

Pontos Quânticos de Grafeno Derivados de Lignina Suportados em Óxido de Zinco para a Degradação Fotocatalítica Eficiente de Azul de Metileno

Mara H. N. O. Scaliente^{1*}, Luiz G. Sakaguti¹, Leonardo Z. Fogaça¹, Monique de Souza², Mauro L. Baesso², Wilker Caetano³, Vagner R. Batistela⁴.

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, CEP 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

²Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, CEP 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

³Centro de Pesquisa em Sistemas Fotodinâmicos, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, CEP 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

⁴Departamento de Farmacologia e Terapêutica, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, CEP 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

*Autor correspondente: mhnoscaliente2@uem.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho apresenta a síntese de pontos quânticos de grafeno derivados de lignina comercial (LcGQD), utilizando uma abordagem *bottom-up* via método hidrotérmico, e sua aplicação em heteroestruturas com ZnO para a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno. O material LcGQD foi caracterizado por DLS, MET e ATR-FTIR, visando à identificação de suas propriedades estruturais, morfológicas e funcionais. As heteroestruturas foram preparadas com diferentes proporções de LcGQD (0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% p/p) e caracterizadas por DRX e PAS. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em mini-reator batelada, sob irradiação com LED UV-A, branco e *full spectrum*, avaliando-se diferentes concentrações de fotocatalisador. O sistema contendo 1,5% p/p de LcGQD e 0,2 g·L⁻¹ de fotocatalisador apresentou a maior constante cinética (0,317 min⁻¹), com um aumento significativo de 158% em comparação ao óxido de zinco puro, indicando sinergia entre ZnO e LcGQD. Os resultados demonstram o potencial dos GQDs obtidos a partir de biomassa como modificadores eficientes para semicondutores em processos de fotodegradação, incentivando a valorização de resíduos lignocelulósicos.

Palavras-chave: fotocatalise, pontos quânticos de grafeno, lignina, óxido de zinco, azul de metileno.

ABSTRACT - This study presents the synthesis of graphene quantum dots derived from commercial lignin (LcGQD), using a bottom-up approach via the hydrothermal method, and their application in heterostructures with ZnO for the photocatalytic degradation of methylene blue dye. The LcGQD material was characterized by DLS, TEM, and ATR-FTIR to identify its structural, morphological, and functional properties. The heterostructures were prepared with different proportions of LcGQD (0%, 0.5%, 1.0%, and 1.5% w/w) and characterized by XRD and PAS. Photocatalytic tests were performed in mini batch reactor, under UV-A, white, and full-spectrum LED irradiation, evaluating different photocatalyst concentrations. The system containing 1.5% w/w of LcGQD and 0.2 g·L⁻¹ of photocatalyst showed the highest kinetic constant (0.317 min⁻¹), with a significant increase of 158% compared to pure zinc oxide, indicating synergy between ZnO and LcGQD. The results demonstrate the potential of biomass-derived GQDs as efficient modifiers for semiconductors in photodegradation processes, promoting the valorization of lignocellulosic residues.

Keywords: photocatalysis, graphene quantum dots, lignin, zinc oxide, methylene blue.

Introdução

O tratamento de efluentes contendo corantes nas indústrias têxteis é um desafio e requer uma quantidade significativa de oxidantes para o tratamento adequado desses resíduos (1). Para esse fim, a fotocatalise tem despertado grande interesse na área de tratamento de

efluentes devido à sua eficácia como um processo oxidativo avançado, capaz de degradar moléculas orgânicas altamente complexas. (2).

Dentre os fotocatalisadores mais relevantes empregados na degradação de moléculas orgânicas, o óxido de zinco (ZnO) apresenta uma capacidade de absorção mais eficiente

em regiões próximas ao ultravioleta e uma biocompatibilidade superior em comparação ao TiO_2 . Além disso, o ZnO demonstra alta mobilidade eletrônica (3). No entanto, o ZnO possui uma alta energia de *bandgap* (E_g) de aproximadamente 3,2 eV e tende a aglomerar suas partículas durante a reação fotocatalítica, o que resulta em uma eficiência fotocatalítica reduzida (4).

Para superar essas limitações, os pesquisadores têm direcionado sua atenção para os pontos quânticos de grafeno (GQDs), um nanomaterial derivado do grafeno (5). Esse material nanoparticulado possui propriedades interessantes, incluindo alta solubilidade, biocompatibilidade, elevada condutividade e estabilidade (6). Entre as principais características dos GQDs, especificamente na fotocatalise, destacam-se a capacidade de permitir, quando combinado em heteroestruturas, a redução da recombinação eletrônica, o deslocamento do espectro de absorção e a melhoria no desempenho do material (7).

A lignina é o segundo recurso de origem biomássica mais abundante e, por ser renovável, apresenta alta disponibilidade. Por se tratar de um material aromático, amorfo e com uma ampla variedade de grupos funcionais em sua estrutura, a lignina é ideal para a produção de pontos quânticos de grafeno (8). Sua estrutura molecular, composta por hidrocarbonetos policíclicos, possibilita a síntese por métodos *bottom-up*, como o método hidrotérmico (9).

Neste trabalho, utilizou-se lignina comercial como precursor para a obtenção de pontos quânticos de grafeno por meio de uma rota de síntese *bottom-up*, aplicados em proporções mássicas ao ZnO comercial por meio do método hidrotérmico, a fim de obter heteroestruturas com propriedades sinérgicas para aplicação em fotocatalise. O corante azul de metileno foi utilizado em testes de desempenho fotocatalítico em reator em batelada, variando-se a dosagem do fotocatalisador e a fonte de luz LED (branca, *full spectrum* e UV-A).

Experimental

Síntese Bottom-up de GQDs Derivados de Lignina Comercial (LcGQD)

Foram utilizados 3,0 g de lignina alcalina (Sigma-Aldrich, CAS: 8068-05-01), suspensos em 100 mL de uma solução contendo 17% (v/v) de HNO_3 (Labsynth, CAS: 7697-37-2), mantida sob agitação mecânica por 6 h a 80 °C em banho de glicerina. Após o resfriamento da suspensão a temperatura inferior a 25 °C, a lignina acidificada foi filtrada com papel filtro quantitativo de diâmetro médio de poro de 8 μm , com auxílio de bomba a vácuo.

Em seguida, o sólido retido foi lavado para remoção do excesso de ácido. Posteriormente, o material retido no filtro foi seco em estufa a 60 °C. A lignina acidificada foi então raspada do filtro, adicionada a uma solução de NaOH 0,2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fmaia, CAS: 1310-73-2) para neutralização e

submetida à ultrassonicação (40 kHz, 132 W, 25 °C) por 3 h. Após esse processo, a suspensão foi transferida para um recipiente de Teflon e colocada em uma autoclave, sendo posteriormente levada à estufa por 8 h a 160 °C.

Por fim, com o auxílio de uma bomba a vácuo, a suspensão obtida da síntese hidrotérmica foi filtrada com uma membrana de 0,22 μm para reter impurezas residuais. O material filtrado foi denominado LcGQD.

Síntese dos Fotocatalisadores

Para a síntese dos fotocatalisadores, 1,0 g de ZnO foi suspenso em 50 mL de água deionizada. A solução contendo os pontos quânticos de grafeno, previamente sintetizada, foi utilizada como fonte de LcGQD para os fotocatalisadores. A partir da liofilização de um volume conhecido dessa solução, determinou-se a massa de sólido presente por unidade de volume. Com base nessa relação, foram calculados os volumes necessários da solução de GQD para atingir proporções correspondentes a 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5% da massa de LcGQD em relação à massa de ZnO . Os volumes calculados foram então adicionados à suspensão de ZnO , que foi submetida à agitação magnética por 24 h. Em seguida, aplicou-se o processo hidrotérmico a 160 °C por 4 h. O material obtido foi seco em estufa a 60 °C. Os fotocatalisadores foram nomeados de acordo com a proporção de LcGQD incorporada, sendo designados como ZnO@LcGQD0.0 , ZnO@LcGQD0.5 , ZnO@LcGQD1.0 e ZnO@LcGQD1.5 , correspondendo às concentrações de 0%, 0,5%, 1,0% e 1,5%, respectivamente.

Reação Fotocatalítica

As reações foram conduzidas por meio da suspensão de três diferentes concentrações do fotocatalisador, sendo adicionados 1,5 mg, 3,0 mg e 4,5 mg do material a 10 mL de uma solução de azul de metileno (MB) a $8,5 \times 10^{-6}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 6, a 25 °C, em um béquer. A solução foi brevemente agitada e, em seguida, 2,00 mL da suspensão contendo o fotocatalisador e 1,00 mL da solução de azul de metileno foram transferidos para uma cubeta de quartzo.

A suspensão foi mantida sob agitação, sem exposição à fonte de luz, por um período de 30 minutos, com o objetivo de avaliar efeitos de adsorção do corante azul metileno. Posteriormente, a suspensão foi irradiada com diferentes tipos de LEDs (UV-A de 5 W e 365 nm, luz branca quente de 3 W e espectro entre 500–700 nm, *full spectrum* de 5 W com espectro entre 380–840 nm) por 60 min, realizando-se análises do espectro de absorção nos intervalos de 0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min após o início da reação, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 (10,11). Para o ajuste cinético, foi utilizado o modelo de reação de pseudo-primeira ordem.

Caracterizações

A estrutura cristalina dos materiais foi investigada por meio de padrões de Difração de Raios X (DRX), utilizando o equipamento Shimadzu XRD-6000 (filtro de níquel, CuK, $\lambda = 0,15418$ nm, 40 kV, 30 mA, resolução de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de 2° min). Os catalisadores foram analisados por espectroscopia de reflectância total atenuada por transformada de Fourier no infravermelho (ATR-FTIR) utilizando um espectrômetro FTIR com acessório ATR Bruker Vertex 70v (fonte de laser de 1064 nm, faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras). Os espectros fotoacústicos (PAS) foram obtidos em um espectrômetro, com excitação do catalisador por uma lâmpada de 800 W e frequência de modulação de 13 Hz.

Resultados e Discussão

Caracterizações

Os resultados referentes ao tamanho de partícula obtidos na síntese dos LcGQD indicam, por meio da análise de DLS, que 10% da população de partículas apresenta tamanhos de até 4,1 nm, 50% até 4,6 nm e 90% até 5,3 nm, indicando um tamanho médio de 4,9 nm. Em contraste, a análise de tamanho de partícula por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) demonstra uma distribuição com média de 6,97 nm (12).

Na análise de DRX dos LcGQD (Fig. 1a), o difratograma apresenta picos em torno de 22° e 24° , atribuídos ao plano de rede (002) da estrutura hexagonal do carbono (13,14). A heterojunção apresenta todos os picos de difração característicos do ZnO, sem exibir intensidade de difração relativa ao LcGQD (Fig. 1b), o que também foi observado por (13). Esse resultado indica que os pontos quânticos de grafeno possuem baixa intensidade de difração em relação ao ZnO, devido à sua menor quantidade e à baixa cristalinidade.

Os espectros de ATR-FTIR dos LcGQD (Fig. 2) permitem a identificação dos grupos funcionais presentes. Inicialmente, observa-se uma banda de absorção larga entre 3000 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , correspondente às vibrações de alongamento dos grupos O–H na estrutura. Essa característica está relacionada à natureza altamente hidrofílica do material (15). Além disso, a presença desses grupos é atribuída à elevada dispersão e alta estabilidade das nanopartículas sólidas em água (14).

O pico de absorção em 2935 cm^{-1} é atribuído ao alongamento das ligações C–H em grupos alquila (16), enquanto o pico em 1633 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento das ligações C=C (17). O ombro em 1571 cm^{-1} e a banda em 1400 cm^{-1} referem-se, respectivamente, às

vibrações de flexão das ligações C=C e C–N (15). Já o ombro observado em 1448 cm^{-1} é atribuído à presença de ligações N–H (18).

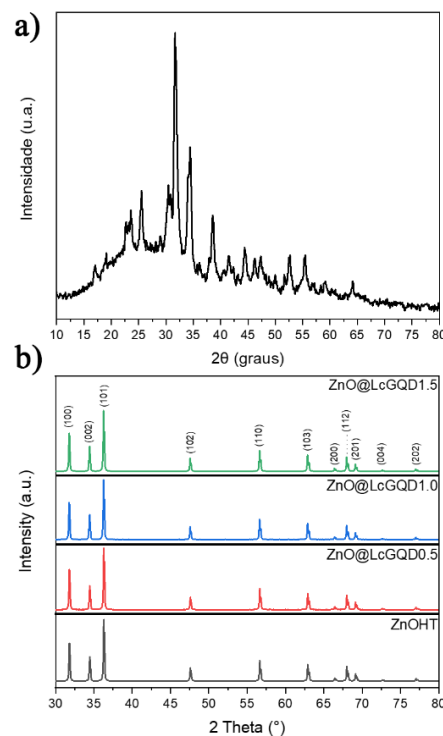


Figura 1. Difratograma com ângulo de varredura $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ para a) LcGQD, b) fotocatalisadores sintetizados.

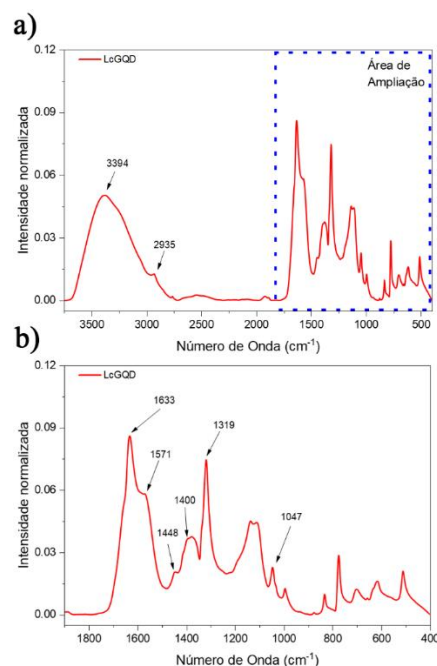


Figura 2. a) Espectro de ATR-FTIR para o LcGQD, b) espectro ampliado.

Além disso, o pico em 1319 cm^{-1} está associado às vibrações de flexão no plano das ligações C–H em anéis aromáticos (19). Por fim, o pico em 1047 cm^{-1} é indicativo da presença de ligações C–O (17).

Essa análise indica um elevado grau de complexidade nas interações, evidenciado pelo grande número de picos observados em comprimentos de onda menores. Essa complexidade provavelmente se deve à quantidade significativa de grupos funcionais derivados do material precursor, os quais permanecem mesmo após o processo de síntese. A alta intensidade dos picos relacionados às ligações C=C, C–H (em anéis aromáticos), C–N e N–H sugere uma presença considerável de ligações π e reforça o elevado teor de nitrogênio nos LcGQD. As bandas de absorção pronunciadas associadas a ligações contendo nitrogênio são atribuídas ao uso de ácido nítrico durante o processo de síntese.

Percebe-se, através da figura 3a, que, com a adição de LcGQD ao ZnO, houve um aumento considerável da absorção no espectro do visível. Sendo um aumento proporcional à quantidade de LcGQD presente na heteroestrutura. A energia de *bandgap* obtida por PAS (Tabela 1) demonstra claramente a influência positiva da incorporação dos LcGQD na heteroestrutura, através da redução da E_g de acordo com o aumento da quantidade mássica de pontos quânticos de grafeno presente nos fotocatalisadores.

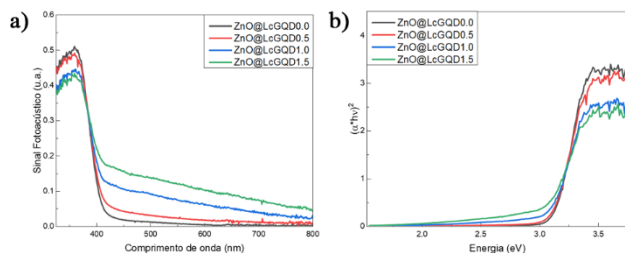


Figura 3. a) Espectroscopia de fotoacústica para o fotocatalisadores sintetizados, b) Tauc Plot para determinação de E_g .

Tabela 1. Energia de *bandgap* para os fotocatalisadores sintetizados, determinadas através do método Tauc Plot.

Fotocatalisador	Bandgap (eV)
ZnO@LcGQD0.0	3,13
ZnO@LcGQD0.5	3,10
ZnO@LcGQD1.0	3,06
ZnO@LcGQD1.5	3,01

Reação Fotocatalítica de Degradação

O efeito da proporção de LcGQD impregnada no ZnO e a concentração de fotocatalisador utilizada no meio reacional sobre a atividade fotocatalítica foi avaliado em um mini-fotoreator em batelada sob irradiação de LED UV-A (365 nm) de 5 W, bem como LEDs de 3 W de luz branca quente (500–700 nm) e de espectro completo (380–840 nm). As curvas cinéticas da fotodegradação do azul de metileno (MB), com três diferentes concentrações, estão apresentadas na Figura 3.

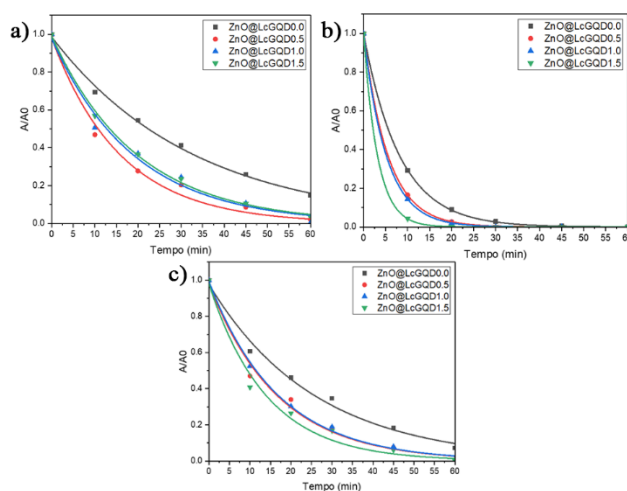


Figura 4. Curvas cinéticas ajustadas aos dados de absorbância das reações fotocatalíticas com LED UV-A e concentrações de fotocatalisadores de a) $0,1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, b) $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, c) $0,3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 2. Valores obtidos através do ajuste de pseudo-primeira ordem para cada fotocatalisador sintetizado para reação de degradação catalítica com LED UV-A.

		ZnO@Lc GQD0.0	ZnO@Lc GQD0.5	ZnO@Lc GQD1.0	ZnO@Lc GQD1.5
0,1 g·L⁻¹	k (min⁻¹)	$0,0304 \pm 0,0045$	$0,0709 \pm 0,0099$	$0,0525 \pm 0,0111$	$0,0508 \pm 0,0042$
0,2 g·L⁻¹	k (min⁻¹)	$0,123 \pm 0,001$	$0,179 \pm 0,001$	$0,196 \pm 0,004$	$0,317 \pm 0,005$
0,3 g·L⁻¹	k (min⁻¹)	$0,0386 \pm 0,0082$	$0,0613 \pm 0,0108$	$0,0595 \pm 0,0047$	$0,0791 \pm 0,0135$

No que se refere à aplicação dos materiais sintetizados em reações fotocatalíticas, ao se variar as concentrações de fotocatalisador no fotoreator, observa-se, por meio da Tabela 2, que as constantes cinéticas para a concentração de $0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ foram as mais elevadas entre os três sistemas estudados, resultado também obtido por (10). Esse comportamento indica uma deficiência de fotocatalisador no sistema com $0,1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma possível saturação do meio quando se atinge a concentração de $0,3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Com relação às constantes cinéticas, observa-se que o fotocatalisador com 1,5% (p/p) apresentou os maiores valores para os sistemas irradiados com LED UV-A nas concentrações de 0,2 g·L⁻¹ e 0,3 g·L⁻¹. Além disso, nota-se uma progressão nos valores das constantes cinéticas no sistema com 0,2 g·L⁻¹ à medida que se aumenta a quantidade de LcGQD incorporado. Para todos os sistemas irradiados com LED UV-A, o fotocatalisador ZnO@LcGQD0.0 apresentou os menores valores de constante de velocidade, indicando que o material carbonáceo, quando inserido em uma heteroestrutura com óxido de zinco, apresenta sinergia em reações fotocatalíticas.

A melhora significativa observada para o fotocatalisador ZnO@LcGQD, além dos efeitos de diminuição de recombinação eletrônica e E_g , pode estar associada às interações entre os LcGQD e as moléculas orgânicas do corante. Tais interações são capazes de promover maior proximidade das moléculas de MB com a superfície catalítica e, consequentemente, aumentando a taxa de reação. Esse efeito pode estar relacionado a fenômenos de adsorção, já que a presença de grupos funcionais na estrutura dos LcGQD pode favorecer a interação com o corante através de forças eletrostáticas (20,21).

Adicionalmente, pelo fato de o material possuir como propriedade a alta mobilidade eletrônica, é facilitado o transporte de elétrons na heteroestrutura. Sendo assim, proporciona-se melhores condições para a redução da recombinação eletrônica e para a transferência de elétrons às espécies presentes no sistema reacional.

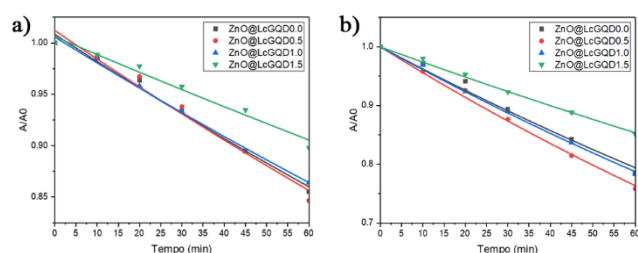


Figura 5. Curvas cinéticas ajustadas aos dados de absorvância das reações fotocatalíticas com concentrações de fotocatalisadores de 0,2 g·L⁻¹ e fonte de irradiação a) LED branco, b) *full spectrum*.

Tabela 3. Valores obtidos através do ajuste de pseudo-primeira ordem para cada fotocatalisador sintetizado para reação de degradação catalítica com LEDs branco e *full spectrum*.

Fonte		ZnO@Lc GQD0.0	ZnO@Lc GQD0.5	ZnO@Lc GQD1.0	ZnO@Lc GQD1.5
	k (min ⁻¹)	0,00384 ± 0,00013	0,0045 ± 0,0001	0,00399 ± 0,00006	0,00264 ± 0,00005
Full Spectrum	k (min ⁻¹)	0,00265 ± 0,00014	0,00279 ± 0,00022	0,00253 ± 0,00010	0,00176 ± 0,00014

Para os testes apresentados na Figura 5, observou-se que, quando submetidos à irradiação com luz *full spectrum* ou branca, a proporção de 0,5% (p/p) apresentou melhor desempenho nas reações. Como discutido por (22), verifica-se que a adição de cocatalisadores muitas vezes implica numa redução da área superficial do catalisador. Sendo assim, supõe-se que a ocupação de sítios ativos pelo LcGQD na heteroestrutura gerou perdas de eficiência que superaram os ganhos associados à redução do bandgap, melhor interação com o corante, menor recombinação eletrônica e melhor mobilidade eletrônica quando não utilizada uma fonte de luz suficientemente energética.

Para o sistema com concentração de 0,2 g·L⁻¹ e LED UV-A, observou-se que o fotocatalisador contendo 1,5% (p/p) de LcGQD apresentou um aumento significativo de desempenho, da ordem de 158% na constante de velocidade em relação ao ZnO@LcGQD0.0. Para os demais sistemas com diferentes fontes de luz, observou-se um aumento de 17% e 5% no desempenho com o fotocatalisador contendo 0,5% (p/p) de LcGQD, para os sistemas irradiados com LEDs *full spectrum* e branco, respectivamente. Esses resultados reforçam a necessidade de se investigar proporções mais adequadas de co-catalisador para fontes de luz distintas do LED UV-A, bem como buscar alternativas que favoreçam o aumento da área superficial dos fotocatalisadores.

Para todos os casos, não foram verificadas quedas significativas da absorvância relacionada ao tempo em escuro para estudo de adsorção.

Conclusões

Os pontos quânticos de grafeno derivados da lignina, sintetizados por meio de uma abordagem *bottom-up*, apresentaram propriedades satisfatórias para aplicação em fotocatalisadores, incentivando novas sínteses a partir de resíduos de biomassa. A heteroestrutura semicondutora com GQD demonstrou boa sinergia, revelando-se eficiente em reações fotocatalíticas em comparação com o fotocatalisador puro. Observou-se também que proporções de 1,5% (p/p), em concentração de 0,2 g/L, apresentaram excelente atividade fotocatalítica nos sistemas estudados, possibilitando investigações futuras com massas ainda maiores de GQD em concentrações entre 0,1 g/L e 0,3 g/L.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro concedido; ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica da Universidade Estadual de Maringá (LATI-UEM), pela realização das análises de difração de raios X (DRX); e ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pelas análises de espectroscopia fotoacústica e FTIR.

Referências

1. HSIEH, M. L. et al. Synthesis and characterization of high-performance ZnO/graphene quantum dot composites for photocatalytic degradation of metronidazole. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 131, p. 104180, 1 fev. **2022**.
2. ALI, H. M.; ARABPOUR ROGHABADI, F.; AHMADI, V. Solid-supported photocatalysts for wastewater treatment: Supports contribution in the photocatalysis process. *Solar Energy*, v. 255, p. 99–125, 1 maio **2023**.
3. MISHRA, J. et al. Role of linker molecules on morphology of tripodal ligands based functionalized ZnO nanoparticles and its effect on photocatalysis. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 148, p. 110333, 1 fev. **2023**.
4. VO, N. T. T. et al. A green synthesis approach of p-n CuO/ZnO junctions for multifunctional photocatalysis towards the degradation of methyl orange, phenol, and nitric oxide. *Environmental Technology & Innovation*, p. 103285, 18 jul. **2023**.
5. LIU, Q. et al. Green Preparation of High Yield Fluorescent Graphene Quantum Dots from Coal-Tar-Pitch by Mild Oxidation. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, v. 8, n. 10, 17 out. **2018**.
6. BAI, X. et al. Oxygen vacancy mediated charge transfer expediting over GQDs/TiO₂ for enhancing photocatalytic removal of Cr (VI) and RhB synchronously. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 891, p. 161872, 25 jan. **2022**.
7. SODEIFIAN, G.; BEHNOOD, R. Hydrothermal Synthesis of N-Doped GQD/CuO and N-Doped GQD/ZnO Nanophotocatalysts for MB Dye Removal Under Visible Light Irradiation: Evaluation of a New Procedure to Produce N-Doped GQD/ZnO. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 30, n. 4, p. 1266–1280, 1 abr. **2020**.
8. CHEN, W. et al. Study on a novel Si₃N₄-based composite with the incorporation of N-GQDs produced from nano-lignin. *Ceramics International*, v. 50, n. 11, p. 19534–19542, 1 jun. **2024**.
9. ZHU, L. et al. Lignin-based fluorescence-switchable graphene quantum dots for Fe³⁺ and ascorbic acid detection. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 194, p. 254–263, 1 jan. **2022**.
10. BUKMAN, L. et al. Kinetic spectrophotometric method for real-time monitoring of ultraviolet photoreactions: A mini-photoreactor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 211, p. 330–335, 15 mar. **2019**.
11. FOGAÇA, L. Z. et al. Nanocomposites of Nb₂O₅ and ZnO with reduced graphene oxide for heterogeneous photocatalysis of dyes. *Catalysis Communications*, v. 185, p. 106799, 1 dez. **2023**.
12. OMORI, L. et al. Photocatalytic degradation evaluation using ternary structures of titanium dioxide, silver and carbon quantum dots. *Journal of Science & Sustainable Engineering*, v. 2, n. 1, p. 6–6, 3 dez. **2024**.
13. KUMAR, S. et al. ZnO-graphene quantum dots heterojunctions for natural sunlight-driven photocatalytic environmental remediation. *Applied Surface Science*, v. 447, p. 802–815, 31 jul. **2018**.
14. TOMA, E. E. et al. ZnO/CQDs Nanocomposites for Visible Light Photodegradation of Organic Pollutants. *Catalysts* 2022, Vol. 12, Page 952, v. 12, n. 9, p. 952, 26 ago. **2022**.
15. 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, n. 24, p. 12272–12277, 22 nov. **2013**.
16. AZIZ, S. B. et al. Effect of carbon nano-dots (CNDs) on structural and optical properties of PMMA polymer composite. *Results in Physics*, v. 15, 1 dez. **2019**.
17. WERNKE, G. et al. Adsorption of cephalixin in aqueous media by graphene oxide: kinetics, isotherm, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, n. 5, p. 4725–4736, 1 fev. **2020**.
18. WANG, S. et al. Remarkable Improvement in Photocatalytic Performance for Tannery Wastewater Processing via SnS₂ Modified with N-Doped Carbon Quantum Dots: Synthesis, Characterization, and 4-Nitrophenol-Aided Cr(VI) Photoreduction. *Small*, v. 15, n. 29, 19 jul. **2019**.
19. ADAPA, P. K. et al. Quantitative Analysis of Lignocellulosic Components of Non-Treated and Steam Exploded Barley, Canola, Oat and Wheat Straw Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy Recommended Citation Quantitative Analysis of Lignocellulosic Components of Non-Treated and Steam Exploded Barley, Canola, Oat and Wheat Straw Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Agricultural Science and Technology B*, v. 1, p. 177–188, **2011**.
20. FRAGA, T. J. M. et al. FUNCTIONALIZED GRAPHENE-BASED MATERIALS AS INNOVATIVE ADSORBENTS OF ORGANIC POLLUTANTS: A CONCISE OVERVIEW. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 1–31, 15 jul. **2019**.
21. BALAKRISHNAN, T. et al. Recent Progress on Functionalized Graphene Quantum Dots and Their Nanocomposites for Enhanced Gas Sensing Applications. *Nanomaterials* 2024, Vol. 14, Page 11, v. 14, n. 1, p. 11, 19 dez. **2023**.
22. SHAFIQUE, M. et al. CQD/TiO₂ nanocomposite photocatalyst for efficient visible light-driven purification of wastewater containing methyl orange dye. *Materials Chemistry and Physics*, v. 278, p. 125583, 15 fev. **2022**.