

ECONOMIA CIRCULAR NA CATÁLISE: CQDs SUSTENTÁVEIS DE BAGAÇO DE MALTE COMO FOTOCATALISADORES

Pedro A. G. Reinert^{1*}, Mara H. N. O. Scaliante¹, Bruna G. de Souza¹, Maria A. S. D. de Barros¹, Thaisa F. Coslop¹

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil
*pedroreinert1005@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Milhões de toneladas de resíduos agroindustriais são descartadas anualmente, evidenciando o modelo linear “extrair-usar-descartar”. Nesse contexto, o presente trabalho propôs a conversão do bagaço de malte, principal resíduo das cervejarias, em pontos quânticos de carbono (CQDs), nanopartículas fluorescentes, por síntese assistida por micro-ondas em água. Isso resultou em uma suspensão de nanopartículas que exibiram não apenas superfície oxidada hidrofílica comprovada via FTIR-ATR, como também rendimento quântico relativo de 0,70. Para elucidar o potencial dos CQDs como fotocatalisadores, foram conduzidos testes de degradação de uma solução 3 mg/L de azul de metileno (AM) em reator batelada iluminado por lâmpada de xenônio 45 W. Nesses testes, a suspensão, mesmo diluída na razão 1:100, foi capaz de remover 76% do AM em 4 h, ao passo que a fotólise direta alcançou apenas 10%. Assim, conclui-se que a sinergia entre os CQDs e o processo fotoassistido levou a uma maior formação de radicais livres, comprovando a obtenção de catalisadores à base de carbono de baixo custo a partir do resíduo cervejeiro.

Palavras-chave: Biorrefinaria, Química Verde, Nanocatálise.

ABSTRACT– Millions of tons of agroindustrial residues are discarded annually, highlighting the linear “extract-use-discard” model. In this context, the present work aimed to convert brewer’s spent grain, the main by-product of breweries, into carbon quantum dots (CQDs), fluorescent nanoparticles, via microwave-assisted synthesis in water. This resulted in a nanoparticle suspension that exhibited not only a hydrophilic oxidized surface, as confirmed by FTIR-ATR, but also a relative quantum yield of 0.70. To elucidate the potential of CQDs as photocatalysts, degradation tests were conducted on a 3 mg/L methylene blue solution in a batch reactor illuminated by a 45 W xenon lamp. In these tests, the suspension, even when diluted at a 1:100 ratio, was able to remove 76% of the dye in 4 hours, whereas direct photolysis achieved only 10%. Thus, it is concluded that the synergy between CQDs and the photo-assisted process led to increased radical formation, demonstrating the feasibility of producing low-cost, carbon-based catalysts from brewery waste.

Keywords: Biorefinery, Green Chemistry, Nanocatalysis.

Introdução

O modelo econômico linear de “extrair–usar–descartar” intensifica a geração de resíduos agroindustriais: nas cervejarias, aproximadamente 85% desse total é constituído pelo bagaço de malte (BM) (1, 2). Então, reintegrar esse resíduo ao fluxo produtivo é prioridade da economia circular, a qual busca reduzir custos de disposição e impactos ambientais ao transformar subprodutos em insumos de valor (2). Nesse cenário, os pontos quânticos de carbono (CQDs) despontam como alternativa promissora: exibem fluorescência ajustável, elevada área superficial e estabilidade química (3), unindo a abundância de carbono renovável a uma rota sintética verde para fornecer nanomateriais aptos a atuar como catalisadores sob iluminação visível. Contudo, a literatura carece de estudos que conectem, de forma sistemática, a valorização desse resíduo a aplicações como essa. Dessa forma, o presente trabalho aborda essa lacuna ao sintetizar CQDs derivados de BM e avaliar o desempenho como fotocatalisador,

demonstrando a viabilidade de substituir óxidos metálicos por alternativas à base de carbono e de baixo custo. Assim, a proposta harmoniza economia circular e catálise sustentável, abrindo caminho para soluções ambientalmente eficientes.

Experimental

A síntese dos CQDs (M@CQD) consistiu em carbonização assistida por micro-ondas a 500 W por 10 min, utilizando 1 g de biomassa seca, previamente moída e dispersa em 10 mL de água, tal rota é reconhecido pela elevada eficiência energética na produção de nanomateriais (4). Após resfriamento, eles foram extraídos com cerca de 60 mL de etanol absoluto, centrifugados a 3500 rpm por 10 min e filtrados a vácuo em membrana de 0,22 µm. Por fim, a atividade fotocatalítica dos materiais na forma de uma suspensão de nanopartículas foi avaliada em reator batelada de 10 mL mantido a 25 °C sob agitação magnética pela diluição 1:100 em uma solução 3 mg/L de azul de metileno (AM), sendo a irradiação proveniente de uma lâmpada de

xenônio 45 W posicionada a 10 cm. Assim, alíquotas foram retiradas a cada 15 min e analisadas por espectroscopia UV-VIS no comprimento de onda característico do AM (665 nm), o que possibilitou acompanhar a evolução do processo de degradação. Inclusive, ensaios controle sem CQDs, sob as mesmas condições, permitiram estimar a fotólise direta.

Resultados e Discussão

Para mostrar que os CQDs obtidos reúnem química de superfície e eficiência fotônica adequadas à fotocatalise, combinaram-se FTIR-ATR e rendimento quântico (Φ).

Quanto ao primeiro, tem-se, Figura 1, que o BM apresentou banda larga em 3300 cm^{-1} (O–H/N–H) mais picos de C–H em $2927/2858\text{ cm}^{-1}$ e de C=O em 1740 cm^{-1} (1). Após a carbonização, a banda 3300 se torna mais expressiva, C=O some, e o pico 1030 cm^{-1} (C–O) cresce, indicando hidroxilação e oxidação, já C–H permanece, sugerindo cadeias alifáticas curtas ligadas ao núcleo do CQD (5), o que resulta em sítios de adsorção que facilitam transferência de carga.

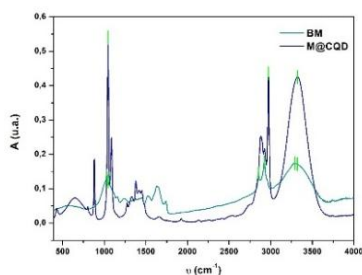


Figura 1. FTIR-ATR da biomassa e do CQD.

Em seguida, Φ foi obtido pela metodologia de (6), consistindo na principal característica dos CQDs, pois indica o quanto da radiação incidente é emitida pelo mecanismo de fluorescência. A Figura 2 reúne a comparação com o padrão de sulfato de quinina e a exposição dos materiais sob luz visível versus UV. Com isso, obteve-se $\Phi = 0,70$, quase cinco vezes o valor de 0,14 relatado por (7), sendo isso indicativo da eficiência da rota de síntese utilizada.

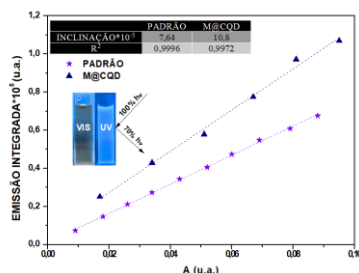


Figura 2. Determinação do rendimento quântico.

A partir do potencial promissor do material quanto à funcionalização e a emissão de radiação, seguiu-se para os testes catalíticos, cujas curvas cinéticas, Figura 3, ilustraram

que a fotólise direta, ou seja, atuação apenas da lâmpada, removeu cerca de 10% de AM em 4 h, enquanto que M@CQD, mesmo em diluição 1:100, foi capaz de degradar 76%. Assim, tem-se que o CQD age como uma espécie de “nanoantena”: absorve mais fótons, prolonga a vida dos pares e^-/h^+ e, com os grupos funcionais presentes, contribui para uma maior formação de radicais livres que oxidam o AM.

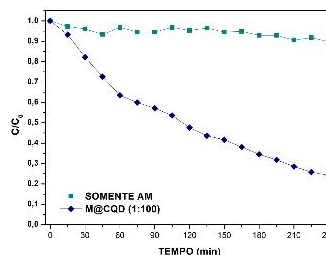


Figura 3. Curvas cinéticas.

Conclusões

Os CQDs de bagaço de malte mostraram-se fotocatalisadores promissores: a superfície oxidada e hidrofílica identificada por FTIR-ATR, aliada ao elevado rendimento quântico ($\Phi = 0,70$), ampliou em sete vezes a degradação do azul de metileno. Assim, conclui-se que o resíduo cervejeiro foi convertido em uma alternativa à base de carbono eficaz, barata e ambientalmente alinhada à catálise sustentável.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CNPq-FA-UEM pelo apoio recebido na condição de bolsista e aos laboratórios de Sistemas e Processos Químicos (LSPQ) e de Desenvolvimento de Processos Sustentáveis (LDPS), vinculados ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Referências

1. S. Silbir; Y. Goksungur. *Foods*. **2019**, 8, 161.
2. A. Singh; R. Dikshit; N. Singh. *Green Technologies for Industrial Waste Remediation*, Springer. **2023**.
3. Y. Liu; S. Roy; S. Sarkar; J. Xu; Y. Zhao; J. Zhang. *Carbon Energy*. **2021**, 3, 795 – 826.
4. M. Romero; F. Alves; M. Stringasci; H. Buzzá; H. Ciol; N. Inada; V. Bagnato. *Front Microbiol.* **2021**, 12, 662149.
5. S. Cailotto; D. Massari; M. Gigli; C. Campalani; M. Bonini; S. You; A. Vomiero; M. Selva; A. Perosa; C. Crestini. *ACS Omega*. **2022**, 7, 4052–4061.
6. A. Brouwer. *Pure and Applied Chemistry*. **2011**, 83, 2213 – 2228.
7. A. Nkeumaleu; D. Benetti; I. Haddadou; M. Di Mare; C. Ouellet-Plamondon; F. Rosei. *RSC Advances*. **2022**, 12, 11621 – 11627.