



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO



UFMT

OBTENÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO DE LODOS

ALUNO DO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA:

Bruno Leonel Rossi

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Adriano Buzutti de Siqueira

1. Caracterização do Problema

Atualmente, o tratamento dos lodos é tão complexo quanto o tratamento do esgoto líquido, chegando a representar, em algumas estações de tratamento de esgoto, mais de 50% do custo total de tratamento. Os lodos devem ser submetidos às etapas de adensamento, estabilização, condicionamento e desaguamento para disposição final. O lodo tratado apresentando características químicas e biológicas de modo a permitir o seu manuseio seguro na agricultura é denominado biossólido. [1]

As principais formas de disposição final dadas aos lodos são a incineração, disposição em aterro sanitários e a disposição em solos agrícolas. Outras alternativas menos usuais, como reuso industrial para produção de agregados leves e incorporação em materiais cerâmicos, disposição oceânica, recuperação de áreas degradadas e conversão em óleo combustível, têm sido adotadas para aproveitamento e/ou destino dos lodos de esgoto.

No Brasil as principais formas de destinação final dos lodos adotados pelas empresas que operam ETEs são apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1. Destinação final dado aos lodos de esgoto no Brasil. Fonte: [3]

Destino final	Quantidade informada (t/ano)	Quantidade informada (%)	Quantidade estimada (t/ano)	Quantidade estimada (%)
Aterro Sanitário	138.418,35	44,8	75.844,25	50,0
Agricultura	17.332,50	5,6	22.973,25	15,1
Indefinido	152.882,40	49,5	52.907,00	34,9

Estima-se que os valores referentes ao lodo descartado em aterros, na realidade, sejam bem superiores aos valores apresentados na tabela acima, pois presume-se que grande parte do lodo que teve seu destino final classificado como indefinido, seja encaminhado para aterros municipais [3].

A crescente implantação de sistemas de coleta e tratamento coletivo de esgoto, devido aos investimentos em saneamento, ocasiona o aumento na produção de lodos que passam a se concentrar nas estações de tratamento de esgotos (ETEs). Para se ter uma ideia da quantidade de lodo produzido atualmente, tomemos como base que somente 50,3% das residências brasileiras são atendidas com sistema de esgotamento sanitário público e a

população total neste mesmo período foi computada em 204.450.649 habitantes, logo, 102.838.676 habitantes são atendidos por esses serviços. Adotando uma taxa média de geração de lodo de esgoto 30 g/habitante.dia, estima-se que são geradas cerca de 3.085 toneladas/dia de lodo nas ETEs operantes do país. [2]

A inexistência de tratamento adequado desses resíduos pode comprometer os benefícios ambientais conferido pelo tratamento dos esgotos. As opções mais frequentes para o destino final do lodo de esgoto tem sido, de forma geral, quando existente, a sua disposição em aterros sanitários, o uso agrícola e a incineração. Comumente são encontrados lançamento de caminhões limpa-fossas com lodos em lixões e mananciais superficiais, principalmente em cidades de pequeno porte onde não há fiscalização dos órgãos ambientais. [3]

Apesar da composição do lodo ser variável, conforme as características do efluente tratado, a fração sólida dos lodos de esgoto tem em sua composição uma parcela significativa de material orgânico carbonáceo (biomassa ativa). Neste sentido o presente trabalho busca uma alternativa de reciclagem para os lodos de esgoto doméstico, sendo proposto o seu processamento para a obtenção de Pontos Quânticos de Carbono (PQCs).

Os PQCs são nanomaterias descobertos acidentalmente em 2004, e chamaram a atenção dos pesquisadores devido a sua característica fotoluminescente, fotoestabilidade, biocompatibilidade, hidrofobicidade, emissão fluorescente, baixo custo de síntese e pode ser obtida uma diversidade de materiais orgânicos com baixa toxicidade [4]–[8]. Os PQCs apresentam-se como potenciais substituintes aos tradicionais Pontos Quânticos (PQs) que contém metais tóxicos.

As aplicações dos PQCs podem ser promissoras em biossensores, liberação controlada de fármacos, análises químicas, imagens celulares, terapia de câncer, fotocatalise, transferência de genes, dispositivos optoeletrônicos e células solares [9] [4] [8] [10].

2. Objetivos

2.1. OBJETIVO GERAL

Obtenção de Pontos Quânticos de Carbono a partir de lodos de esgoto domésticos digeridos em um reator upflow anaerobic sludge blanket (UASB).

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

- Elaborar rota de síntese dos Pontos Quânticos de Carbono, utilizando o lodo de esgoto doméstico;
- Caracterizar o lodo de esgoto doméstico e o PQCs obtidos usando as técnicas termoanalíticas Termogravimetria-análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Avaliar o teor de íons metálicos no lodo doméstico usando a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).
- Caracterizar os PQCs obtidos usando as técnicas espectroscópicas de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR).
- Caracterizar os PQCs obtidos usando microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a fotoluminescência dos PQCs obtidos por espectrômetro de fluorescência e determinação do rendimento quântico;
- Avaliar o rendimento quântico com a dopagem de lantanídeos

3. Metodologia

Preparação dos PQC's

Serão coletadas amostras de lodo doméstico digeridos em um reator upflow anaerobic sludge blanket (UASB), a ser determinado em momento apropriado.

A preparação dos PQC's será realizada pelo método hidrotermal. O lodo doméstico será colocado em autoclave, em diferentes temperaturas e tempo, sendo estes avaliados durante a preparação dos PQC's. O material em suspensão será devidamente centrifugado, e posteriormente levado para as respectivas análises.

Os PQC's a serem obtidos serão dopados com lantanídeos (Ln), e posteriormente caracterizados e comparados com os PQC's sem Ln.

Caracterização do lodo doméstico

A presença de grupos funcionais na superfície dos PQC's pode ser investigada empregando, principalmente a espectroscopia infravermelha com transformada de fourier (FTIR).

Os espectros de absorção na região do infravermelho serão obtidos com emprego do Espectrofotômetro com Transformada de Fourier da marca Nicolet, modelo iS10, com resolução 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4.000 - 600\text{ cm}^{-1}$, utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR).

O lodo também será caracterizado por análise térmica, sendo determinado o teor de cinzas e a presença de material inorgânico. As curvas TG-DTA serão obtidas no equipamento DTG-60H Simultaneous DTA-TG APPARATUS. O sistema será calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas serão obtidas em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($70\ \mu\text{L}$), com massa de amostra de aproximadamente 7 mg, razão de aquecimento de 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar seco e N_2 , com vazão de 100 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de $30\text{-}1200^\circ\text{C}$.

A presença de íons metálicos no lodo doméstico será avaliado por usando a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). O equipamento, Espectrômetro de Absorção Atômica do modelo iCAP7400 marca Duo Thermo Scientific, a ser

utilizado possui uma Potência RF 1350 W, Plasma 12L min⁻¹; Auxiliar 0,5 L min⁻¹, vazão de Ar nebulizador 0,5 L min⁻¹, Tempo de exposição: 15 s. O detector será operado em modo axial e radial para a análise qualitativa de metais nos sistemas aquosos.

Caracterização dos PQC's

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) possui uma alta resolução de 0,1 a 0,2 nm, logo a superfície dos PQC's pode ser ampliada dezena de vezes, sendo possível observar a morfologia dessas nanopartículas. A análise da morfologia e microestruturas podem também ser analisadas por microscópio eletrônico de varredura, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e microscopia de força atômica (AFM).

Os espectros de absorção de ultravioleta-visível (UV-Vis) podem ser obtidos por meio de um espectrofotômetro de fluorescência utilizando diferentes energias de excitação [11] [12] [13] [14].

Os espectros de emissão e excitação dos PQC's serão realizados em espectrofluorímetro ISS PC1 Photon Jobin Yvon com lâmpada de Xe de 500W, variando-se os comprimentos de onda de excitação e emissão

4. Detalhamento das atividades a serem desenvolvidas

Atividade	Semestre					
	1	2	3	4	5	6
Amostragem	X	X	X	X		
Análise Térmica	X	X				
Análise Espectroscópica	X	X	X	X	X	
Análise Espectrofluorimétrica	X	X	X	X	X	
Desenvolvimento de metodologia para melhorar rendimento quântico dos PQC's com Ln			X	X	X	
Confecção de Relatório					X	X
Atualização bibliográfica	X	X	X	X	X	X

5. Resultados esperados

O presente trabalho espera desenvolver PQC's, utilizando como material precursor de carbono o lodo de esgoto proveniente de um reator UASB, por uma rota de fácil obtenção utilizando o processo hidrotermal em autoclave. Os possíveis PQC's serão caracterizados com os métodos descritos no Item 4 e então determinado o rendimento quântico para avaliação da viabilidade de produção comparado ao rendimento de outros PQC's obtidos por processos semelhantes (hidrotermais).

É importante levar em consideração que os PQC's provenientes dos esgotos podem ter uma fraca fotoluminescência devido ao mecanismo de extinção da fotoluminescência relatada por [8] visto que os lodos contém concentrações variáveis de metais.

A perspectiva é que o trabalho aponte uma nova aplicação para os lodos de esgoto, que vem se tornando um problema em regiões onde é inviável o uso agrícola, a disposição em aterros sanitários é dispendiosa, e não há usinas de incineração para receber esses resíduos.

6. Referências Bibliográficas

- [1] M. T. Tsutiya, J. B. Comparini, P. A. Sobrinho, I. Hespanhol, P. de C. T. de Carvalho, A. J. Melfi, W. J. de Melo, and M. O. Marques, Eds., *Biossólidos na agricultura*. SABESP, 2001.
- [2] M. das C. Brasil, “Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS,” *Diagnostico dos Serviços Água e Esgotos-2015*, p. 212, 2017.
- [3] M. F. de S. Machado, “A situação brasileira dos biossólidos,” Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [4] F. Yuan, S. Li, Z. Fan, X. Meng, L. Fan, and S. Yang, “Shining carbon dots: Synthesis and biomedical and optoelectronic applications,” *Nano Today*, vol. 11, no. 5, pp. 565–586, 2016.
- [5] S. N. Baker and G. A. Baker, “Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 38, pp. 6726–6744, 2010.
- [6] Z. Yang, Z. Li, M. Xu, M. Xu, Y. Ma, J. Zhang, Y. Su, Y. Su, F. Gao, H. Wei, and L. Zhang, “Controllable Synthesis of Fluorescent Carbon Dots and Their Detection Application as Nanoprobes,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 247–259, 2013.
- [7] J. Zhang and S. H. Yu, “Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging,” *Mater. Today*, vol. 19, no. 7, pp. 382–393, 2016.
- [8] Y. Guo, L. Zhang, S. Zhang, Y. Yang, X. Chen, and M. Zhang, “Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 63, pp. 61–71, 2015.
- [9] M. Tuerhong, Y. XU, and X.-B. YIN, “Review on Carbon Dots and Their Applications,” *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 1, pp. 139–150, 2017.
- [10] Y. Wang and A. Hu, “Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 34, p. 6921, 2014.
- [11] T. T. Meiling, P. J. Cywiński, and I. Bald, “White carbon: Fluorescent carbon nanoparticles with tunable quantum yield in a reproducible green synthesis,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 28557, 2016.
- [12] S. Liu, J. Tian, L. Wang, Y. Zhang, X. Qin, Y. Luo, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, and X. Sun, “Hydrothermal treatment of grass: A low-cost, green route to nitrogen-doped, carbon-rich, photoluminescent polymer nanodots as an effective fluorescent sensing platform for label-free detection of Cu(II) ions,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 15, pp. 2037–2041, 2012.
- [13] S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti, and S. Mohapatra, “Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents,” *Chem. Commun.*, vol. 48, p. 8835, 2012.
- [14] K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Lu, A. Wu, C. Cai, and H. Lin, “Red, green, and blue luminescence by carbon dots: Full-color emission tuning and multicolor cellular imaging,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 18, pp. 5360–5363, Apr. 2015.