figura 3.1: Fluxograma das etapas envolvidas neste estudo.



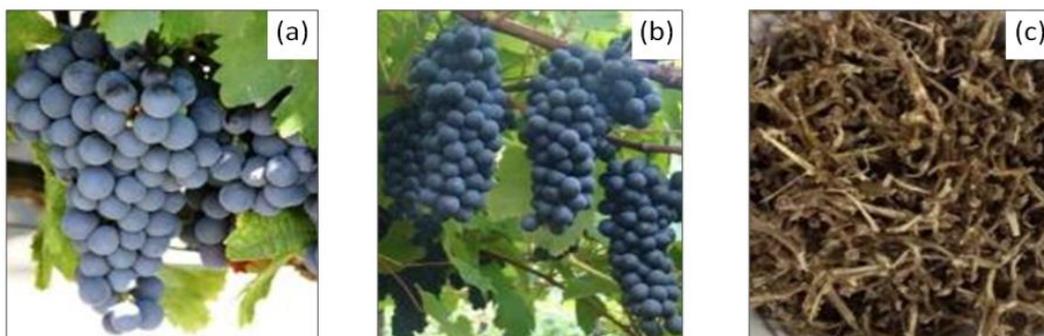
3.1. Engaço de uva

Os engaços de uva disponíveis para o estudo foram cedidos pela Vinícola Salton (proveniente de variedade europeia Cabernet Sauvignon, *Vitis vinífera*, Figura 3.2a) e pela Vinícola Zardo (proveniente de variedade americana Isabel, *Vitis labrusca* 'Isabella', Figura 3.2b), ambas localizadas na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul, Brasil.

Os engaços (Figura 3.2c) estavam congelados, tendo sido preparados em trabalho anterior (ENGEL, 2018), em que, após coleta junto às vinícolas, foram limpos, secos em estufa a 40 °C por períodos de 27 a 48 horas, moídos, colocados em sacos plásticos para freezer e estocados em temperatura de -18 °C.

Previamente à utilização, o engaço foi novamente seco em estufa (A5AFD 3500 W, De Leo, Brasil) a 40 °C por 1 hora, para remoção da umidade remanescente.

Figura 3.2: Uvas das variedades (a) Cabernet Sauvignon e (b) Isabel, e (c) o engaço seco.



As amostras de engaço foram caracterizadas através de análise termogravimétrica (TGA), para verificação da sua estabilidade térmica e seleção das faixas de temperatura ideais para a síntese dos C-dots.

Adicionalmente, os engaços também foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para avaliar a estrutura química e por análise elementar CHN(S), para determinar sua composição em termos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O detalhamento das técnicas de caracterização dos engaços de uva está descrito no subitem 3.3.

3.2. Síntese dos C-dots

A metodologia proposta para a obtenção dos C-dots e esquematizada na Figura 3.3 consiste na carbonização do engaço de uva em atmosfera oxidante.

As etapas de síntese foram adaptadas para o engaço de uva com base em procedimentos disponíveis na literatura para outras fontes de carbono (VAZ et al., 2015; ZHOU et al., 2012).

Figura 3.3: Etapas envolvidas na síntese dos C-dots.



Inicialmente, foram pesadas (balança modelo M214Ai, BEL Engineering, Itália) 50 g de engaço em uma cápsula de porcelana (Figura 3.4a), sendo esta inserida no forno elétrico (Sanchis, Brasil) e submetida a tratamento térmico para carbonização do resíduo, com taxa de aquecimento de cerca de 10 °C/min.

A duração da etapa de carbonização variou entre 90, 120 e 180 minutos após o equipamento atingir a temperatura final definida. Foram testadas cinco temperaturas de carbonização, com e sem programa de aquecimento (rampas e patamares), sendo definidas com base nos estudos de referência e nos resultados da análise de estabilidade térmica dos engaços. As temperaturas de carbonização avaliadas foram de 220, 280, 360, 600 e 800 °C.

Amostras para testes iniciais, a fim de avaliar a influência do tempo de carbonização, foram processadas a partir de 2 g de engaço de uva de ambas as variedades. Também foram avaliados diferentes programas com e sem etapa de secagem, a 105 °C durante 20 min, com o objetivo de verificar possível influência de etapa prévia de remoção de umidade na sintetização dos C-dots.

Finalizada a carbonização e após resfriamento do forno, a amostra permaneceu em dessecador até atingir temperatura ambiente (25 °C). A amostra foi então pesada e transferida para um gral de porcelana (Figura 3.4b) e macerada manualmente com pistilo até a obtenção de um pó finamente dividido (Figura 3.4c).

Figura 3.4: Aspecto da amostra de engaço (a) *in natura*, (b) após carbonização e (c) após maceração.



O pó obtido após maceração foi transferido para um béquer, ao qual foi adicionada água deionizada, em volumes variáveis, iniciando as etapas de dispersão e extração dos C-dots. A mistura foi, então, levada a um banho de ultrassom (Ultrassom Digital NI 1201 D, Nova, Brasil), no qual permaneceu durante 20 minutos, para dispersão das partículas aglomeradas. Após, a amostra foi submetida a aquecimento até cerca de 100 °C (94 ± 3 °C), sob agitação, em chapa de aquecimento magnética (Fisatom, Brasil), sendo mantida nestas condições durante 30 minutos, com vistas à extração das nanopartículas.

Após resfriamento, a dispersão foi submetida à centrifugação (modelo 2-16KL, Sigma, Alemanha) durante 15 minutos, com rotação de $10.600 \times g$, a 25 °C.

O sobrenadante resultante da centrifugação foi, então, submetido à filtração a vácuo (modelo TE-0581, Tecnal, Brasil), utilizando membrana filtrante (HAWP04700, Millipore, Brasil) com tamanho de poro nominal de 0,45 μm , sendo o filtrado a fração de interesse.

Com vistas à obtenção do material sintetizado na forma sólida, necessária para algumas das análises de caracterização das amostras e também para avaliar o rendimento das duas variedades de engaço de uva disponíveis, a dispersão final foi submetida a dois processos consecutivos de evaporação do solvente. Primeiramente, a dispersão foi concentrada em um evaporador rotativo (modelo 804, Fisatom, Brasil) a 85 °C e sob vácuo, conectado a um banho termostático (ABC Labor, Brasil). A dispersão concentrada obtida foi transferida para tubos de vidro e levada à concentradora CentriVap (Labconco, Brasil) a 90 °C por cerca de 4 horas, para remoção do solvente residual e obtenção da amostra no estado sólido.

A amostra sólida foi removida das paredes dos tubos, sofreu secagem adicional em estufa (modelo A5AFD 3500 W, De Leo, Brasil) a 105 °C por 1 hora, e, após, foi resfriada e mantida em dessecador.

Na Tabela 3.1 estão apresentadas as codificações e as condições de carbonização para as diferentes amostras sintetizadas a partir dos engaços de uva.

Tabela 3.1: Condições de carbonização dos engaços de uva na obtenção dos C-dots.

Amostra	Engaço de uva	Massa de engaço (g)	Volume de água (mL)	Patamar de secagem	Taxa de aquecimento (°C/min)	T _{carb} (°C)	t _{carb} (min.)
EC1-280	Cabernet	2	100	Não	10	280	60
EC2-280	Cabernet	2	100	Não	10	280	120
EC3-280	Cabernet	2	100	Não	10	280	180
EI1-280	Isabel	2	100	Não	10	280	60
EI2-280	Isabel	2	100	Não	10	280	120
EI3-280	Isabel	2	100	Não	10	280	180
EC2-600A	Cabernet	50	400	Não	50	600	120
EC2-600B	Cabernet	50	1.000	Não	50	600	120
ECR-600	Cabernet	50	1.000	Sim	10/15	600	90
ECR-800	Cabernet	50	1.000	Sim	10/15	800	90
ECR-220	Cabernet	50	1.000	Sim	10/10	220	120
EIR-220	Isabel	50	1.000	Sim	10/10	220	120
ECR-360	Cabernet	50	1.000	Sim	10/10	360	120
EIR-360	Isabel	50	1.000	Sim	10/10	360	120

T_{carb}: temperatura do patamar de carbonização; t_{carb}: tempo de duração do patamar de carbonização.

3.3. Caracterização das amostras

Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras de engaço de uva processadas, bem como obter informações sobre a composição, estrutura e propriedades das amostras dos C-dots sintetizados.

3.3.1. Análise Termogravimétrica

As medidas termogravimétricas das amostras de engaço de uva das duas variedades disponíveis, Cabernet Sauvignon e Isabel, foram realizadas em um analisador termogravimétrico, com TGA/DSC simultâneos, modelo SDT Q600 (TA Instruments-Waters,

EUA), na faixa de temperatura ambiente a 1000 °C e a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar com vazão usual de 100 mL/min.

3.3.2. Composição Química

As análises para determinação da composição química dos engaços de uva foram conduzidas pelo Laboratório de Nutrição Animal do Departamento de Zootecnia da Faculdade de Agronomia da UFRGS, seguindo métodos da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005).

O teor de resíduo mineral fixo (cinzas) foi determinado pelo método 923.03 da AOAC, em que 5 g de amostra são colocadas em cápsulas de porcelana previamente pesadas, com posterior incineração das amostras em mufla (Sanchis, Brasil) a 550 °C por 6 horas ou até obtenção de cinzas de coloração branca ou acinzentada. Após, as amostras são resfriadas em dessecador até temperatura ambiente para posterior determinação da massa e cálculo do teor de resíduo mineral fixo através da Equação 3.1, onde m_i e m_f são a massa inicial de amostra e a massa final de cinzas, em gramas, respectivamente.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Para a determinação do teor de proteína bruta foi utilizado o método 984.13 da AOAC adaptado por Prates (2007), que consiste em analisar o conteúdo de nitrogênio da amostra pelo método de micro Kjeldahl. A metodologia consiste em moer 200 mg de amostra e colocar para digestão em ácido sulfúrico com um catalisador preparado com selênio, sulfato de cobre e sulfato de sódio para conversão dos compostos orgânicos em sulfato de amônia. Após, ocorre a destilação do produto a fim de separar a amônia, recolhida em uma solução de ácido bórico, para posterior titulação com ácido clorídrico. O teor de nitrogênio presente na amostra é calculado pela estequiometria da reação, sendo o resultado expresso em g/100 g de nitrogênio total.

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina foram determinados pela análise do teor de fibra insolúvel através do método de Van Soest (1963) adaptado por Prates (2007), em que é feita a digestão da amostra com detergente neutro para separação do conteúdo celular, composto por proteínas, açúcares, entre outros componentes, da fibra em detergente neutro (FDN), composta, principalmente, por hemicelulose, celulose e lignina. A FDN, por sua vez, é digerida com detergente ácido, sendo o resíduo seco obtido a fibra em detergente ácido

(FDA), composta, principalmente, por celulose e lignina. A solubilização da FDA com ácido sulfúrico, seguida pela secagem e incineração do resíduo, permite a determinação gravimétrica do teor de lignina.

A partir dos teores de FDN (%), FDA (%) e lignina (%), é possível calcular os teores de celulose e hemicelulose por diferença através das Equações 3.2 e 3.3.

$$\text{Celulose}(\%) = \text{FDA} - \text{lignina} \quad (3.2)$$

$$\text{Hemicelulose}(\%) = \text{FDN} - \text{FDA} \quad (3.3)$$

3.3.3. Análise Elementar

A análise elementar CHN(S) foi utilizada para avaliar a composição química dos engaços das variedades Cabernet Sauvignon e Isabel, bem como de amostras de C-dots obtidas a partir deles.

As quantidades relativas de C, H, N e S foram medidas, em duplicata, via condutividade térmica em analisadores elementares, que utilizam gases ultrapuros de oxigênio, responsável pela combustão, e hélio, que atua como gás de arraste. Os analisadores possuem duas colunas operando em paralelo, sendo uma de combustão e outra de redução.

Foram utilizados dois equipamentos distintos: um analisador CHNS, modelo Vario Macro (Elementar, Dinamarca), com colunas de quartzo operando a 1150 °C e 850 °C, e necessidade de cerca de 0,08 g de amostra por análise (amostras de engaço Cabernet, ECR-600 e ECR-800); e um analisador elementar CHN, modelo 2400 Series II (Perkin Elmer, EUA), com colunas operando a 925 °C e 640 °C, e uso de 1 a 2 mg de amostra por análise (amostras de engaço Cabernet, ECR-220, ECR-360, e engaço Isabel, EIR-220 e EIR-360).

3.3.4. Espectroscopia de Absorção e Fotoluminescência

Os espectros de absorção das amostras de C-dots na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro UV-2450 (Shimadzu, Japão) e em um T80 (PG Instruments, Reino Unido).

As leituras foram realizadas no modo *Spectrum*, faixa de 200 a 700 nm, à temperatura ambiente (25 °C) e a linha de base no estado líquido foi obtida utilizando como referência

água deionizada, o solvente de extração dos C-dots. As dispersões das amostras foram diluídas para estas medições (1:20 v/v).

Quanto à espectroscopia de emissão de fluorescência (FL), as medições das amostras em dispersão foram realizadas em espectrofluorímetro RF-5301PC (Shimadzu, Japão), a 25 °C. Foram utilizados comprimentos de excitação de 280 a 480 nm, com incrementos de 20 nm e fendas (*slits*) de emissão/excitação de 5,0 nm/5,0 nm.

As leituras de FL foram realizadas a partir das mesmas amostras preparadas para as análises no espectrofotômetro de absorção UV-Vis.

3.3.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As medidas de absorção na faixa do infravermelho foram realizadas com espectrofotômetro Frontier FT-IR/NIR (Perkin Elmer, EUA), em modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), na faixa de número de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

A quantidade mínima de amostra necessária para a realização da análise é de 2 mg. As amostras de engajo de uva e também dos C-dots obtidos foram previamente secas em estufa (A5AFD 3500 W, De Leo, Brasil) a 105 °C por 1 hora.

3.3.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

As medidas de XPS foram realizadas em equipamento OMICRON (CHA – *Concentric Hemispherical Analyser*), utilizando radiação de alumínio $K\alpha$ (1.486,6 eV) e ânodo operando a 15 kV, 15 mA e 225 W.

As amostras sólidas foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio.

O espectro de varredura (*Survey*) foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV. As regiões específicas de interesse (C 1s, O 1s, N 1s, S 2p, K 2s, K 2p, Br 3d, Cl 2s, Cl 2p), por sua vez, foram obtidas em uma resolução maior, com energia de passagem de 10 eV e passo de 0,1 eV. A pressão na câmara de análise foi de 1×10^{-9} mbar.

Os espectros de XPS foram obtidos com o auxílio do *software* CasaXPS (Casa Software Ltd.).

3.3.7. Difração de Raios X

A avaliação do perfil de cristalinidade dos C-dots obtidos a partir de engaço de uva foi realizada em um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser (Bruker, Alemanha), a partir de amostras sólidas (pó), utilizando radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), com potência de 30 kV, faixa de ângulo 2θ (2θ) de 0° a 60° , incremento no ângulo de $0,02^\circ/\text{s}$ e tempo de exposição em cada ponto de 1 s.

3.3.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para a caracterização estrutural das nanoestruturas de carbono foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM 1200 ExII (JEOL, Japão), operando a 80 kV.

No preparo da amostra foi utilizada uma dispersão diluída dos C-dots em água deionizada a qual foi gotejada sobre uma grade (*grid* ou *stub*) de cobre de 300 mesh recoberta com filme de carbono Tipo-A (Ted Pella Inc., EUA), com posterior secagem em estufa (A5AFD 3500 W, De Leo, Brasil) a 40°C .

A determinação da distribuição de tamanho de partículas foi realizada com o auxílio do *software* ImageJ (NIH – *National Institutes of Health*, EUA).

3.4. Aplicação de C-dots em membranas poliméricas

3.4.1. Dispersão dos C-dots em solventes

Testes de dispersão dos C-dots em diferentes solventes foram realizados com o intuito de avaliar seu comportamento e a possibilidade de incorporação em soluções poliméricas para posterior obtenção das membranas.

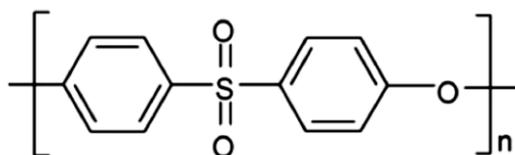
O efeito de diferentes solventes sobre os C-dots foi avaliado a partir de verificação visual da dispersão, após permanência em banho ultrassom (Ultrassom Digital NI 1201 D, Nova, Brasil) por 2 h, e medição dos respectivos espectros de fluorescência. Os ensaios foram conduzidos com a amostra EIR-220, sintetizada a partir do engaço Isabel a 220°C , e incluíram hexano, água, metanol, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilacetamida (DMAc) e N,N-dimetilformamida (DMF).

3.4.2. Par polímero/solvente

O polímero utilizado no preparo das membranas foi a poli(éter sulfona) (PES) (Ultrason[®] E 6020 P, $M_w = 46-55$ kDa), cuja unidade repetitiva está representada na Figura 3.5. De acordo com o fabricante, a PES possui temperatura de transição vítrea (T_g) em 225 °C, estando o polímero no estado vítreo à temperatura ambiente.

A PES é um dos polímeros mais amplamente utilizado em processos de separação por membranas frente à sua excelente resistência química, estabilidade térmica e propriedades químicas. As membranas de PES preparadas pela técnica de precipitação por imersão apresentam estrutura assimétrica, enquanto que uma estrutura simétrica é observada se preparadas por evaporação controlada do solvente.

Figura 3.5: Unidade repetitiva da poli(éter sulfona).



Os solventes mais utilizados no preparo de membranas de PES são DMF, DMAc, DMSO e N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Neste trabalho foram utilizados os solventes DMSO P.A. 99,9 % (Êxodo Científica, Brasil) e DMF P.A. 99,8 % (Synth, Brasil).

3.4.3. Preparo das membranas

Os C-dots sintetizados foram incorporados em soluções poliméricas, com posterior espalhamento e obtenção de membranas porosas e densas através do processo de inversão de fases.

O preparo das soluções poliméricas foi realizado de acordo com as proporções apresentadas na Tabela 3.2, sendo utilizados os C-dots da amostra EIR-220, sintetizada a partir do engaçó Isabel a 220 °C.

Tabela 3.2: Composição das soluções poliméricas e membranas obtidas.

Membrana	Composição (% m/m)			Tipo de Membrana
	PES	C-dots	Solvente	
PES/DMSO _x	15	-	85	Porosa e densa
PES/DMSO-0,1 _x	15	0,1	84,9	
PES/DMSO-0,5 _x	15	0,5	84,5	
PES/DMF	15	-	85	Densa
PES/DMF-0,1	15	0,1	84,9	
PES/DMF-0,5	15	0,5	84,5	

Membranas PES/DMSO: porosa (x = p) e densa (x = d).

A poli(éter sulfona) foi previamente seca em estufa a 60 °C. A dispersão de C-dots se deu, inicialmente, em uma fração de solvente puro (10-11 mL), com agitação em vórtex (K45-2810, Kasvi, Brasil) durante 2 min, e posterior permanência em banho ultrassom (Ultrassom Digital NI 1201 D, Nova, Brasil) por 120 min até completa dispersão dos C-dots no solvente. Após, foi adicionado o restante do volume de solvente para atingir a proporção da solução polimérica, permanecendo por mais 30 min no ultrassom. A massa de polímero, previamente calculada, foi adicionada à dispersão de C-dots, permanecendo a mistura em agitador magnético (Fisatom, Brasil) à temperatura ambiente até sua completa dispersão, sendo de cerca de 2 h para o DMF e entre 5 e 6 h para o DMSO.

Antes do espalhamento, as soluções foram colocadas em banho ultrassom (Ultrassom Digital NI 1201 D, Nova, Brasil) por 15 min para remoção das bolhas de ar. As soluções foram espalhadas em placas de vidro, utilizando uma faca de espalhamento de aço inoxidável com espessura de 0,2 mm.

Para a obtenção de membranas porosas de PES/DMSO, deixou-se evaporar o solvente em capela por 10 s, a partir do início do espalhamento, e então as placas foram imersas em banho de coagulação com 2 L de água destilada. Após a precipitação, as membranas formadas foram lavadas e armazenadas em água destilada para a remoção do solvente residual.

Para a obtenção de membranas densas de PES/DMSO e PES/DMF, após o espalhamento, as placas foram imediatamente levadas à estufa com exaustão (modelo A3, De Leo, Brasil) a 45 °C, onde permaneceram por 24 h para a evaporação do solvente.

As condições de temperatura e umidade relativa do ar quando do espalhamento de cada tipo de membrana estão sumarizadas na Tabela 3.3, sendo medidas com um termohigrômetro (Incoterm, Cotornic Technology Ltd., China).

Tabela 3.3: Condição ambiente durante o preparo das membranas.

Membranas	Tipo de Membrana	Temperatura Ambiente (°C)	Umidade Relativa do Ar (%)
PES/DMSOp	Porosa	18,4 ± 0,1	51 ± 2
PES/DMSOd	Densa	14,9 ± 0,2	72 ± 1
PES/DMF	Densa	20,4 ± 0,2	79 ± 1

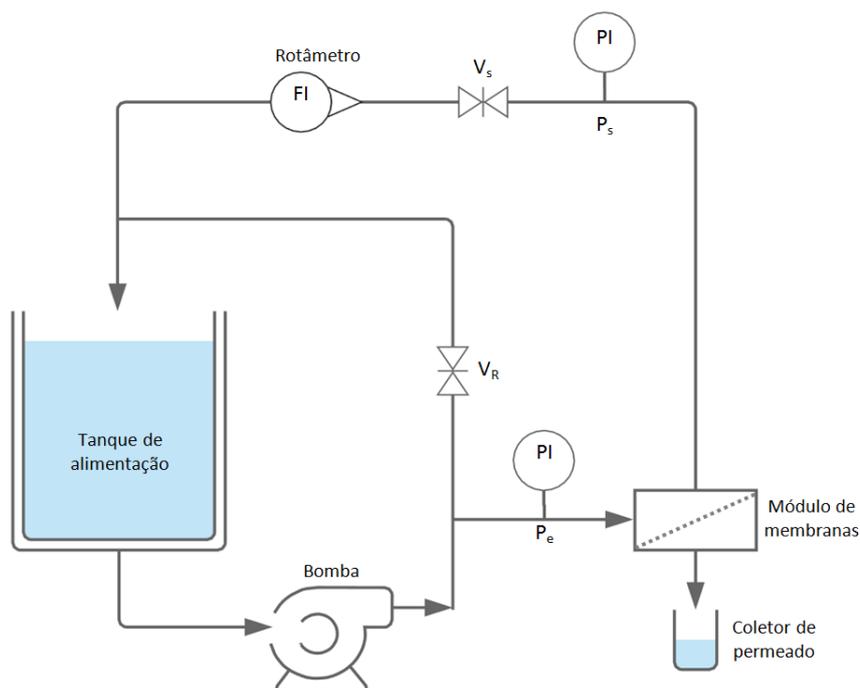
3.4.4. Caracterização das membranas porosas

3.4.4.1. Permeância hidráulica

O fluxo permeado de água das membranas porosas, sem e com incorporação de C-dots, foi medido em uma unidade de bancada, conforme o esquema apresentado na Figura 3.6.

A unidade é composta por um tanque de alimentação encamisado, ligado a um banho termostático modelo RM 12 (Lauda, Alemanha); uma bomba diafragma modelo 8030-813-293 da marca Shurflo (Peintair, EUA); um módulo de filtração em aço inoxidável; dois manômetros (Manotécnica, Brasil) para indicação das pressões de entrada (P_e) e saída (P_s); uma válvula de recirculação (V_R) a jusante da bomba, em geral fechada; uma válvula (V_s) a jusante do módulo; e um rotâmetro para medida de vazão (Tecnofluid do Brasil Ltda., Brasil).

Figura 3.6: Esquema simplificado da unidade de filtração com membranas.



O teste de permeação com água foi realizado com o objetivo de avaliar a permeância hidráulica das membranas na faixa de pressão de 1 a 3 bar, com incrementos de 0,5 bar. A vazão no rotâmetro foi fixada em 3 L.min⁻¹ e a temperatura no tanque de alimentação mantida em 25 °C.

Previamente à realização de cada teste de permeação, a membrana foi compactada, dado que, quando submetida à pressão, a membrana sofre deformação mecânica, causando um adensamento da sua microestrutura que, conseqüentemente, reduz o fluxo permeado. A compactação da membrana é realizada com água destilada sendo mantida sob pressão até que a medida de fluxo permeado permaneça constante. Este processo é necessário para discriminar a redução do fluxo permeado devido à compactação daquela devida à polarização por concentração e/ou ao *fouling*.

O fluxo permeado foi calculado a partir da Equação 3.4.

$$J_P = \frac{\Delta V}{A \times \Delta t} \quad (3.4)$$

onde J_P é o fluxo permeado (L.m⁻².h⁻¹ ou LMH), ΔV é o volume coletado com proveta graduada (fixado em 50 mL), A é a área de membrana (56 cm²) e Δt é o intervalo de tempo transcorrido durante a coleta de permeado.

Como já demonstrado, o fluxo permeado varia com a pressão aplicada através de um coeficiente de proporcionalidade, a permeância (K) (Equação 2.3). Assim, a partir da construção de um gráfico com os valores de fluxo permeado *versus* pressão transmembrana, a permeância hidráulica é obtida através do cálculo do coeficiente angular da reta traçada.

3.4.4.2. Caráter hidrofílico

A hidrofiliçidade das membranas foi avaliada através da medida do ângulo de contato (WCA , *Water Contact Angle*) pelo método da gota séssil, utilizando o equipamento *Drop Shape Analyzer DSA100* (Krüss, Alemanha).

A membrana foi fixada com fita adesiva na base do equipamento, a fim de garantir o posicionamento de forma mais plana possível da superfície da amostra. Uma gota de água deionizada de 5 µL foi depositada com uma microseringa na superfície da membrana. O volume usual da gota de água é de 4 a 15 µL de modo a evitar a interferência da gravidade no seu formato.

O equipamento permite registrar as medições tanto por imagens como por vídeo, bem como calcula o ângulo de contato a partir da média dos ângulos medidos dos lados esquerdo e direito da gota. As medidas foram realizadas a 20 °C, com a mesma aproximação e foco para todas as amostras. O ângulo de contato de três gotas foi medido em duas amostras de cada membrana porosa preparada.

3.4.4.3. Morfologia

A morfologia da superfície e da seção transversal das membranas porosas, sem e com incorporação de C-dots, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento modelo JSM-6060 (JEOL, Japão), com tensão de aceleração de 15 kV.

Para o preparo das amostras, as membranas foram secas pelo método de troca de solventes, com imersão em não-solventes com tensões superficiais decrescentes, a fim de evitar o colapso dos poros. As membranas úmidas foram imersas em etanol por 3 h e, posteriormente, em hexano por mais 3 h, permanecendo por uma noite sob exaustão, em capela, para evaporação do solvente.

As amostras secas foram, então, cortadas para visualização da superfície e fraturadas em nitrogênio líquido para análise da seção transversal. Estas amostras foram depositadas sobre fitas de carbono coladas em suportes de alumínio (*stubs*), sendo, posteriormente, recobertas com ouro.

3.4.5. Caracterização das membranas densas

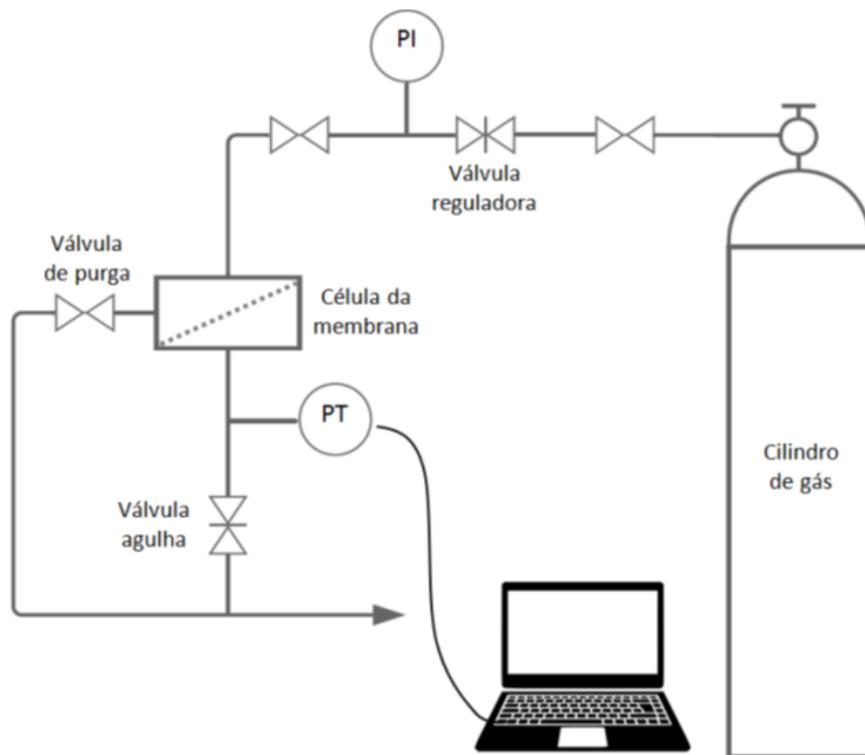
3.4.5.1. Permeação de gases

A avaliação da permeabilidade de gases através das membranas densas de PES/DMF, sem e com incorporação de C-dots, foi realizada em uma unidade de permeação de bancada, conforme o esquema apresentado na Figura 3.7.

O sistema é composto por uma célula de permeação de aço inoxidável, válvula reguladora de pressão de alimentação que permite um ajuste fino na faixa de 0 a 10 bar (PI), válvula agulha para o acúmulo do volume de gás no lado permeado e transdutor de pressão para determinação da pressão do permeado.

O gás de interesse foi pressurizado a 3 bar, de forma a se ter uma diferença de pressão através da membrana. Foram realizados testes de permeação com os gases puros N_2 e CO_2 , nesta ordem de alimentação.

Figura 3.7: Esquema simplificado da unidade de permeação de gases em membranas.



A partir da permeação do gás e seu acúmulo no compartimento a jusante, o aumento da pressão do permeado foi detectado através do transdutor de pressão (PT) conectado a um registrador eletrônico FieldLogger (Novus, Brasil). O registro das leituras de pressão foi realizado através do *software* de aquisição e registro de dados FieldChart Lite 2.0 (Novus, Brasil).

Assim, a partir da construção de um gráfico com os valores de pressão do permeado *versus* tempo, a permeabilidade (P) é obtida através do cálculo do coeficiente angular da reta traçada, conforme Equação 2.4. Para o sistema utilizado, o volume do compartimento a jusante (V_{sist}) é igual a $5,5 \text{ cm}^3$ e a área de permeação da membrana (A) de $13,85 \text{ cm}^2$, que corresponde à seção da célula de aço inoxidável.

A seletividade ideal (α) entre os dois gases puros (A e B), por sua vez, foi calculada em termos da razão entre os coeficientes de permeabilidade destes gases puros, conforme Equação 2.6.

3.5. Ensaio antimicrobiano

Testes qualitativos para verificação de possível atividade antimicrobiana dos C-dots foram realizados.

O microrganismo aplicado nos ensaios foi a bactéria *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). Uma suspensão do microrganismo foi preparada em solução 0,1 % (m/v) de peptona bacteriológica (BD Biosciences, EUA). A suspensão foi homogeneizada em vórtex (K45-2810, Kasvi, Brasil) e, em seguida, 0,1 mL foi espalhado em placas de Petri, contendo *Plate Count Agar* (PCA) (Merck Millipore, Alemanha), previamente preparadas.

Os ensaios foram realizados utilizando alíquotas das dispersões aquosas de C-dots da fração de filtrado, obtida após a filtração a vácuo, e sua diluição 1:20 v/v; amostras secas de C-dots (pó); e amostras das membranas poliméricas, sem e com incorporação de C-dots; as quais foram depositadas sobre o PCA contendo a suspensão de microrganismo.

As placas com as amostras foram mantidas em incubadora BOD (*Biochemical Oxygen Demand*), modelo TE381 (Tecnal Equipamentos Científicos, Brasil), a 37 °C, por 48 horas, para verificação ao final deste período se houve a formação de halo de inibição bacteriana.

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos neste trabalho, bem como a discussão a respeito do que foi observado.

Primeiramente são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações realizadas para os engaços de uva e para os C-dots sintetizados, facilitando a discussão sobre as alterações causadas antes e após o processo de carbonização.

Por fim, são apresentados os resultados de incorporação de C-dots em filmes poliméricos e de testes preliminares realizados para potencial uso destes filmes como membrana para separação de líquidos e gases.

4.1. Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para investigar a estabilidade térmica dos engaços, identificar as etapas de perdas de massa e, a partir destas informações, definir as faixas de temperaturas adequadas para a síntese, uma vez que é objetivo deste trabalho a obtenção de nanoestruturas de carbono a partir da carbonização dos engaços de uva das duas variedades disponíveis, Cabernet Sauvignon e Isabel.

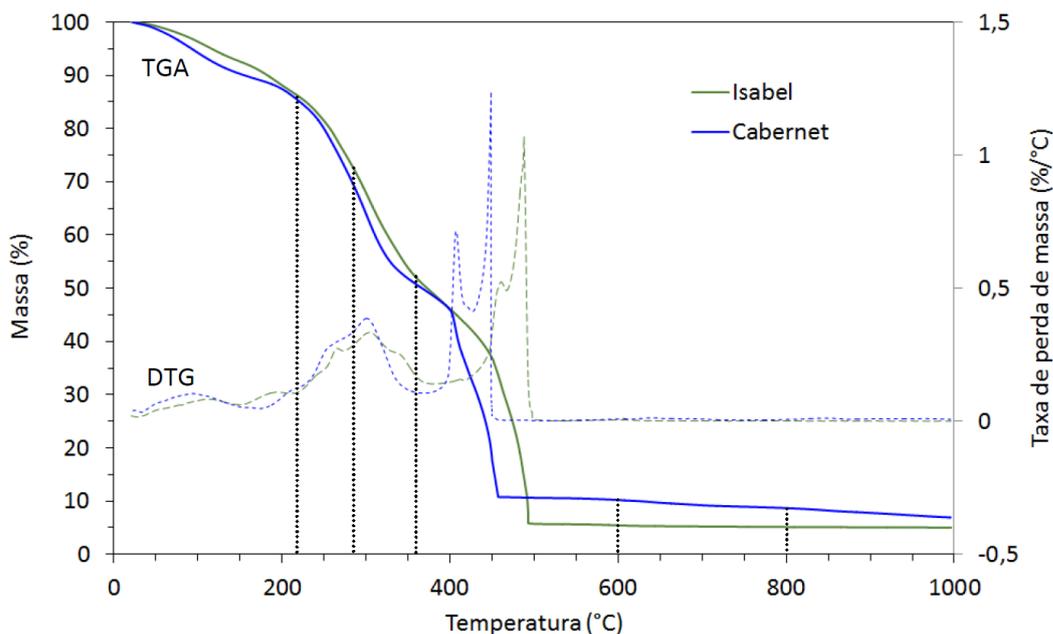
Na Figura 4.1 estão apresentados os termogramas dos engaços utilizados, com as diferentes etapas de perda de massa e os picos das curvas de DTG. Também constam nesta figura as temperaturas selecionadas para a etapa de carbonização (linha pontilhada), considerando os eventos térmicos verificados nos resultados de TGA/DTG e referências da literatura (VAZ et al., 2015; ZHOU et al., 2012), para os testes de síntese dos C-dots: 220, 280, 360, 600 e 800 °C.

Os engaços apresentam perfis similares (Figura 4.1) com, ao menos, três eventos térmicos claros, apresentando temperaturas iniciais de decomposição em torno de 50, 250 e 400 °C, com perda total de massa superior a 90 %.

O engaço de uva da variedade Cabernet Sauvignon atingiu temperatura de máxima degradação em aproximadamente 450 °C (curva DTG) e cerca de 7 % de material residual. Por outro lado, a temperatura de máxima degradação para o engaço de uva Isabel foi próxima de 490 °C, indicando maior estabilidade térmica desta variedade, e valor de material residual em torno de 5 % em massa.

O evento de perda de massa atribuído à perda de água, que se estende da temperatura ambiente até cerca de 200 °C, com pico endotérmico nas curvas de DTG (SAYĞILI; GÜZEL; ÖNAL, 2015), ocorre para ambas as amostras de engaço em torno de 150 °C, sendo de menor intensidade em função da etapa de secagem prévia.

Figura 4.1: Termograma das amostras de engaço de uva *in natura* e a indicação das temperaturas selecionadas para os testes de síntese dos C-dots.



As diferenças nos termogramas dos dois engaços avaliados se devem às variações de composição destes, com indicativo de maior teor de lignina na variedade Cabernet Sauvignon frente à sua degradação mais acentuada em temperatura mais baixa e maior quantidade de material residual (YANG et al., 2007).

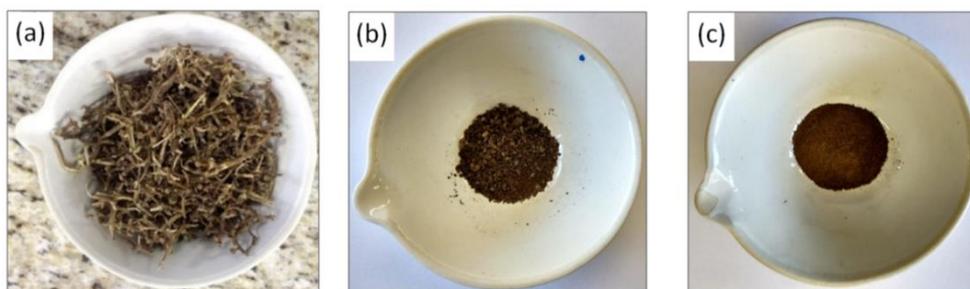
No caso do engaço Isabel, a temperatura de máxima degradação mais elevada pode estar associada a uma maior quantidade de hemicelulose, cuja decomposição se inicia mais facilmente e se estende até cerca de 315 °C, seguida da decomposição da celulose, que ocorre até 400 °C (YANG et al., 2007), estendendo a curva de TGA nesta região.

A maior perda de massa, para as duas variedades de engaço, foi observada entre 250 e 550 °C, indicando a decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina (SAYĞILI; GÜZEL; ÖNAL, 2015), não sendo verificado grande incremento da percentagem residual em temperaturas superiores a 900 °C.

4.2. Rendimento mássico

A síntese de C-dots a partir do engaço de uva, para carbonização a 220 °C, apresentou rendimento, em massa seca, de $4,6 \pm 0,2$ % para a variedade Cabernet Sauvignon e $4,5 \pm 2,0$ % para a Isabel (Figura 4.2). De acordo com o Teste de Tukey, não há diferença significativa ($p < 0,05$) entre os rendimentos médios dos dois engaços (Tabela A.1 do Apêndice). Com o incremento da temperatura de carbonização ocorre redução de rendimento das amostras de C-dots sintetizados.

Figura 4.2: Aspecto das amostras de (a) engaço *in natura* e C-dots sintetizados: (b) EIR-220 e (c) ECR-220.



4.3. Composição química

Os resultados obtidos para a composição química dos engaços de uva Cabernet Sauvignon e Isabel estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química dos engaços de uva Cabernet Sauvignon e Isabel (base seca).

Componente	Cabernet Sauvignon (%)	Isabel (%)
Cinzas	9,5	5,6
Proteínas	5,4	5,9
Fibras insolúveis	57,3	44,0
Lignina	26,4	18,8
Celulose	28,8	21,2
Hemicelulose	2,0	4,0

Os teores de proteínas e lignina são similares aos reportados por Prozil et al. (2012) e Engel et al. (2019a), sendo que o engaço de Cabernet Sauvignon analisado apresenta teor de lignina superior ao verificado para o engaço Isabel, corroborando com o verificado na TGA.

O teor de hemicelulose mais elevado para o engaço Isabel pode estar associado ao perfil mais amplo da curva de TGA na faixa entre 200 e 400 °C e a maior estabilidade desta variedade.

Cabe destacar também que os teores de cinzas dos engaços analisados por esta técnica são muito próximos aos valores de material residual determinados pela análise termogravimétrica.

4.4. Análise elementar

Os resultados da análise elementar CHN(S) dos engaços de Cabernet Sauvignon e Isabel estão apresentados na Tabela 4.2 e mostram elevado teor de carbono, superior a 46 % e 42 %, respectivamente, semelhante ao relatado por Deiana et al. (2009), Petrovic et al. (2016) e Portinho (2016).

Contudo, os teores de N e S são muito superiores aos reportados na literatura (DEIANA et al., 2009), indicando a dependência da composição química dos engaços com a variedade de uva e fatores relacionados ao cultivo (SPIGNO et al., 2013). Também consta nesta tabela a composição dos C-dots obtidos em diferentes condições de síntese.

Tabela 4.2: Composição elementar das amostras de engaço de uva *in natura* e dos C-dots sintetizados em diferentes temperaturas.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
<i>Engaço Cabernet</i>	46,7 ± 0,3	5,9 ± 0,1	1,7 ± 0,6	0,2 ± 0,0
ECR-220	23,2 ± 0,0	3,4 ± 0,2	1,2 ± 0,0	-
ECR-360	9,0 ± 0,1	1,6 ± 0,0	0,2 ± 0,1	-
ECR-600	8,4 ± 0,0	1,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0
ECR-800	7,3 ± 0,0	2,0 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,5 ± 0,0
<i>Engaço Isabel</i>	42,8 ± 0,4	5,5 ± 0,0	1,0 ± 0,0	-
EIR-220	30,2 ± 0,6	4,1 ± 0,1	0,6 ± 0,0	-
EIR-360	9,7 ± 0,2	2,1 ± 0,3	0,4 ± 0,0	-

Analisando os resultados para o engaço de Cabernet Sauvignon é possível observar que houve redução de 50 % do teor de carbono para a amostra sintetizada a 220 °C e superior a 80 % para as demais temperaturas.

Para os C-dots sintetizados a partir do engaço de uva Isabel, mais estável termicamente conforme análise de TGA, a redução foi de quase 30 % na amostra carbonizada a 220 °C e de 77 % para a sintetizada a 360 °C (Tabela 4.2).

4.5. Fotoluminescência e Absorção

As dispersões aquosas de C-dots das amostras sintetizadas, obtidas após a etapa de filtração a vácuo, apresentaram colorações, sob a incidência de luz visível, variando entre o amarelo claro, marrom e marrom-acastanhado (Figura 4.3), semelhante ao relatado por outros autores (BAKER; BAKER, 2010; KARGBO; JIN; DING, 2015; LI et al., 2012; PAL; MOHIYUDDIN; PACKIRISAMY, 2018; WANG; HU, 2014).

Figura 4.3: Aspecto das dispersões aquosas (filtrado) das amostras de C-dots sintetizados a partir dos engaços de uva em diferentes temperaturas.

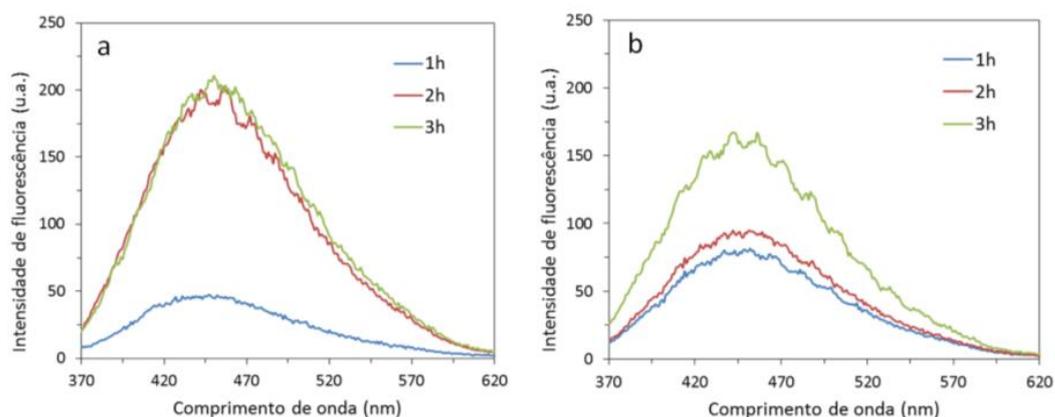


Os espectros de fotoluminescência obtidos mostram distintos perfis de acordo com a variação nas características de emissão dos C-dots sintetizados em função do tipo de engaço utilizado e das condições adotadas no processo de carbonização (Figura 4.4 a Figura 4.7).

Como observado, há a presença de uma banda larga na região do ultravioleta, sendo a maior intensidade observada para os comprimentos de onda de excitação próximos a 360 nm, sendo este CDO utilizado como referência para comparações entre as diferentes amostras de C-dots sintetizadas.

Na Figura 4.4 estão apresentados os espectros de FL no comprimento de onda de excitação de 360 nm, para os C-dots obtidos a partir das duas variedades de engaço em diferentes tempos de carbonização a 280 °C.

Figura 4.4: Efeito do tempo de carbonização dos C-dots nos espectros de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 360$ nm), sintetizados a 280 °C a partir do engaço de uva (a) Cabernet Sauvignon e (b) Isabel.



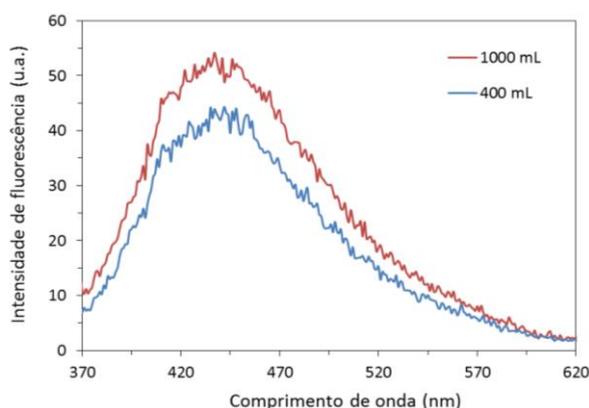
Como pode ser observado, existe uma variação nas características de emissão dos C-dots sintetizados. Os espectros de FL dos C-dots sintetizados a partir do engaço de Cabernet (Figura 4.4a) indicaram que o tempo de carbonização tem influência na síntese, porém não foi verificada uma grande diferença entre as intensidades de fluorescência das amostras carbonizadas nos tempos de 2 e 3 h.

Por outro lado, a intensidade de fluorescência para o engaço Isabel tem um comportamento distinto para diferentes tempos de carbonização (Figura 4.4b), em que uma emissão de fluorescência mais intensa foi observada para um tempo maior, porém mais fraca se comparada ao engaço de Cabernet sob as mesmas condições. Este comportamento fotofísico está, provavelmente, associado à maior estabilidade térmica e maior teor de carbono deste engaço, conforme verificado pela análise de TGA.

Desta forma, é possível inferir que um tempo de carbonização de 2 h é suficiente para a formação de C-dots, sendo a opção mais adequada do ponto de vista energético, especialmente, para o engajo de uva da variedade Cabernet Sauvignon.

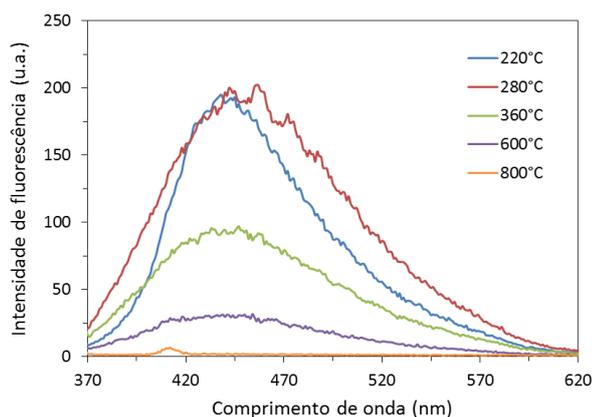
O efeito da quantidade de solvente utilizada na etapa de solubilização e extração foi avaliado em amostras de engajo Cabernet Sauvignon carbonizadas a 600 °C, para as quais foram utilizados volumes distintos de água para a etapa de extração, sendo verificadas intensidades semelhantes de emissão de FL, conforme apresentado na Figura 4.5.

Figura 4.5: Efeito da quantidade de água utilizada na extração dos C-dots nos espectros de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 360$ nm), para amostras carbonizadas a 600 °C a partir do engajo de Cabernet Sauvignon.



A influência da temperatura de carbonização nos perfis de FL dos C-dots obtidos a partir do engajo da variedade Cabernet Sauvignon, para o tempo de 2 h, estão apresentados na Figura 4.6.

Figura 4.6: Efeito da temperatura de carbonização dos C-dots nos espectros de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 360$ nm), obtidos a partir de engajo de Cabernet Sauvignon no tempo de 2 h.

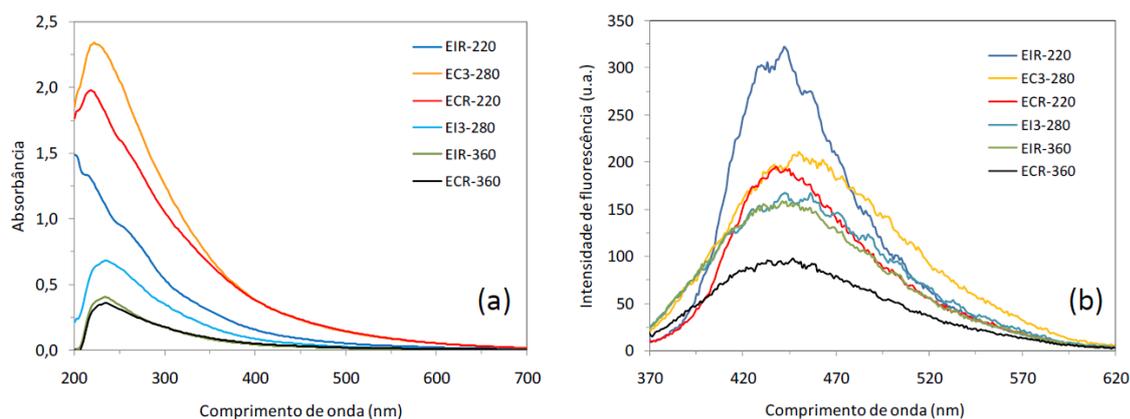


Como observado, houve forte dependência da intensidade dos espectros com a temperatura utilizada no tratamento térmico.

A intensidade de fluorescência diminui significativamente com o incremento da temperatura de carbonização, conforme observado na Figura 4.6. O aumento da temperatura resulta em uma maior degradação da matéria orgânica, que, por consequência, pode limitar a formação de C-dots. Os espectros de FL para as temperaturas de carbonização de 600 °C e 800 °C, que apresentam baixas intensidades, corroboram com essa hipótese, demonstrando a pobre formação de C-dots nestas temperaturas, e também com os resultados da análise elementar, que indicaram expressiva perda de massa para elevadas temperaturas de carbonização, com uma fração bastante pequena de material carbonáceo remanescente. Por esse motivo, estas amostras não foram avaliadas nos testes seguintes.

Considerando os resultados do tratamento térmico e para fins de comparação e avaliação das amostras de C-dots sintetizadas a partir das duas variedades de engajo de uva, estão apresentados na Figura 4.7 os espectros de absorção UV-Vis e de FL para as amostras de C-dots sintetizados em diferentes temperaturas de carbonização (220, 280 e 360 °C) e tempo de carbonização de 2 h.

Figura 4.7: Espectros de (a) absorção UV-Vis e (b) FL ($\lambda_{exc} = 360$ nm) de C-dots sintetizados a partir das duas variedades de engajo utilizadas, em diferentes temperaturas e tempo de carbonização de 2 h.



Os espectros de absorção UV-Vis (Figura 4.7a), em especial das amostras EIR-220, EC3-280 e ECR-220, apresentam perfis semelhantes aos encontrados na literatura, intensos na região do ultravioleta, com decaimento gradual e formação de cauda que se estende para a região do visível (HSU et al., 2012; LI et al., 2012; LIU et al., 2011; ZHOU et al., 2012).

Considerando todas as amostras de C-dots sintetizadas, pode-se inferir que, para CDO de excitação de 360 nm, a amostra EIR-220 obtida a partir de engaço de uva Isabel carbonizado a 220 °C durante 2 h apresentou a maior intensidade de fluorescência, conforme observado na Figura 4.7b.

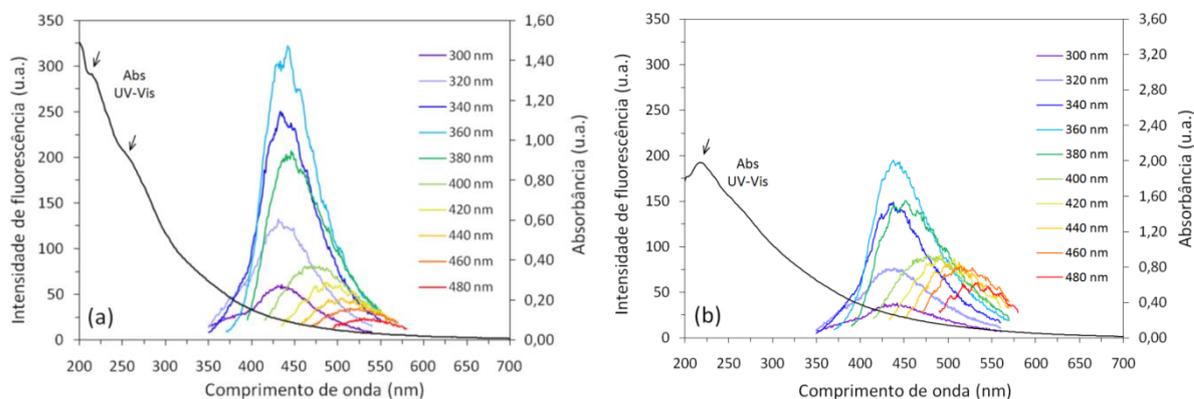
Não foi observada diferença nos espectros em relação à presença ou não de patamar de secagem no processo de carbonização das amostras, o que pode ser atribuído ao fato das amostras de engaço já terem sofrido etapa de secagem prévia e também devido às temperaturas de carbonização serem superiores a 200 °C, em que já ocorreu a perda de água (YUSLIZA; ZURADA, 2011), conforme Figura 4.1.

Com base nos resultados preliminares obtidos para a amostra EIR-220, suas propriedades fotofísicas foram melhor investigadas, assim como, para fins comparativos, as propriedades da amostra ECR-220.

Os espectros de UV-Vis e de FL destas amostras, sob diferentes CDOs de excitação, são apresentados na Figura 4.8, sendo possível verificar maior intensidade de fluorescência para a amostra EIR-220, sintetizada a partir do engaço de uva Isabel.

Os perfis de absorção são similares aos reportados para C-dots obtidos de outras fontes, sendo observada uma forte absorção na região do UV (200-320 nm) com uma cauda significativa na faixa do visível (BAKER; BAKER, 2010; BRITO et al., 2015; LI et al., 2012).

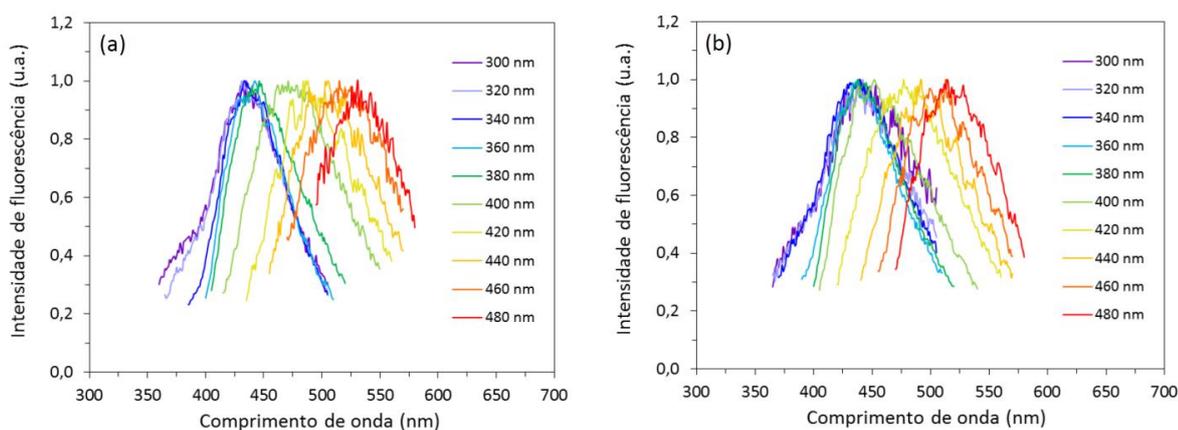
Figura 4.8: Espectro de fotoluminescência para diversos comprimentos de onda de excitação e espectro de absorção UV-Vis das amostras (a) EIR-220 e (b) ECR-220, ambas carbonizadas a 220 °C e no tempo de 2 h.



A banda de absorção na região do UV, próxima a 200 nm, presente nos espectros UV-Vis das duas amostras é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações de C=C de aromáticos. O ombro adicional, localizado acima de 250 nm, mais pronunciado no espectro da amostra EIR-220 (Figura 4.8a), é atribuído à transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=O e C-O, características de grupos de superfície presentes nos C-dots (FANG et al., 2012; WANG; CHEN; DAI, 2015; WEN et al., 2014; YU et al., 2012).

Os espectros de emissão normalizados, característicos de C-dots, para as amostras EIR-220 e ECR-220 estão apresentados na Figura 4.9, sendo estes amplos e com dependência com o CDO de excitação (HSU et al., 2012). Este comportamento fotofísico é típico dos C-dots (*fingerprint*) e está relacionado à dependência da intensidade com o CDO de excitação e máxima emissão atribuída a uma ampla distribuição de tamanho dos C-dots e presença de possíveis defeitos (armadilhas emissivas) em sua superfície (BAKER; BAKER, 2010; DEKALIUK et al., 2014; HSU et al., 2012; KUDR et al., 2017; LI et al., 2012; WANG; HU, 2014).

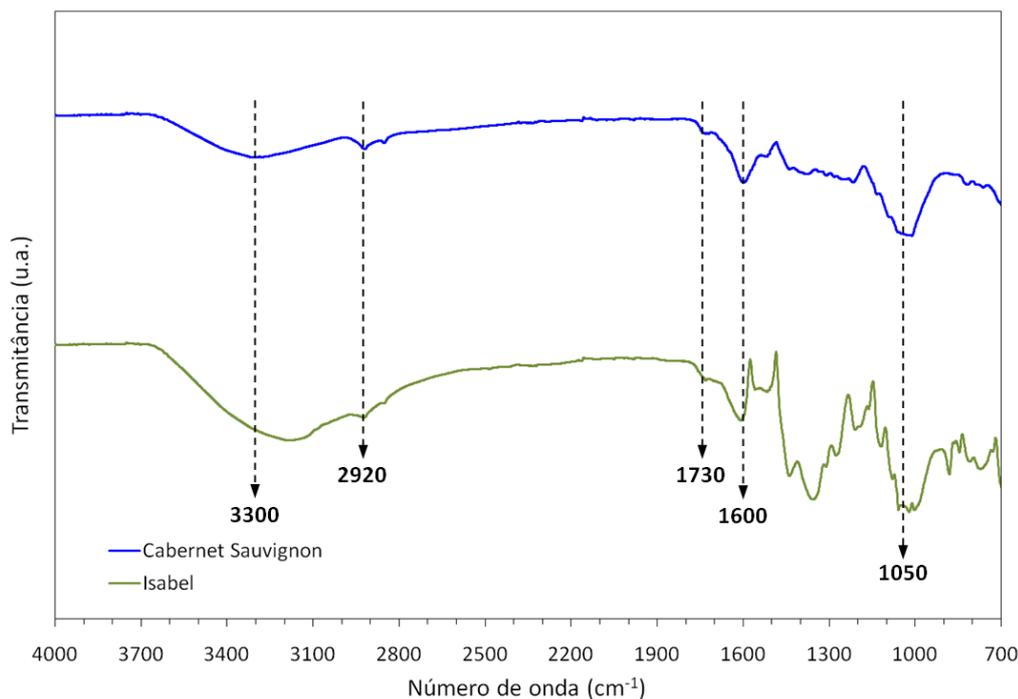
Figura 4.9: Espectro de fotoluminescência normalizado, para diversos comprimentos de onda de excitação, das amostras(a) EIR-220 e (b) ECR-220, ambas carbonizadas a 220 °C e no tempo de 2 h.



4.6. FTIR

Os resultados obtidos pela espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foram usados para identificar os grupos funcionais característicos dos engaços de uva e dos C-dots sintetizados. Como observado na Figura 4.10, os espectros dos engaços de uva Cabernet Sauvignon e Isabel demonstram a sua natureza complexa.

Figura 4.10: Espectros de FTIR dos engaços de uva Cabernet Sauvignon e Isabel *in natura*.



Ambos os espectros apresentam bandas características da celulose, hemicelulose e lignina, principais compostos do engaço, sendo observados diferentes grupos funcionais, tais como: C–O–(H) em torno de 1050 cm^{-1} , C–O–C em 1270 cm^{-1} , C=O entre 1715 e 1765 cm^{-1} , e O–H entre 3000 e 3600 cm^{-1} (YANG et al., 2007).

A maior diferença entre os perfis dos engaços de Cabernet Sauvignon e de Isabel ocorre na região entre 700 e 1600 cm^{-1} , indicando variação entre composições, com a presença de bandas características de estruturas de anéis aromáticos (710 a 900 cm^{-1}) e possível presença de halogênios, como F (1050 a 1100 cm^{-1}), Cl e Br (700 cm^{-1}), mais evidentes para a variedade Isabel (Figura 4.10).

A presença de polissacarídeos, característicos da hemicelulose, é confirmada pelas bandas típicas em 996 , 1075 e 1118 cm^{-1} (HERNES; HEDGES, 2004; OLIVEIRA et al., 2007; PING et al., 2011), além da presença de uma banda em 1735 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupos C=O (KACURÁKOVÁ et al., 2000).

Os espectros também apresentam a região característica (*fingerprint*), entre 730 e 1830 cm^{-1} , característica da lignina, indicando a presença de metoxila ($-\text{O}-\text{CH}_3$), estiramento C–O–C e estiramento C=C de anéis aromáticos (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013; YANG et al., 2007).

A estrutura da lignina também é confirmada pela banda de intensidade forte C–O em torno de 1050 cm^{-1} (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007) e uma banda em 1450 cm^{-1} , menos intensa, associada à vibração C–H de anéis aromáticos, indicando possível teor maior de lignina no engaço da variedade Isabel.

Ainda, é verificada uma banda em 1600 cm^{-1} , atribuída a extratos fenólicos e vibração de ligações C=C (compostos aromáticos), característica da estrutura de taninos e também da lignina (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007; FIOL; ESCUDERO; VILLAESCUSA, 2008; HERGERT, 1960).

A banda larga verificada em torno de $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às ligações N–H de aminas e amidas e aos grupos O–H de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos (ENGEL, 2018; FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007; PROZIL et al., 2013; PUJOL et al., 2013).

Os espectros de FTIR para as amostras carbonizadas (C-dots) a partir dos engaços de Cabernet Sauvignon e Isabel estão apresentados na Figura 4.11 e na Figura 4.12, respectivamente. Pela análise desses espectros é visível o desaparecimento de algumas bandas de absorção no espectro dos C-dots ($1050/1075$, 1750 e 2900 cm^{-1}), como resultado da carbonização, o que sugere a decomposição de alguns grupos (ligações C–O–(H), C=O, C–H, respectivamente) e a liberação de produtos voláteis com o incremento da temperatura (SAYĞILI; GÜZEL; ÖNAL, 2015).

Em especial, na região característica da lignina (*fingerprint*), visualizada entre 650 e 1300 cm^{-1} , observa-se uma alteração perceptível entre os engaços e as amostras de C-dots devido ao processo de carbonização (PAL; MOHIYUDDIN; PACKIRISAMY, 2018).

Os diferentes grupos funcionais oxigenados relacionados aos C-dots estão evidenciados nos espectros de FTIR, em que os estiramentos em 3150 , 1265 , 1240 e 865 cm^{-1} indicam a presença de ligações O–H/N–H, C–O, C–O–C e aromáticos, respectivamente (DE; KARAK, 2013; HIMAJA; KARTHIK; SINGH, 2015).

A banda de vibração C=C em 1650 cm^{-1} (ligações aromáticas) e o aumento da banda de deformação C–H em 780 cm^{-1} com a temperatura, indicam um aumento do teor de carbono e formação de estruturas aromáticas nas amostras carbonizadas (PETROVIC et al., 2016).

Figura 4.11: Espectros de FTIR do engaço de uva Cabernet Sauvignon *in natura* e das amostras carbonizadas a 220 °C, 360 °C por 2 h e a 600 °C por 1,5 h.

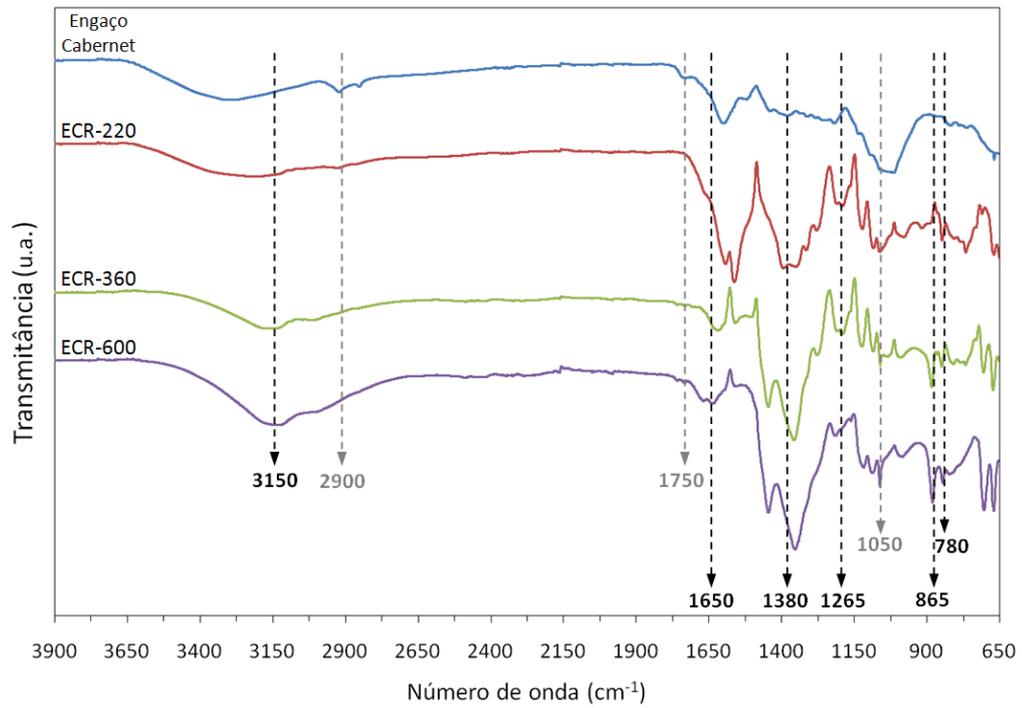
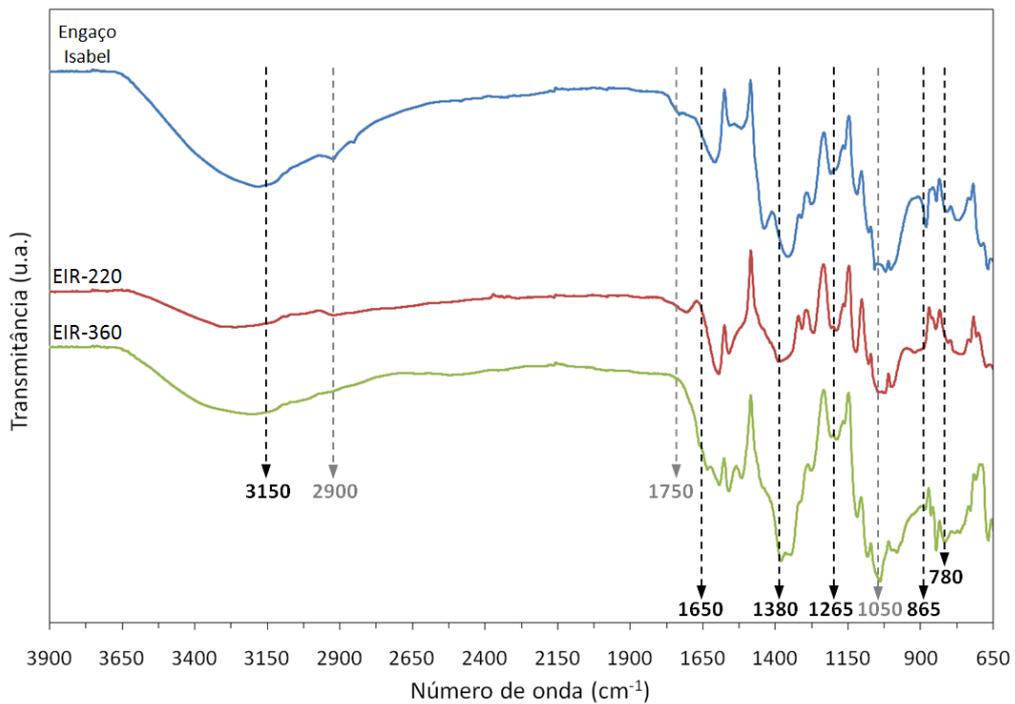


Figura 4.12: Espectros de FTIR do engaço de uva Isabel *in natura* e das amostras carbonizadas a 220 °C e 360 °C.



A presença da banda de vibração C=C (1650 cm^{-1}) nos espectros de FTIR dos C-dots sintetizados a partir das duas variedades de engaçó (Figura 4.11 e Figura 4.12), está em consonância com a banda bastante evidente em torno de 220 nm observada nos espectros UV-Vis destas amostras (Figura 4.8), atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, relacionada à ligação C=C de aromáticos.

Em ambos os casos, as bandas de C=O de grupos carboxílicos da hemicelulose (1750 cm^{-1}) praticamente desaparecem após a carbonização, enquanto as bandas C=O em 1540 cm^{-1} e C-H em 1380 cm^{-1} ficam um pouco mais fracas e deslocadas, assim como as bandas da celulose e da lignina (1455 e 1515 cm^{-1}) se tornam mais estreitas (PETROVIC et al., 2016).

Cabe destacar que a presença de grupos oxigenados nos espectros de FTIR, de ligações C-O (1265 cm^{-1}) e C=O (1540 cm^{-1}), que conferem excelente dispersão em água aos C-dots (DE; KARAK, 2013), corrobora com a presença do ombro adicional, em torno de 250 nm, mais pronunciado no espectro UV-Vis da amostra EIR-220 (Figura 4.8a), conferido à transição $n \rightarrow \pi^*$ das ligações C=O e C-O, características de grupos de superfície presentes nos C-dots (FANG et al., 2012; WANG; CHEN; DAI, 2015; WEN et al., 2014; YU et al., 2012).

Também pode ser observado nos espectros das amostras obtidas a partir dos dois engaços utilizados, que o estiramento entre 3000 e 3600 cm^{-1} atribuído à ligação OH, de grupos hidroxilas e carboxilas, e à ligação NH, de grupos amins e amidas, é afetado pelas diferentes temperaturas de carbonização (ENGEL, 2018; FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007; PROZIL et al., 2013; PUJOL et al., 2013). Esta alteração se deve, principalmente, à desidratação dos engaços de uva e à formação de maior quantidade de grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$ (PAL; MOHIYUDDIN; PACKIRISAMY, 2018).

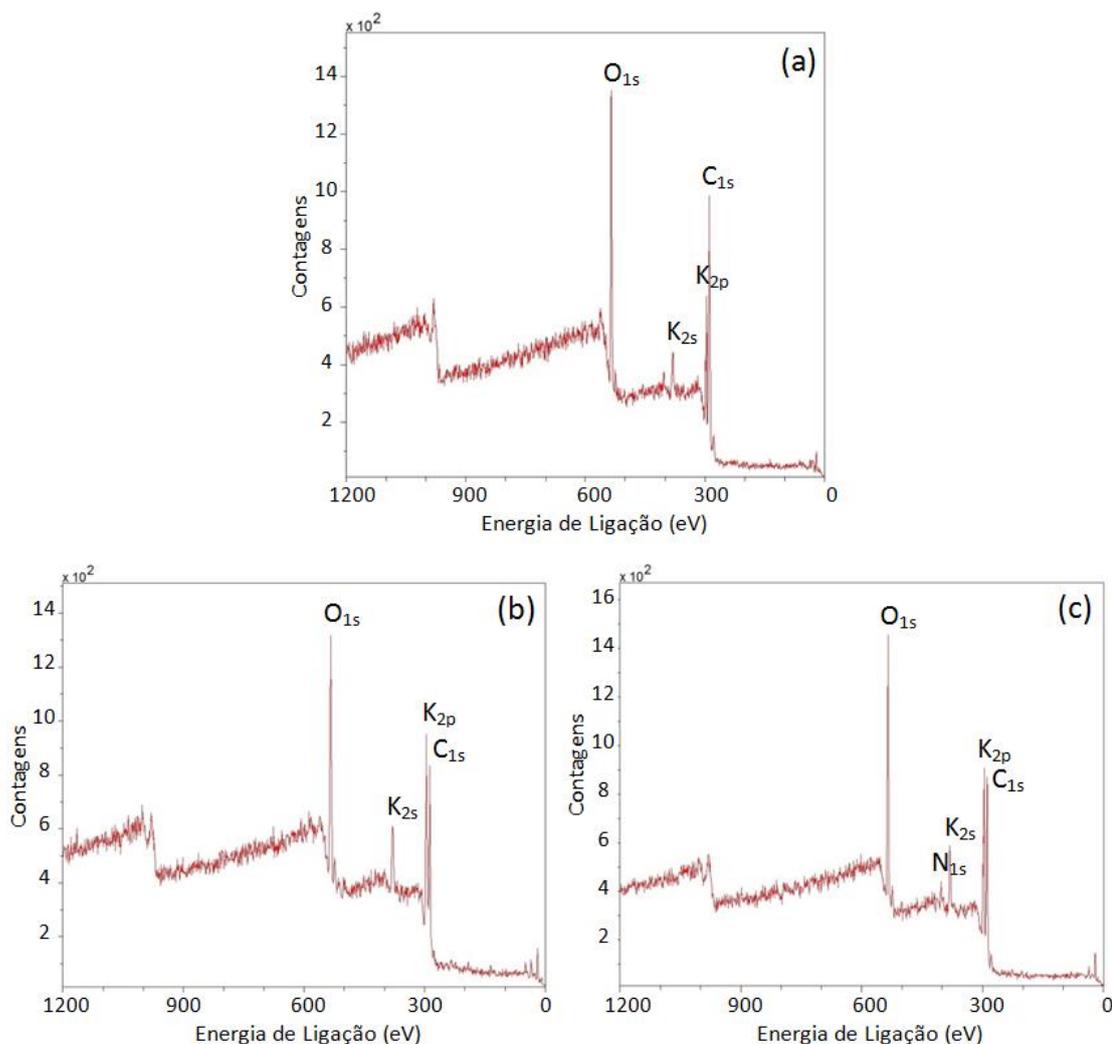
Os resultados de FTIR sugerem a presença de grupos hidroxila, carboxila e amino na superfície dos C-dots, que conferem hidrofiliçidade e estabilidade química, características importantes para futuras aplicações destes materiais (V. et al., 2019).

4.7. XPS

A análise dos espectros de varredura com baixa resolução (*Survey spectrum*) das amostras de C-dots, EIR-220 (Figura 4.13a), EIR-360 (Figura 4.13b) e ECR-220 (Figura 4.13c), revela a presença dos seguintes elementos em todas as amostras sintetizadas:

carbono (C 1s, pico em 284 eV), oxigênio (O 1s, pico em 532 eV) e potássio (K 2s e K 2p, picos em 377 eV e 294 eV, respectivamente). Ainda, para a amostra ECR-220, foi verificado o pico relativo ao nitrogênio (N 1s, em 399 eV), conforme apresentado na Figura 4.13c.

Figura 4.13: Espectros de XPS de varredura em baixa resolução (*Survey*) para as amostras: (a) EIR-220, (b) EIR-360 e (c) ECR-220.



No entanto, os resultados de XPS não confirmaram a presença de halogênios, tais como F, Cl e Br, conforme hipótese levantada a partir dos espectros de FTIR (Figura 4.10).

Os espectros C 1s e O 1s, com as respectivas deconvoluções, para as amostras EIR-220, EIR-360 e ECR-220 podem ser visualizadas na Figura A.1 do Apêndice. O espectro N 1s da amostra ECR-220 não é apresentado, sendo o pico referente à ligação –NH–.

As ligações presentes em cada amostra, identificadas a partir das deconvoluções dos picos dos espectros C 1s, O 1s e N 1s, são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Ligações presentes nas amostras de C-dots identificadas a partir das deconvoluções dos espectros C 1s, O 1s e N 1s.

Amostra	Ligações por Espectro		
	C 1s	O1s	N 1s
EIR-220	O-C=O C=O	O adsorvido C-OH	-
EIR-360	C=O C=C, C-H, C-C	COO- C-OH	-
ECR-220	N-C=O C-O-C, C-OH	O adsorvido C-OH, COO-	-NH-

A presença de ligações O–H nas três amostras, conforme espectros O 1s (Figura 4.13), condiz com os estiramentos em 3150 cm^{-1} observados nos espectros de FTIR (Figura 4.11 e Figura 4.12).

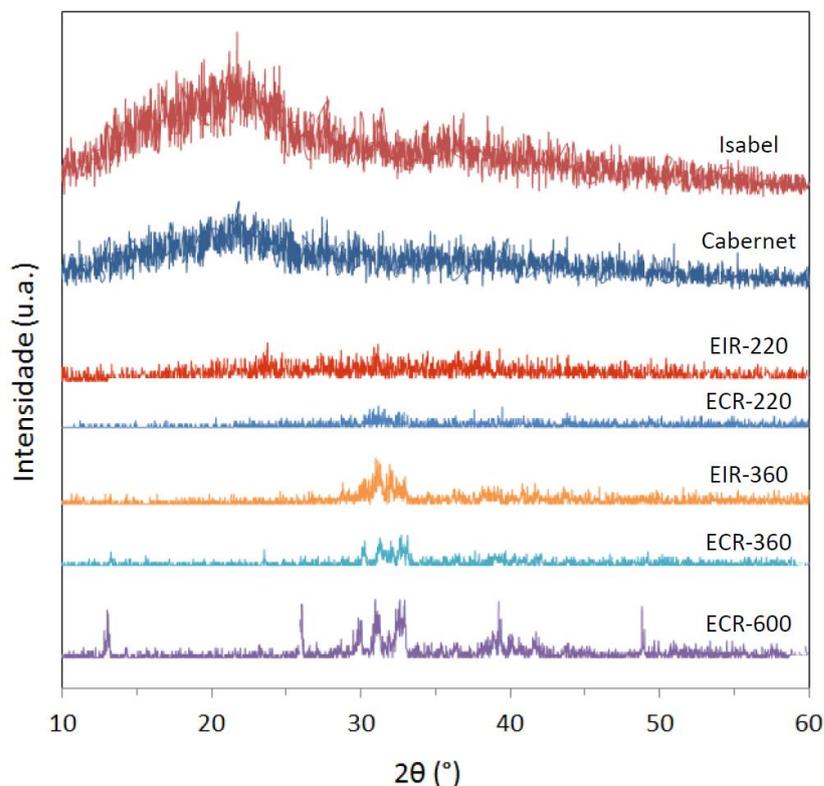
A presença de ligações C=O e C–O na amostra EIR-220 corrobora com o ombro acima de 250 nm verificado no espectro UV-Vis (Figura 4.8a), atribuído à transição $n \rightarrow \pi^*$, e com o espectro de FTIR (Figura 4.12), com bandas em 1265 cm^{-1} (C–O) e em 1540 cm^{-1} (C=O). Estas ligações são características de grupos de superfície apontados como responsáveis pela luminescência dos C-dots observada com maior intensidade para esta amostra (Figura 4.8a).

Quanto à amostra ECR-220, a presença de ligações com nitrogênio condiz com o maior teor de N apresentado por estes C-dots, conforme resultados da análise elementar (Tabela 4.2), e banda característica de grupos aminas e amidas no espectro de FTIR (Figura 4.11).

4.8. DRX

A natureza amorfa dos engaços de uva e também dos C-dots sintetizados é confirmada pelos perfis de DRX obtidos (Figura 4.14), os quais evidenciam a elevada desordem destas estruturas (GHOSAL; GHOSH, 2019; HIMAJA; KARTHIK; SINGH, 2015; V. et al., 2019).

Figura 4.14: Difratogramas das amostras de engaço de uva e C-dots sintetizados a partir de diferentes temperaturas e tempos de carbonização.



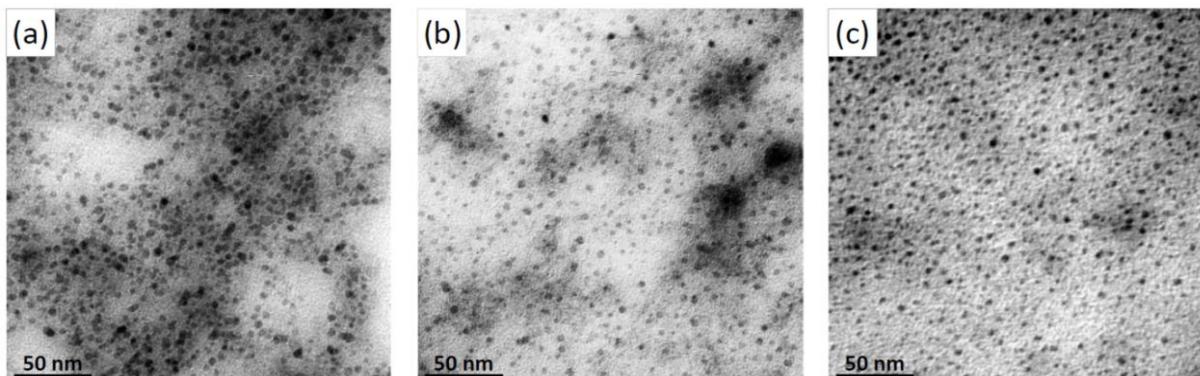
Quanto aos picos cristalinos verificados para a amostra ECR-600, sintetizada a temperatura mais elevada, estes são similares ao reportado por outros autores em difratogramas de cinzas de biomassa (ALONSO et al., 2019; SILVA et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2019).

4.9. Estrutura

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras EIR-220, EIR-360 e ECR-220 estão apresentadas na Figura 4.15.

As micrografias confirmaram a presença de nanopartículas nas três amostras analisadas. Estas se apresentam razoavelmente dispersas, com estruturas esféricas e quase esféricas, com diâmetro médio, aparentemente, inferior a 10 nm, sendo tais características consistentes com as relatadas para C-dots (BAKER; BAKER, 2010; BRITO et al., 2015; YUAN et al., 2018).

Figura 4.15: Imagens de MET das amostras (a) EIR-220, (b) EIR-360 e (c) ECR-220.



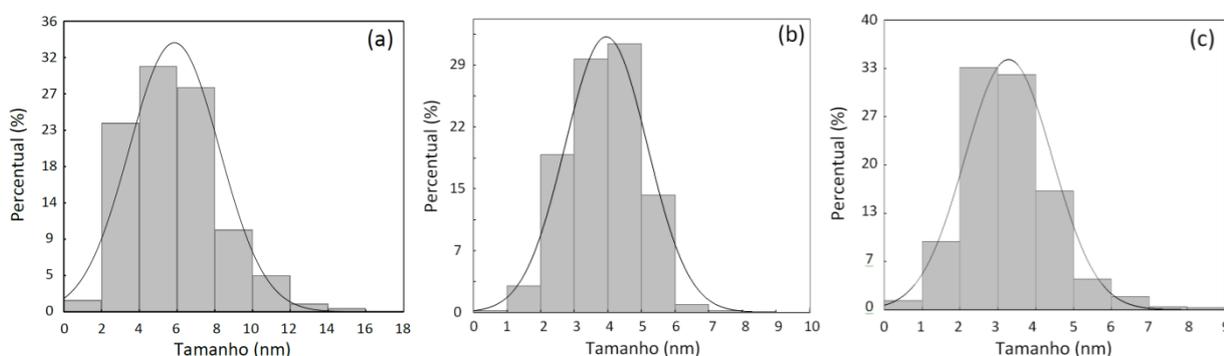
As imagens obtidas por MET revelam C-dots com distribuição de tamanhos de partícula bastante uniforme na faixa de nanopartículas.

A distribuição de tamanhos de partícula, obtida com base nas imagens de MET, para a amostra EIR-220 de engaçó de uva Isabel carbonizado a 220 °C apresenta faixa ampla e tamanho médio de $5,8 \pm 2,4$ nm, conforme apresentado na Figura 4.16a.

Para a amostra do mesmo engaçó, carbonizado a 360 °C, EIR-360 (Figura 4.16b), a distribuição de tamanhos de partícula apresenta perfil menos amplo e tamanho médio de $3,9 \pm 1,2$ nm.

Quanto à amostra ECR-220, de engaçó de uva Cabernet Sauvignon carbonizado a 220 °C, a distribuição de tamanhos de partícula também apresenta perfil menos amplo, conforme visualizado na Figura 4.16c, e tamanho médio de $3,3 \pm 1,2$ nm.

Figura 4.16: Distribuição de tamanhos da amostra (a) EIR-220 e (b) EIR-360, de engaçó de uva Isabel, e (c) ECR-220, de engaçó de uva Cabernet Sauvignon.



As distribuições de tamanhos obtidas e os tamanhos médios das nanopartículas sintetizadas são semelhantes aos relatados por outros autores (HSU et al., 2012; YU et al.,

2012). Cabe ainda destacar que a distribuição de tamanhos mais larga verificada para as amostras de C-dots sintetizadas é consistente com os perfis amplos dos espectros de emissão de FL obtidos (Figura 4.8) (HSU et al., 2012; YU et al., 2012).

A amostra EIR-220, sintetizada a partir do engaçó Isabel a 220 °C, apresenta distribuição de tamanhos mais larga, maior tamanho médio das partículas e maior intensidade de FL (Figura 4.7b), o que pode ser conferido à presença de grupos funcionais e a defeitos superficiais (SAHU et al., 2012). Vale ressaltar que não há consenso quanto ao mecanismo que explique as propriedades luminescentes dos C-dots (DE; KARAK, 2013; LI et al., 2012).

4.10. Aplicação de C-dots em membranas poliméricas

Os resultados dos ensaios preliminares de incorporação de C-dots nas membranas poliméricas estão apresentados a seguir. Foram preparadas membranas porosas e membranas densas sem e com a incorporação de C-dots.

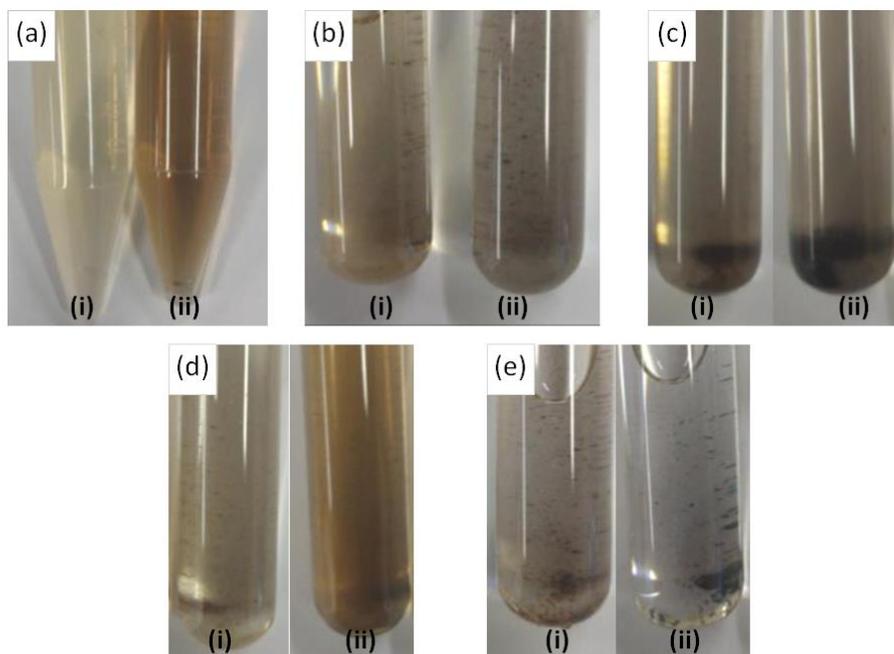
A maioria das análises foi realizada em duplicata, algumas para apenas uma amostra. Desta forma, vale ressaltar que uma amostragem mais ampla deve ser realizada para avaliar com mais acérea os efeitos da incorporação de C-dots no desempenho das membranas poliméricas.

4.10.1. Dispersão dos C-dots em solventes

Os testes de dispersão dos C-dots foram conduzidos com a amostra EIR-220, sintetizada a partir do engaçó Isabel a 220 °C, devido aos melhores resultados de FL por ela apresentados.

Diferentes solventes foram testados e a dispersão dos C-dots foi avaliada através de inspeção visual, conforme imagens apresentadas na Figura 4.17.

Figura 4.17: Testes de dispersão dos C-dots, amostras (i) EIR-220 e (ii) ECR-220, em (a) água, (b) DMSO, (c) DMF, (d) metanol e (e) DMAc.



Visualmente, foi possível verificar a maior afinidade dos C-dots com a água e menor afinidade com o DMAc. Os C-dots não apresentaram dispersão em hexano, solvente com característica apolar.

Os resultados verificados corroboram com o já relatado na literatura (PAL; MOHIYUDDIN; PACKIRISAMY, 2018) quanto à excelente dispersão em água. No entanto, a avaliação do efeito do solvente através das medições de fluorescência foi prejudicada, possivelmente devido a impurezas presentes nos solventes.

4.10.2. Preparo das membranas

O aspecto visual das membranas obtidas após espalhamento das soluções poliméricas preparadas, sem e com incorporação de C-dots, amostra EIR-220, pode ser verificado nas imagens a seguir (Figura 4.18 a Figura 4.20).

Figura 4.18: Fotografias das membranas porosas obtidas pela técnica de evaporação imersão em banho de não solvente (a) PES/DMSOp, (b) PES/DMSO-0,1p e (c) PES/DMSO-0,5p.

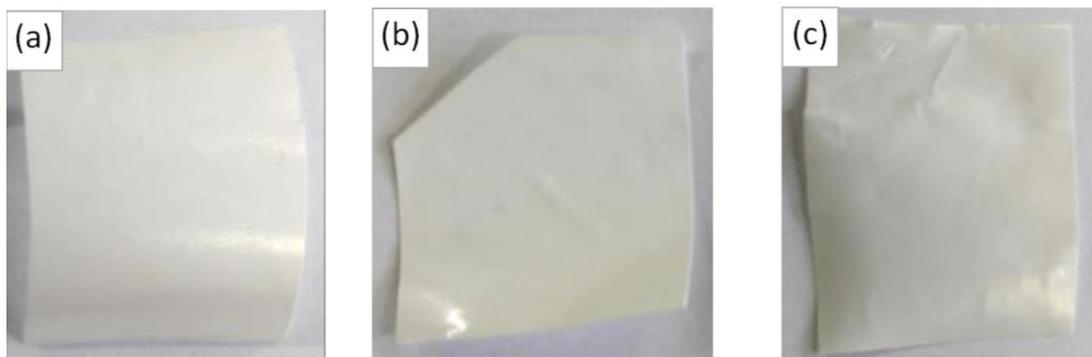
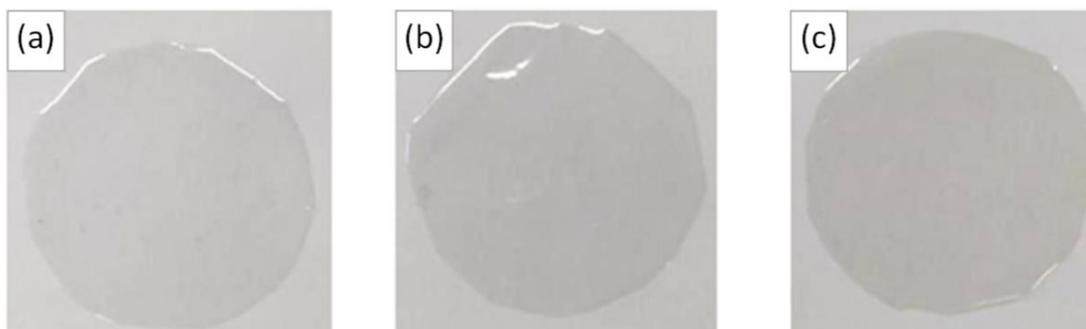


Figura 4.19: Fotografias das membranas densas obtidas pela evaporação do solvente (a) PES/DMSOd, (b) PES/DMSO-0,1d e (c) PES/DMSO-0,5d.



Figura 4.20: Fotografias das membranas densas obtidas pela evaporação do solvente (a) PES/DMF, (b) PES/DMF-0,1 e (c) PES/DMF-0,5.



A presença visual de C-dots ficou mais perceptível nas soluções com incorporação de 0,5 % m/m, assim como nas membranas preparadas a partir destas, as quais apresentaram coloração com tom levemente amarelado.

Após o espalhamento da solução polimérica para o preparo das membranas densas de PES/DMSO (Figura 4.19), nos instantes iniciais da evaporação do solvente junto à estufa, constatou-se retração do filme, com o aparecimento de defeitos (buracos) e deformações em

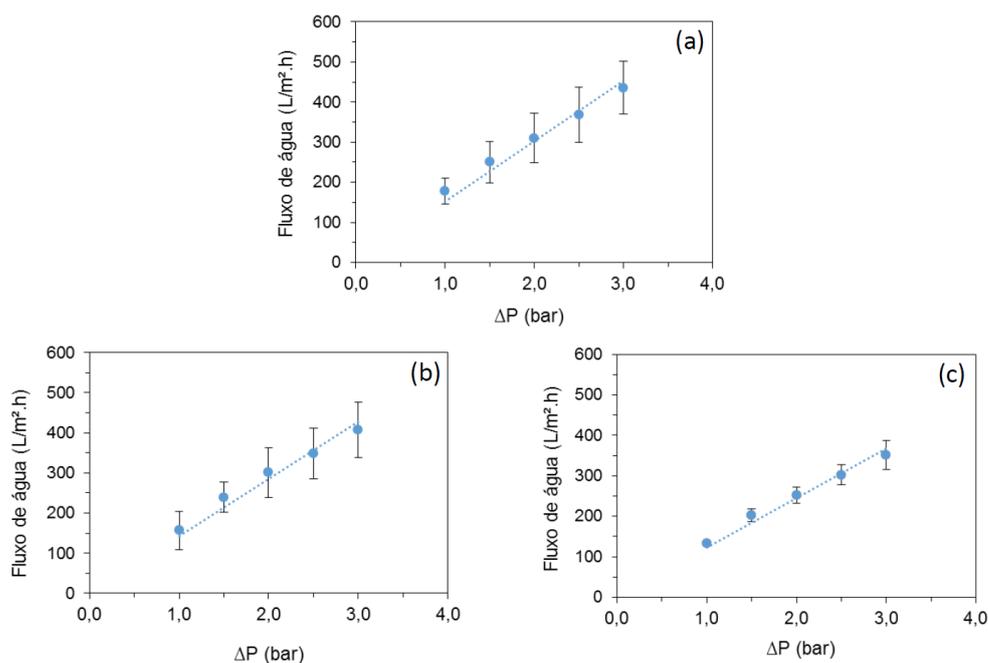
partes da membrana, não sendo possível realizar os testes de caracterização para estas amostras.

4.10.3. Caracterização das membranas porosas

4.10.3.1. Permeação de água

Os resultados do teste de permeância estão apresentados na Figura 4.21. A partir dos dados obtidos, foram traçadas as respectivas linhas de tendência (linha pontilhada), cujos coeficientes angulares correspondem à permeância hidráulica das membranas porosas sintetizadas (Equação 2.3).

Figura 4.21: Fluxo permeado de água das membranas porosas em diferentes pressões a 25 °C (a) PES/DMSOp, (b) PES-DMSO-0,1p e (c) PES-DMSO-0,5p.



A permeância hidráulica média da membrana PES/DMSOp, sem incorporação de C-dots, foi de $151 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$, enquanto a das membranas com incorporação de C-dots foi de $143 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ para a PES/DMSO-0,1p e de $122 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ para a PES/DMSO-0,5p, sendo observada uma pequena redução da permeância com a adição de C-dots.

Essa variação, embora não significativa (Tabela A.2 do Apêndice), pode estar associada a uma possível modificação no processo de transferência de massa durante a

formação da membrana por inversão de fases ou por uma possível restrição ao fluxo causada pelas nanopartículas junto aos poros da membrana.

Valores de permeância hidráulica para membranas semelhantes de PES relatados por outros autores estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Comparação de valores de permeância hidráulica de membranas de PES, sem e com incorporação de nanomateriais.

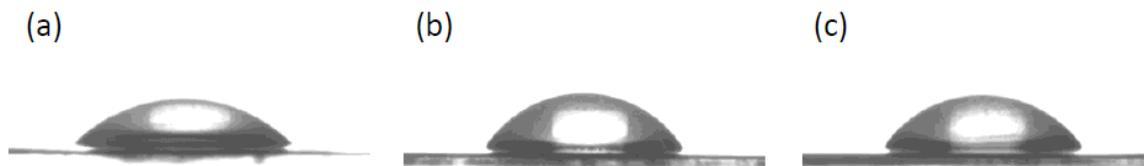
Polímero/Solvente	Nanomaterial (% m/m)	Permeância hidráulica (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Referência
PES/NMP (25/75)	-	70	(KOURDE-HANAFI et al., 2017)
PES/PVP/DMAc (16/2/82)	-	32,46	(RAHIMPOUR; MADAENI, 2007)
PES/DMAc (15/85)	-	7 ± 3	(GHIGGI et al., 2017)
	Quitosana	27 ± 4	
PES/PVP/DMAc (18/2/80)	CuO (0 %)	266,30	(NASROLLAHI et al., 2019)
	CuO (0,1 %)	336,95	
	CuO (0,5 %)	330,05	
PES/DMSO (15/85)	C-dots (0 %)	151	Este estudo
	C-dots (0,1 %)	143	
	C-dots (0,5 %)	122	

Os resultados preliminares de permeância hidráulica obtidos com as membranas de PES/DMSO preparadas são bastante promissores, considerando os resultados obtidos por outros autores (Tabela 4.4) e também os valores reportados para membranas comerciais de PES, que variam entre 38 e 76 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ (SUSANTO; ULBRICHT, 2005). Ainda, cabe destacar, que a permeância hidráulica das membranas preparadas neste estudo ficou na faixa de membranas de UF.

4.10.3.2. Caráter hidrofílico

As imagens representativas das gotas de água sobre a superfície das membranas porosas sintetizadas, sem e com incorporação de C-dots, estão apresentadas na Figura 4.22.

Figura 4.22: Gota de água, após 30 s, sobre a superfície das membranas porosas (a) PES/DMSOp, (b) PES-DMSO-0,1p e (c) PES-DMSO-0,5p.



A membrana porosa PES/DMSOp, sem incorporação de C-dots, apresentou ângulo de contato de $49 \pm 7^\circ$, medido 30 s após a deposição da gota.

Cabe destacar que os valores encontrados na literatura para ângulo de contato em membranas de PES apresentam grande variação, com valores entre 60° e 70° para membranas comerciais de PES (SUSANTO; ULBRICHT, 2005).

Valores de ângulo de contato semelhantes para membranas de PES, relatados por outros autores estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Comparação de valores de ângulo de contato de membranas de PES preparadas com diferentes solventes.

Membrana Polímero/Solvente (% m)	Ângulo de contato ($^\circ$)	Referência
PES/NMP (15/85)	$64 \pm 3^\circ$	(SUSANTO; ULBRICHT, 2009)
PES/NMP (17,5/82,5)	74°	(SATHISH KUMAR et al., 2017)
PES/PVP/NMP (15/1/84)	$75 \pm 3^\circ$	(AYYARU; AHN, 2018)
PES/PVP/DMAc (16/2/82)	$68 \pm 1^\circ$	(RAHIMPOUR; MADAENI, 2007)
PES/DMAc (15/85)	$61 \pm 3^\circ$	(GHIGGI et al., 2017)
PES/PVP/DMAc (18/2/80)	$70 \pm 2^\circ$	(NASROLLAHI et al., 2019)
PES/DMSO (15/85)	$49 \pm 7^\circ$	Este estudo

Com a incorporação de C-dots, o ângulo de contato para as membranas, medido 30 s após a deposição da gota, foi de $57 \pm 2^\circ$ para a PES/DMSO-0,1p e de $60 \pm 3^\circ$ para a PES/DMSO-0,5p.

Valores de ângulo de contato para membranas de PES com incorporação de diferentes tipos de nanomateriais, relatados por outros autores, estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Comparação de valores de ângulo de contato de membranas de PES com incorporação de diferentes nanomateriais.

Membrana Polímero/Solvente (% m/m)	Nanomaterial (% m/m)	Ângulo de contato (°)	Referência
PES/NMP (17,5/82,5)	Vanilina (0,5 %)	68°	(SATHISH KUMAR et al., 2017)
PES/PVP/NMP (15/1/84)	TiO ₂ (0,5 %)	6 ± 2°	(AYYARU; AHN, 2018)
PES/PVP/DMAc (18/2/80)	CuO (0,1 %)	67 ± 2°	(NASROLLAHI et al., 2019)
	CuO (0,5 %)	62 ± 2°	
PES/DMSO (15/85)	C-dots (0,1 %)	57 ± 2°	Este estudo
	C-dots (0,5 %)	60 ± 3°	

A medida do ângulo de contato é uma avaliação qualitativa da hidrofiliicidade de um material e, apesar da aparente diferença entre os valores obtidos, todas as membranas apresentam caráter hidrofílico ou hidrofílico intermediário, dado que todos os valores são menores que 90°.

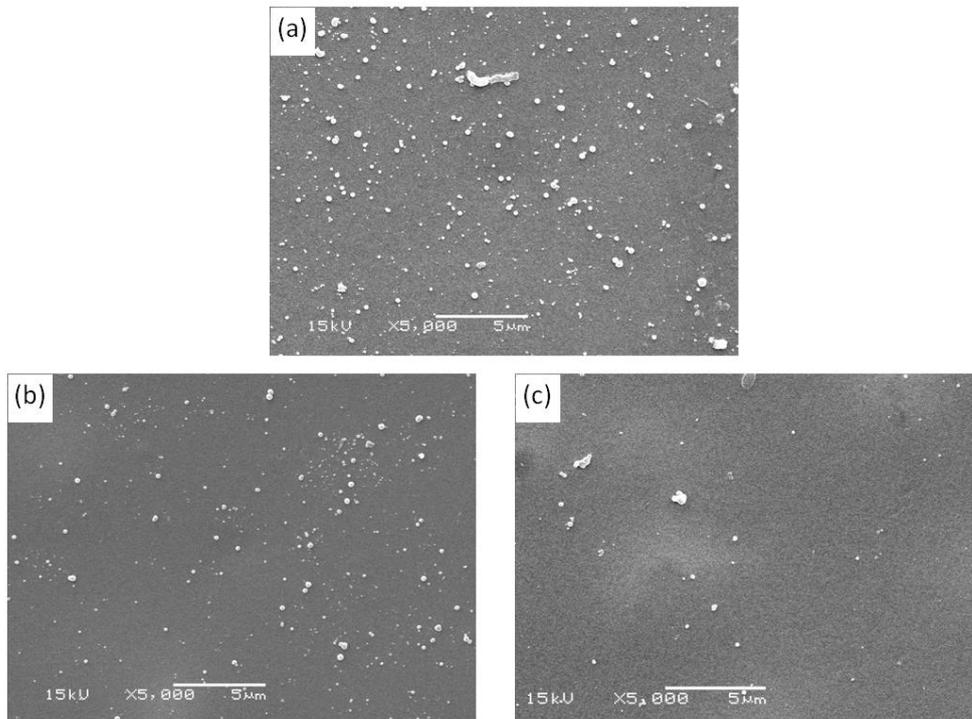
Ainda, cabe destacar que o ângulo de contato depende não só da natureza do material, mas também da sua rugosidade e porosidade superficial (SUSANTO; ULBRICHT, 2005).

Os valores de ângulo de contato das gotas avaliadas para cada amostra podem ser visualizados na Tabela A.3 do Apêndice.

4.10.3.3. Morfologia

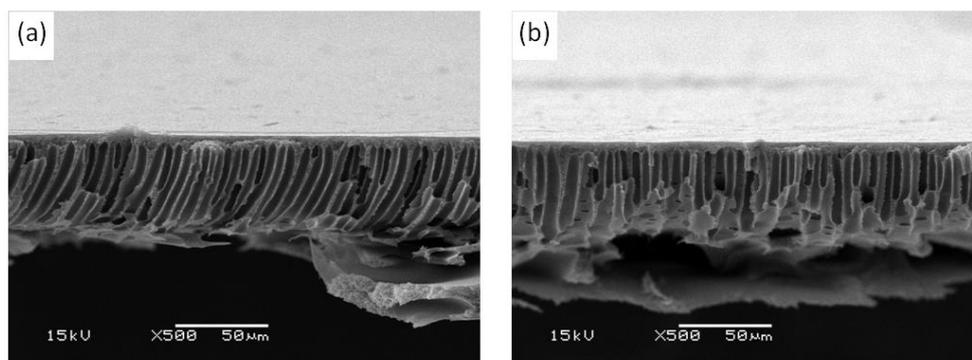
As imagens de superfície das membranas porosas PES/DMSO, sem e com incorporação de C-dots, obtidas por MEV, podem ser visualizadas na Figura 4.23. Como pode ser observado, não foi possível observar poros na superfície das membranas no aumento de 5000×.

Figura 4.23: Micrografias da superfície das membranas porosas (a) PES/DMSOp, (b) PES/DMSO-0,1p e (c) PES/DMSO-0,5p. Magnificação de 5000× e voltagem de aceleração de 15 kV.



As micrografias da seção transversal das membranas porosas de PES/DMSO, sem e com incorporação de 0,1 % de C-dots (PES/DMSO-0,1p), são apresentadas na Figura 4.24.

Figura 4.24: Micrografias da seção transversal das membranas porosas (a) PES/DMSOp e (b) PES/DMSO-0,1p (aumento de 500× e 15kV).



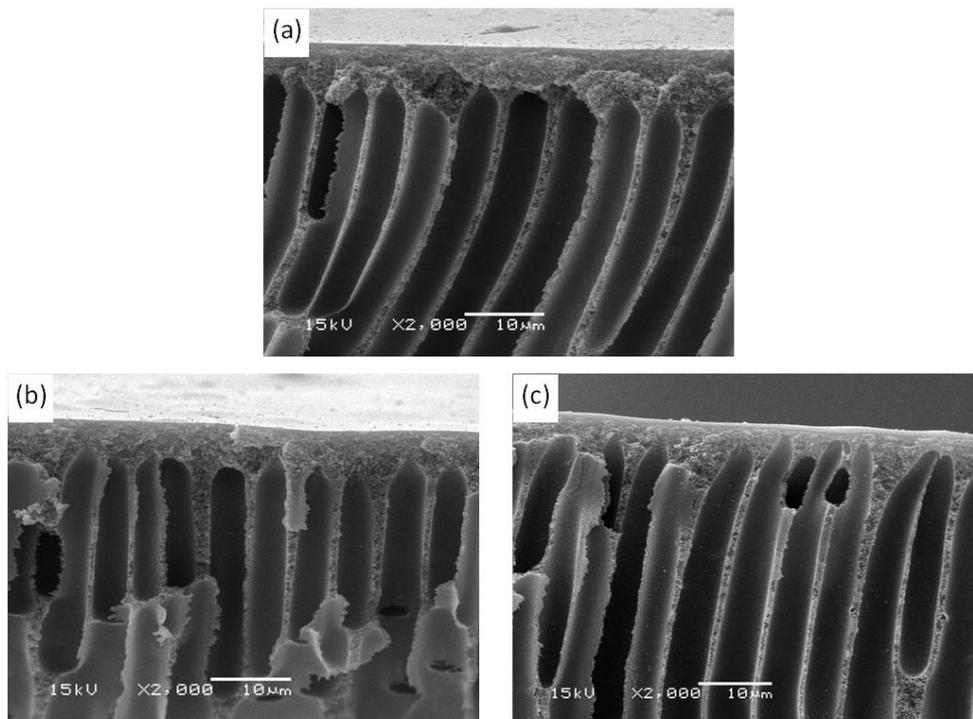
Ambas apresentaram estruturas assimétricas semelhantes, caracterizadas por uma fina camada seletiva no topo e macrovazios em forma de dedos (*finger-like*), que se prolongam através da espessura da membrana.

A principal diferença verificada é que na membrana PES/DMSO sem incorporação de C-dots (Figura 4.24a) os macrovazios são mais inclinados, devido, provavelmente, há alguma variação no processo de formação da membrana, (efeitos viscosos). Já no caso da membrana com incorporação de 0,1 % de C-dots (Figura 4.24b), os macrovazios são mais verticalizados.

Com um aumento de 5000× nas micrografias da seção transversal (Figura 4.25) é possível uma melhor visualização do formato dos macrovazios em forma de dedos das membranas porosas de PES/DMSO.

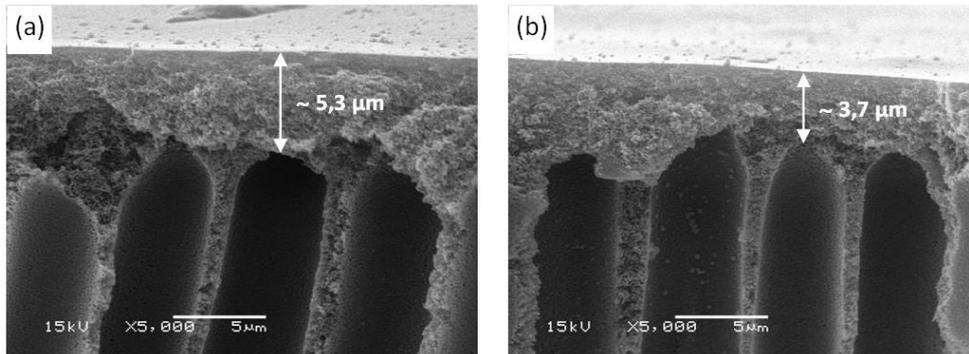
Destaca-se um afinamento e maior proximidade dos macrovazios à superfície para a membrana com incorporação de 0,5 % de C-dots (Figura 4.25c), para qual também se pode visualizar, claramente, a fina camada seletiva de topo.

Figura 4.25: Micrografias da seção transversal das membranas porosas (a) PES/DMSOp, (b) PES/DMSO-0,1p e (c) PES/DMSO-0,5p (aumento de 2000× e 15 kV).



Este prolongamento e a maior proximidade dos macrovazios em forma de dedos da superfície da membrana, que ocorre quando da incorporação de C-dots, pode ser melhor observada na Figura 4.26.

Figura 4.26: Micrografias da seção transversal das membranas porosas (a) PES/DMSOp e (b) PES/DMSO-0,1p (aumento de 5000× e 15 kV).



4.10.4. Caracterização das membranas densas

4.10.4.1. Permeação de gases

Testes de bancada, utilizando os gases puros N_2 e CO_2 , foram realizados para obter as curvas de pressão do permeado *versus* tempo para cada membrana, as quais podem ser visualizadas nas Figuras A.2 e A.3 do Apêndice.

Não foi verificada permeação nos testes com as membranas com incorporação de C-dots, PES/DMF-0,1 e PES/DMF-0,5, utilizando o gás N_2 , sem qualquer registro de alteração da pressão do permeado após 10 h e 30 min do início das medições.

O objetivo inicial era a realização de testes de permeação de gases para cada membrana, no mínimo, em duplicata. No entanto, a membrana PES/DMF-0,5d, com incorporação de 0,5 % de C-dots, se mostrou bastante frágil, com recorrentes eventos de rompimento, sendo possível a realização de apenas uma medição para cada gás.

A partir das curvas obtidas foram calculadas as permeabilidades (Equação 2.4) e as seletividades ideais (Equação 2.6) para as membranas testadas, sendo os valores apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores de permeabilidade e seletividade ideal para as membranas densas de PES/DMF testadas com os gases puros N₂ e CO₂ em sistema de permeação de bancada.

Membrana Densa	Permeabilidade (Barrer)		Seletividade Ideal
	N ₂	CO ₂	CO ₂ /N ₂
PES/DMFd	4,86 ± 0,11 x 10 ⁻²	1,5 ± 0,2	30,6 ± 4,5
PES/DMF-0,1d	*	6,3	-
PES/DMF-0,5d	*	8,4	-

* Sem registro de permeação de N₂ após 10 h e 30 min do início do teste.

A presença dos C-dots nas membranas de PES proporcionou, aparentemente, o aumento da permeabilidade do gás CO₂ e diminuição da permeabilidade do gás N₂. Supostamente, o valor da seletividade ideal CO₂/N₂ para as membranas contendo C-dots é bastante elevado. Conforme observado nas análises de FTIR e XPS, os C-dots sintetizados apresentam grupos funcionais em sua superfície que podem interagir com o gás CO₂, principalmente os grupos aminas que apresentam alta afinidade com este gás.

Não foram encontradas referências de valores de permeabilidade do gás N₂ para membranas de PES.

Valores de permeabilidade para o gás CO₂ de membranas de PES relatados por outros autores estão apresentados na Tabela 4.8. Os resultados obtidos para as membranas PES/DMF com incorporação de C-dots preparadas neste estudo são bastante promissores, evidenciando a grande afinidade dos C-dots com o gás CO₂ quando comparados, por exemplo, com o carbono molecular (CMS, *carbon molecular sieve*) (FARNAM; MUKHTAR; SHARIFF, 2016).

Tabela 4.8: Comparação de valores de permeabilidade para o gás CO₂ de membranas de PES sem e com incorporação de nanomateriais.

Membrana Polímero/Solvente (% m)	Nanomaterial		Permeabilidade CO ₂ (Barrer)	Referência
	Tipo	% m/m		
PES/NMP (10/90)	-	-	3,0	(ZIA-UL-MUSTAFA et al., 2019)
PES/DMF (não informado)	Carbono molecular (CMS)	0	2,6 x 10 ⁻³	(FARNAM; MUKHTAR; SHARIFF, 2016)
		15	6,8 x 10 ⁻³	
PES/DMF (15/85)	C-dots	0	1,5 ± 0,2	Este estudo
		0,1	6,3	
		0,5	8,4	

4.11. Potencial antimicrobiano

O principal interesse na realização desta análise foi verificar o potencial antimicrobiano dos C-dots, conforme relatado por Jhonsi et al. (2018) e Zhao et al. (2019) para *Staphylococcus aureus* e outras bactérias, e também averiguar se a eventual presença de taninos na composição do engaço de uva proporcionaria algum tipo de atividade antimicrobiana aos C-dots, uma vez que esta classe de compostos apresenta tal propriedade (SANTOS-BUELGA; SCALBERT, 2000).

Os resultados obtidos para a análise do potencial antimicrobiano dos C-dots sintetizados nas seguintes formas: em dispersão do filtrado puro (filtração a vácuo); filtrado com diluição 1:20 v/v; amostras de C-dots (pó); amostras de membranas poliméricas, sem e com incorporação de C-dots; são apresentados na Figura 4.27 e na Figura 4.28.

Figura 4.27: Fotografias das amostras (a) ECR-220 e (b) EIR-220 após incubação microbiana com a dispersão aquosa dos C-dots (i) no filtrado puro e (ii) em dispersão diluída do filtrado em 1:20 v/v.

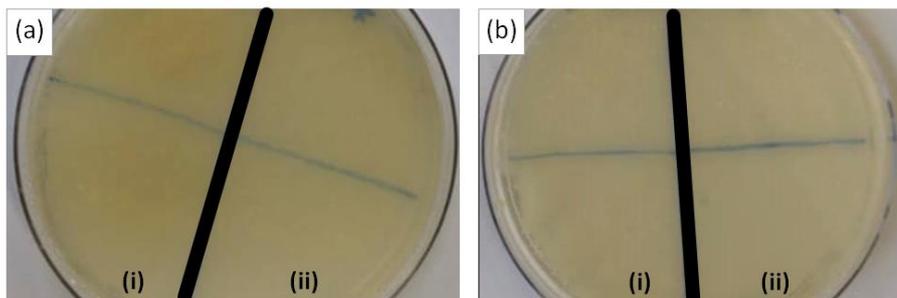
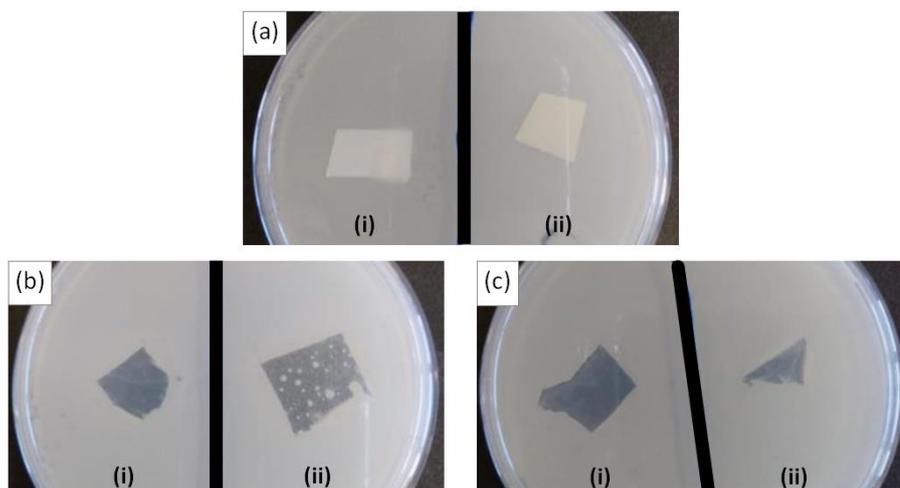


Figura 4.28: Fotografia das amostras após incubação microbiana com as membranas (a) porosas de PES/DMSO, (b) densas de PES/DMSO e (c) densas de PES/DMF, com incorporação de (i) 0,1 % e (ii) 0,5 % de C-dots.



As imagens após incubação microbiana dos testes realizados com C-dots em pó não são apresentadas, tendo em vista que houve dispersão e mistura do pó com o meio de cultura em função da sua elevada dispersão em ambiente aquoso.

A análise das imagens permite inferir que não houve a formação de halo de inibição ao crescimento do microrganismo *Staphylococcus aureus* para nenhuma das amostras analisadas, indicando que, para este microrganismo avaliado, os C-dots sintetizados a partir do engaço de uva, assim como as membranas preparadas com a incorporação destes, não apresentaram atividade antimicrobiana.

Tal comportamento se deve, possivelmente, à baixa concentração de C-dots e sua baixa disponibilidade junto à superfície das membranas.

Capítulo 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que o engaço de uva, um resíduo lignocelulósico sazonal e abundante, pode ser utilizado como precursor na síntese de nanopartículas de carbono, os C-dots.

Os engaços de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Isabel apresentam estrutura complexa com elevado teor de carbono em sua composição, acima de 40 % m/m, fundamental para a formação dos C-dots.

Considerando a constituição química, a morfologia e os espectros de luminescência e de absorção, é possível afirmar que foram obtidas nanopartículas de carbono, os C-dots, produzidos por uma rota alternativa e a partir de um precursor ecologicamente correto.

Os C-dots sintetizados apresentam diâmetro médio inferior a 10 nm, formato quase esférico e intensa luminescência na faixa do ultravioleta, além de estrutura desordenada de natureza amorfa.

Os espectros de FL obtidos mostram a variação nas características de emissão dos C-dots sintetizados em função do tipo de engaço utilizado e das condições adotadas no processo de carbonização, com maior fluorescência para o engaço Isabel, mais estável termicamente, e redução significativa da intensidade de fluorescência com o incremento da temperatura de carbonização.

As amostras de engaço sintetizadas neste estudo, em especial, as processadas em 220 e 360 °C, apresentam ligações químicas características de C-dots, tais como C=C e O-H.

A presença de grupos funcionais de superfície característicos de C-dots, apontados como responsáveis pela luminescência destas NPs, foi observada de maneira mais acentuada para a amostra EIR-220, com presenças das ligações C-O e C=O.

A incorporação dos C-dots em soluções poliméricas para o preparo de membranas resultou em alterações estruturais mais pronunciadas nas membranas densas.

A adição de baixas porcentagens de C-dots nas membranas poliméricas porosas PES/DMSO não proporcionou ganho na permeância hidráulica e na hidroflicidade, porém permaneceram os macrovazios em forma de dedos (*finger-like*) e a fina camada seletiva no topo na estrutura, havendo possibilidade de potencial aplicação destas membranas na remoção

de impurezas e separação de solventes. Os valores encontrados de permeância hidráulica foram superiores aos encontrados na literatura para materiais similares.

As membranas densas PES/DMF com C-dots incorporados apresentaram resultados promissores de permeabilidade e seletividade para o par de gases CO₂/N₂, apresentando aumento da permeabilidade ao CO₂ com a adição dos C-dots, provavelmente devido à interação das cargas superficiais com o gás.

A ação antimicrobiana dos taninos presentes no engaço de uva não foi detectada nos C-dots sintetizados e nas membranas preparadas com incorporação destas NPs, uma vez que não foi observado halo de inibição ao *S. aureus*.

Assim, os resultados obtidos permitem concluir que é possível sintetizar nanopartículas de carbono luminescentes a partir do engaço de uva através de uma metodologia bastante simples de carbonização em baixa temperatura, sem necessidade de qualquer etapa posterior de passivação.

É importante ressaltar, ainda, que os resultados relativos ao desempenho das membranas, apresentados neste trabalho, são promissores, porém, bastante limitados para aplicações futuras, sendo necessária maior reprodutibilidade dos ensaios através do preparo e testes com uma maior quantidade de amostras.

5.1. Contribuição científica

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi gerado um artigo submetido, em 13/11/2019, para a revista *Journal of Materials Chemistry C*.

Título: Green preparation of carbon dots with grape stalk as a natural carbon source. Synthesis and photoluminescent properties.

Autores: Lidia C. Goedel, João A. P. de Paula, Fabiano S. Rodembusch, Liliane D. Pollo e Isabel C. Tessaro.

Outro artigo que trata do efeito da incorporação dos C-dots em soluções poliméricas para a obtenção de membranas encontra-se em fase de preparação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, M. M. et al. Olive biomass ash as an alternative activator in geopolymer formation: A study of strength, radiology and leaching behaviour. **Cement and Concrete Composites**, v. 104, p. 103384, 2019.

ANILKUMAR, P. et al. Nanoscale Toward quantitatively fluorescent carbon-based quantum dots. **Nanoscale**, v. 3, p. 2023–2027, 2011.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18th. ed. Maryland: AOAC, 2005.

AYYARU, S.; AHN, Y. H. Fabrication and separation performance of polyethersulfone/sulfonated TiO₂ (PES–STiO₂) ultrafiltration membranes for fouling mitigation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 67, p. 199–209, 2018.

BAIG, M. M. F.; CHEN, Y. C. Bright carbon dots as fluorescence sensing agents for bacteria and curcumin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 501, p. 341–349, 2017.

BAKER, R. W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 6, p. 1393–1411, mar. 2002.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 3rd. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2012.

BAKER, R. W.; LOKHANDWALA, K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2109–2121, abr. 2008.

BAKER, S. N.; BAKER, G. A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 38, p. 6726–6744, 2010.

BAPTISTA, F. R. et al. Recent developments in carbon nanomaterial sensors. **Chem Soc Rev**, v. 44, p. 4433–4453, 2015.

BARTH, C. et al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. **Journal of Membrane Science**, v. 169, p. 287–299, 2000.

BASU, A. et al. Starch (Tapioca) to carbon dots: An efficient green approach to an on-off-on photoluminescence probe for fluoride ion sensing. **Analyst**, v. 140, n. 6, p. 1837–1841, 2015.

- BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynth Res**, v. 101, p. 157–170, 2009.
- BOURLINOS, A. B. et al. Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots. **Small**, n. 4, p. 455–458, 2008.
- BRITO, J. B. et al. Blue-green luminescent carbon nanodots produced in a silica matrix. **Carbon**, v. 91, p. 234–240, 2015.
- BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.**, v. 149, p. 249–259, 1859.
- BUSTAMANTE, M. A. et al. Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3269–3277, 2007.
- CAO, L. et al. Carbon dots for multiphoton bioimaging. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 37, p. 11318–11319, 2007.
- CHEN, W. et al. Rapid synthesis of carbon dots by hydrothermal treatment of lignin. **Materials**, v. 9, n. 3, 2016.
- CHIMENEZ, T. A. **Espectroscopia de Fluorescência como Ferramenta para Caracterização de Biodiesel e Monitoramento de Processos de Degradação**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2011.
- DE, B.; KARAK, N. A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice. **RSC Advances**, v. 3, p. 8286–8290, 2013.
- DEIANA, A. C. et al. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 13–19, 2009.
- DEKALIUK, M. O. et al. Fluorescent carbon nanomaterials: “quantum dots” or nanoclusters? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 30, p. 16075–16084, 2014.
- DING, C.; ZHU, A.; TIAN, Y. Functional Surface Engineering of C-Dots for Fluorescent Biosensing and in vivo Bioimaging. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 1, p. 20–30, 2014.
- DOMINGOS, L. F. T. **Preparação e caracterização de pontos de carbono obtidos a partir de proteínas**. [s.l.] Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química).

Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2016.

DONG, Y. et al. Polyamine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Selective and Sensitive Detection of Copper Ions. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 6220–6224, 2012.

DONG, Y. et al. Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 30, p. 7800–7804, 2013.

DONG, Y. et al. Nitrogen-doped carbon-based dots prepared by dehydrating EDTA with hot sulfuric acid and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction. **RSC Advances**, v. 4, n. 62, p. 32791–32795, 2014.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Comprehensive Membrane Science and Engineering**. 1st. ed. Oxford: Elsevier B.V., 2010. v. 1

ENGEL, J. B. **Propriedades de espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of a Cassava Starch - Based Foam Incorporated with Grape Stalks Using an Experimental Design. **Journal of Polymers and the Environment**, 2019.

FANG, Y. et al. Easy Synthesis and Imaging Applications of Cross-Linked Green Fluorescent Hollow Carbon Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 6, n. 1, p. 400–409, 2012.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1940–1946, jul. 2007.

FARNAM, M.; MUKHTAR, H.; SHARIFF, A. Analysis of the Influence of CMS Variable Percentages on Pure PES Membrane Gas Separation Performance. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1206–1212, 2016.

FIOL, N.; ESCUDERO, C.; VILLAESCUSA, I. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5030–5036, jul. 2008.

FROELICH, D. B. **Investigação da Estrutura de C-dots por Simulações de Dinâmica**

Molecular. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

GARBIN, J. R. **Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas**. [s.l.] Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007.

GHIGGI, F. F. et al. Preparation and characterization of polyethersulfone/N-phthaloyl-chitosan ultrafiltration membrane with antifouling property. **European Polymer Journal**, v. 92, p. 61–70, jul. 2017.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1^a ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAN, S. et al. Application of cow milk-derived carbon dots / Ag NPs composite as the antibacterial agent. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 368–373, 2015.

HE, X. et al. Water soluble carbon nanoparticles: Hydrothermal synthesis and excellent photoluminescence properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 87, p. 326–332, 2011.

HERGERT, H. L. Infrared Spectra of Lignin and Related Compounds. II. Conifer Lignin and Model Compounds. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 405–413, mar. 1960.

HERNES, P. J.; HEDGES, J. I. Tannin signatures of barks, needles, leaves, cones, and wood at the molecular level. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 6, p. 1293–1307, mar. 2004.

HIMAJA, A. L.; KARTHIK, P. S.; SINGH, S. P. Carbon Dots: The Newest Member of the Carbon Nanomaterials Family. **Chemical Record**, v. 15, n. 3, p. 595–615, 2015.

HORTIESCOLHA. **Uva - Guia de Identificação**. Disponível em: <<http://www.hortiescolha.com.br/hortipedia/produto/uva>>. Acesso em: 1 maio. 2019.

HSU, P. C. et al. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. **Green Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 917–920, 2012.

HU, S. L. et al. One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 484–488, 2009.

HUMMERS JR., W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, p. 1339, 1958.

IBRAVIN. **Safra de uva 2017 é recorde no Rio Grande do Sul**. Disponível em: <<https://www.ibravin.org.br/>>. Acesso em: 1 maio. 2019.

IBRAVIN. **Qualidade marca a safra de uva 2018 no Rio Grande do Sul**. Disponível em: <<https://www.ibravin.org.br/>>. Acesso em: 1 maio. 2019.

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

JHONSI, M. A. et al. Antimicrobial activity, cytotoxicity and DNA binding studies of carbon dots. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 196, p. 295–302, 2018.

JIA, X.; LIA, J.; WANG, E. One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence. **Nanoscale**, v. 4, p. 5572–5575, 2012.

JIANG, H. et al. New Strategy for Synthesis and Functionalization of Carbon Nanoparticles. **Langmuir**, v. 26, n. 3, p. 1991–1995, 2010.

KACURÁKOVÁ, M. et al. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 2, p. 195–203, out. 2000.

KARGBO, O.; JIN, Y.; DING, S.-N. Recent Advances in Luminescent Carbon Dots. **Current Analytical Chemistry**, v. 11, p. 4–21, 2015.

KOURDE-HANAFI, Y. et al. Influence of PVP content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition. **Journal of Membrane Science**, v. 533, n. March, p. 261–269, 2017.

KROTO, H. W. et al. C 60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 62–63, 1985.

KUDR, J. et al. Carbon dots based FRET for the detection of DNA damage. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 92, n. January, p. 133–139, 2017.

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

LI, H. et al. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties. **Carbon**, v. 49, p. 605–609, 2011a.

LI, H. et al. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials**

Chemistry, v. 22, n. 46, p. 24175–24478, 2012.

LI, X. et al. Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents. **Chemical Communications**, v. 47, p. 932–934, 2011b.

LIANG, Q. et al. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. **Carbon**, v. 60, p. 421–428, 2013.

LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z. Carbon quantum dots and their applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 1, p. 362–381, 2015.

LIU, H.; YE, T.; MAO, C. Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, p. 6473–6475, 2007.

LIU, R. et al. Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 39, p. 15221–15223, 2011.

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

LIU, Y.; KIM, D. Y. Ultraviolet and blue emitting graphene quantum dots synthesized from carbon nano-onions and their comparison for metal ion sensing. **Chemical Communications**, v. 51, p. 4176–4179, 2015.

MACHADO, C. E. et al. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1306–1346, 2015.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680–685, 2013.

MIRANDA, J. D. E. B. DE. **Carbon Dots: Nanopartículas de carbono fluorescentes para marcação e visualização de células**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

MME. **Biomassa é a segunda maior fonte de energia em 2016**. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 1 maio. 2019.

MOREIRA, D. DE A. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de carbon-dot e lantanídeos**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica e Materiais). Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

- MOURAS, S. et al. Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. **Rev. Chim. Miner.**, v. 24, n. 5, p. 572–582, 1987.
- MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2nd. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1966.
- NASROLLAHI, N. et al. Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 222, n. October 2017, p. 338–350, 2019.
- NING, X.; KOROS, W. J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation. **Carbon**, v. 66, p. 511–522, jan. 2014.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004.
- OLIVEIRA, L. et al. Chemical composition of different morphological parts from ‘Dwarf Cavendish’ banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 2, p. 163–172, ago. 2007.
- PAL, T.; MOHIYUDDIN, S.; PACKIRISAMY, G. Facile and Green Synthesis of Multicolor Fluorescence Carbon Dots from Curcumin: In Vitro and in Vivo Bioimaging and Other Applications. **ACS Omega**, v. 3, p. 831–843, 2018.
- PAN, D. et al. Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. **Advanced Materials**, v. 22, p. 734–738, 2010.
- PATZKE, G. R. et al. Oxide Nanomaterials: Synthetic Developments , Mechanistic Studies , and Technological Innovations Angewandte. **Angewandte Chemie**, v. 50, p. 826–859, 2011.
- PENG, J. et al. Graphene quantum dots derived from carbon fibers. **Nano Letters**, v. 12, n. 2, p. 844–849, 2012.
- PETROVIC, J. et al. Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p. 267–277, mar. 2016.
- PING, L. et al. Evaluation of grape stalks as a bioresource. **Industrial Crops & Products**, v. 33, n. 1, p. 200–204, 2011.
- PONOMARENKO, L. A. et al. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. **Science**, v. 320, p. 356–358, 2008.

PORTINHO, R. **Aproveitamento do Engaço da Uva para Remoção de Cafeína por Adsorção**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

PRASANNAN, A.; IMAE, T. One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 44, p. 15673–15678, 2013.

PRATES, E. R. **Técnicas de Pesquisa em Nutrição Animal**. Porto Alegre: UFRGS, 2007.

PROZIL, S. O. et al. Caracterização Química e Estrutural do Engaço da Uva e Avaliação do seu Potencial como Matéria- Prima Lenhocelulósica. **Millenium**, v. 44, p. 23–40, 2013.

PROZIL, S. O.; EVTUGUIN, D. V.; LOPES, L. P. C. Chemical composition of grape stalks of *Vitis vinifera* L. from red grape pomaces. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 178–184, 2012.

PUDZA, M. Y. et al. Synthesis and Characterization of Fluorescent Carbon Dots from Tapioca. **Chemistry Select**, v. 4, n. 14, p. 4140–4146, 2019.

PUJOL, D. et al. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 494–500, 2013.

QU, D. et al. Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. **Nanoscale**, v. 5, p. 12272–12277, 2013.

RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S. S. Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties. **Journal of Membrane Science**, v. 305, n. 1–2, p. 299–312, 2007.

RAY, S. C. et al. Fluorescent Carbon Nanoparticle: Synthesis, Characterization and Bio-imaging Application. **J. Phys. Chem. C**, v. 43, p. 18546–18551, 2009.

REZENDE, C. G. F. **Sorção de Propano e Propeno em Membrana de Poliuretano Contendo Nanopartículas de Prata**. [s.l.] Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

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

SAHU, S. et al. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange

juice: Application as excellent bio-imaging agents. **Chemical Communications**, v. 48, n. 70, p. 8835–8837, 2012.

SANTOS-BUELGA, C.; SCALBERT, A. Review Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1094–1117, 2000.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SATHISH KUMAR, R. et al. Enhancement of permeability and antibiofouling properties of polyethersulfone (PES) membrane through incorporation of quorum sensing inhibition (QSI) compound. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 72, p. 200–212, 2017.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F.; ÖNAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 84–93, abr. 2015.

SCALBERT, A. Antimicrobial properties of tannins. **Phytochemistry**, v. 30, n. 12, p. 3875–3883, 1991.

SHI, X. et al. Review on carbon dots in food safety applications. **Talanta**, v. 194, n. October 2018, p. 809–821, 2019.

SILVA, J. C. G. E. DA; GONÇALVES, H. M. R. Analytical and bioanalytical applications of carbon dots. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1327–1336, 2011.

SILVA, R. B. et al. Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 4, p. 321–334, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SOMMELIANDO. **Tipos de Uvas**. Disponível em: <<http://sommeliando.blogspot.com>>. Acesso em: 1 maio. 2019.

SPIGNO, G. et al. Influence of cultivar on the lignocellulosic fractionation of grape stalks. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 283–289, 2013.

SPIGNO, G.; PIZZORNO, T.; DE FAVERI, D. M. Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4329–4337, 2008.

- SUN, Y. P. et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 24, p. 7756–7757, 2006.
- SUN, Y. P. et al. Doped carbon nanoparticles as a new platform for highly photoluminescent dots. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 47, p. 18295–18298, 2008.
- SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans. **Journal of Membrane Science**, v. 266, n. 1–2, p. 132–142, 1 dez. 2005.
- SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1–2, p. 125–135, 2009.
- TANG, L. et al. Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots. **ACS Nano**, v. 6, n. 6, p. 5102–5110, 2012.
- TANG, L. et al. Deep Ultraviolet to Near-Infrared Emission and Photoresponse in Layered N-Doped Graphene Quantum Dots. **ACS Nano**, v. 8, n. 6, p. 6312–6320, 2014.
- TEIXEIRA, E. R. et al. Recycling of biomass and coal fly ash as cement replacement material and its effect on hydration and carbonation of concrete. **Waste Management**, v. 94, p. 39–48, jul. 2019.
- TIAN, P. et al. Graphene quantum dots from chemistry to applications. **Materials Today Chemistry**, v. 10, p. 221–258, 2018.
- TONG, H. et al. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. **Advanced Materials**, v. 24, p. 229–251, 2012.
- V., R. et al. One pot green synthesis of C-dots from groundnuts and its application as Cr(VI) sensor and in vitro bioimaging agent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 373, p. 28–36, mar. 2019.
- VAN SOEST, P. J. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. **Journal of the AOAC**, v. 46, n. 5, p. 829–835, 1963.
- VAZ, R. et al. Preparation of Carbon Dots and Their Optical Characterization: an Experiment of Nanoscience for Undergraduate Course. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 570–574, 2015.

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.

WANG, B. et al. Hydrothermal synthesis of ionic liquid-capped carbon quantum dots with high thermal stability and anion responsiveness. **Journal of Materials Science**, v. 50, p. 5411–5418, 2015.

WANG, D.; CHEN, J.-F.; DAI, L. Recent advances in graphene quantum dots for fluorescence bioimaging from cells through tissues to animals. **Part. Part. Syst. Charact.**, v. 32, p. 515–523, 2015.

WANG, Q. et al. Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application. **Analyst**, v. 137, p. 5392–5397, 2012.

WANG, X. et al. Photoinduced electron transfers with carbon dots. **Chemical Communications**, n. 25, p. 3774–3776, 2009.

WANG, Y.; HU, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 34, p. 6921–6939, 2014.

WEB OF SCIENCE. **WoS**. Disponível em: <<https://www.webofknowledge.com>>. Acesso em: 11 abr. 2019.

WEN, X. et al. On the upconversion fluorescence in carbon nanodots and graphene quantum dots. **Chemical Communications**, v. 50, p. 4703–4706, 2014.

XU, X. et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

YAN, H. et al. Development of multicolor carbon nanoparticles for cell imaging. **Talanta**, v. 108, p. 59–65, 2013.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, S.-T. et al. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 42, p. 18110–18114, 2009.

YANG, S.-T.; YU, M. **Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers: Integrated Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers**. 1st. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.,

2013.

YU, P. et al. Temperature-Dependent Fluorescence in Carbon Dots. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 25552–25557, 2012.

YUAN, Z. et al. Effect of Mercaptocarboxylic Acids on Luminescent Properties of CdTe Quantum Dots. **Journal of Fluorescence**, v. 22, p. 121–127, 2012.

YUAN, Z. et al. Carbon dots-incorporated composite membrane towards enhanced organic solvent nanofiltration performance. **Journal of Membrane Science**, v. 549, n. May 2017, p. 1–11, 2018.

YUSLIZA, Y.; ZURAIIDA, A. The Effect of Fibres Content on Cotton Reinforced Albumen Composites. **Engineering Journal**, v. 12, n. 2, p. 131–144, 2011.

ZHAI, X. et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. **Chemical Communications**, v. 48, p. 7955–7957, 2012.

ZHANG, J.; YU, S. Carbon dots: large-scale synthesis , sensing and bioimaging. **Materials Today**, v. 19, n. 7, p. 382–393, 2016.

ZHANG, M. et al. Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 7461–7467, 2012.

ZHANG, Y. et al. Fluorescent probes for “off-on” highly sensitive detection of Hg²⁺ and L-cysteine based on nitrogen-doped carbon dots. **Talanta**, v. 152, p. 288–300, 2016.

ZHAO, C. et al. Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 1, p. 76–150, jan. 2013.

ZHAO, C. et al. Nitrogen-doped carbon quantum dots as an antimicrobial agent against Staphylococcus for the treatment of infected wounds. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 179, n. February, p. 17–27, 2019.

ZHAO, D. L.; CHUNG, T. S. Applications of carbon quantum dots (CQDs) in membrane technologies: A review. **Water Research**, v. 147, p. 43–49, 2018.

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

ZHOU, J. et al. An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 4, p.

744–745, 2007.

ZHOU, J. et al. Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 222–224, 2012.

ZHU, A. et al. Carbon-Dot-Based Dual-Emission Nanohybrid Produces a Ratiometric Fluorescent Sensor for In Vivo Imaging of Cellular Copper Ions. **Angewandte Chemie**, v. 51, p. 7185–7189, 2012.

ZHU, B. et al. Preparation of carbon nanodots from single chain polymeric nanoparticles and theoretical investigation of the photoluminescence mechanism. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p. 580–586, 2013a.

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

ZHU, S. et al. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, p. 3953–3957, 2013b.

ZIA-UL-MUSTAFA, M. et al. Effect of imidazolium based ionic liquids on PES membrane for CO₂/CH₄ separation. **Materials Today: Proceedings**, v. 16, p. 1976–1982, 2019.

ZÚÑIGA, U. F. R. **Avaliação da Influência de Fatores Ambientais na Estrutura, Dinâmica e Propriedades Ópticas das Substâncias Húmicas Aquáticas do Rio Negro**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Ciências - Química Analítica). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

APÊNDICE

Tabela A.1: Rendimento mássico das amostras de C-dots sintetizadas a 220 °C.

Amostra C-dots		Rendimento mássico (%)	Rendimento médio (%)
ECR-220	A	4,5	4,6 ± 0,2 ^a
	B	4,8	
EIR-220	A	5,9	4,5 ± 2,0 ^a
	B	3,1	

Letras diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

Tabela A.2: Permeância hidráulica das membranas PES/DMSO, sem e com incorporação de C-dots.

Membrana		K (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	R ²	K _{média} (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
PES/DMSOp	A	127	0,974	151 ± 34 ^a
	B	176	0,933	
PES/DMSO-0,1p	A	119	0,969	143 ± 34 ^a
	B	167	0,931	
PES/DMSO-0,5p	A	113	0,941	122 ± 13 ^a
	B	132	0,984	

Letras diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

Tabela A.3: Ângulo de contato das membranas PES/DMSO, sem e com incorporação de C-dots, medido 30 s após a deposição da gota de água.

Membrana		Ângulo de contato (°)			Ângulo de contato médio (°)
		Gota 1	Gota 2	Gota 3	
PES/DMSOp	A	54	41	47	49 ± 7 ^b
	B	62	48	45	
PES/DMSO-0,1p	A	58	58	55	57 ± 2 ^a
	B	59	56	56	
PES/DMSO-0,5p	A	61	64	61	60 ± 3 ^a
	B	56	57	61	

Letras diferentes na coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

Figura A.1: Espectros C 1s e O 1s, com as respectivas deconvoluções, para as amostras (a) EIR-220, (b) EIR-360 e (c) ECR-220.

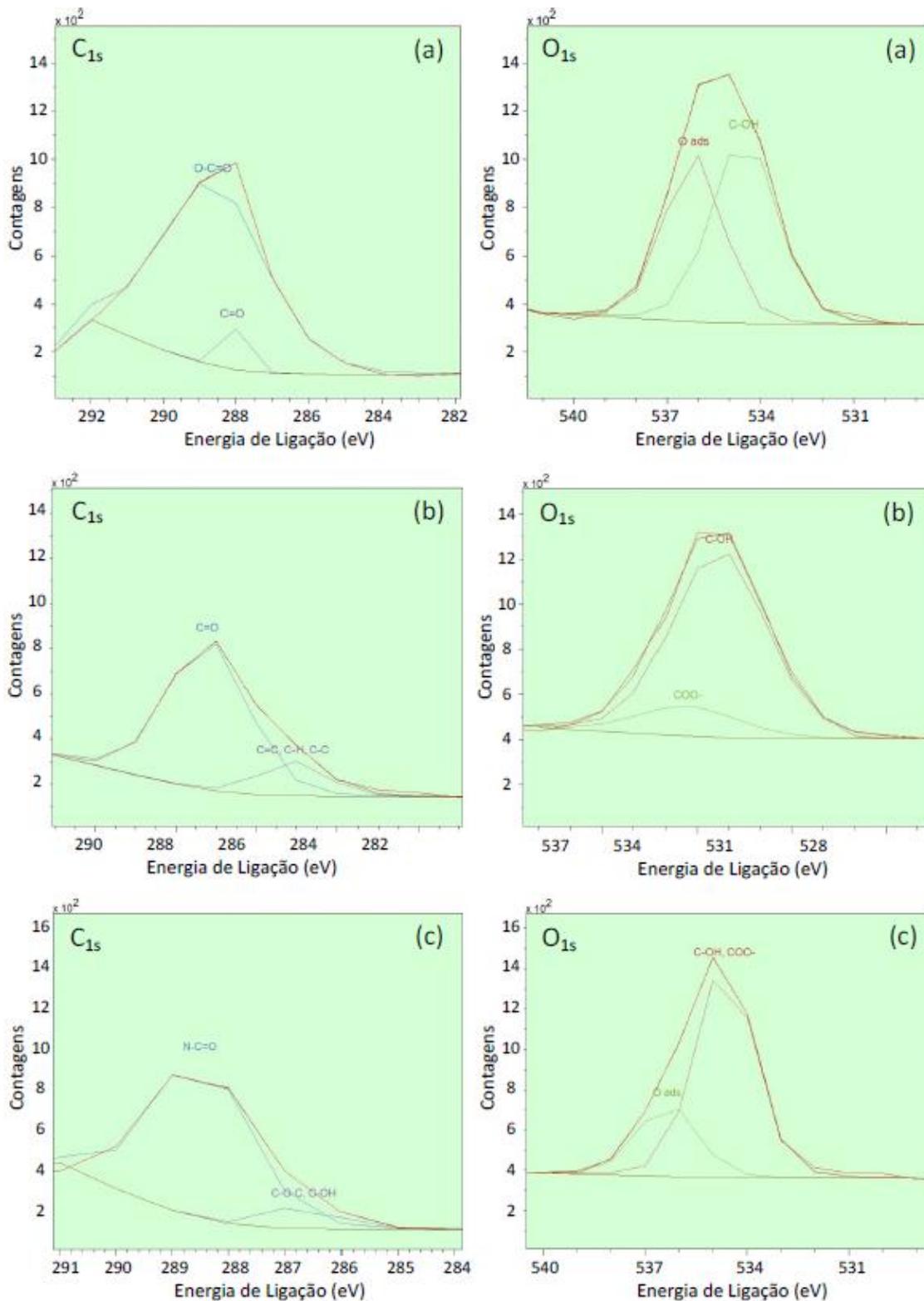


Figura A.2: Variação da pressão do permeado em relação ao tempo, para os gases N_2 e CO_2 , da membrana densa PES/DMF, sem incorporação de C-dots.

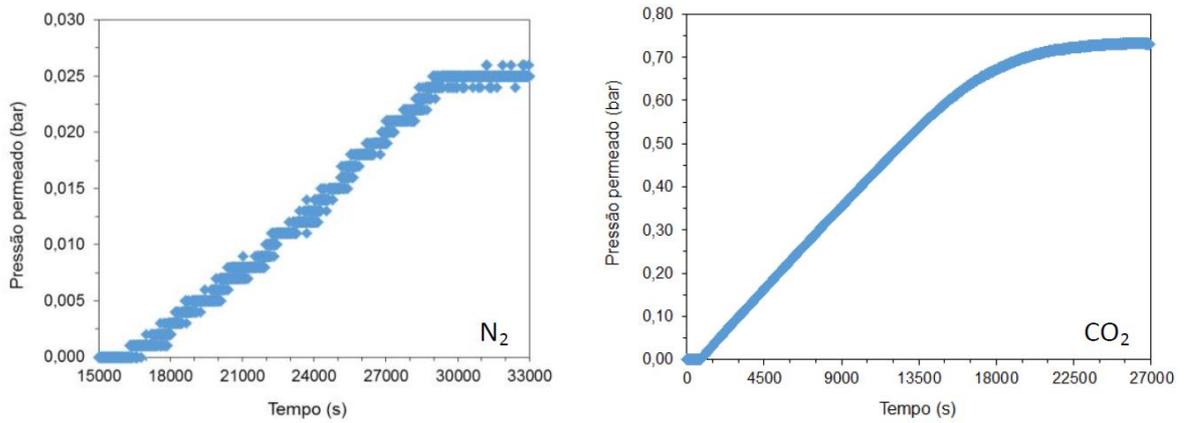


Figura A.3: Variação da pressão do permeado em relação ao tempo, para o gás CO_2 , das membranas densas (a) PES/DMF-0,1 e (b) PES/DMF-0,5.

