



Tese de Doutorado

Construção de um protótipo microfluídico e escalonamento de processos para a síntese em fluxo de nanomateriais carbonáceos utilizando reator tubular tipo PFR para aplicação na agricultura como nanofertilizante e/ou nanobioestimulante.

Rogério Gomes Faria

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Coorientador: Prof. Dr. Fabricio Machado Silva

Brasília-DF
2021



Rogério Gomes Faria

Construção de um protótipo microfluídico e escalonamento de processos para a síntese em fluxo de nanomateriais carbonáceos usando reator tubular tipo PFR para aplicação na agricultura como nanofertilizante e/ou nanobioestimulante.

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte integrante dos requisitos para obtenção de Título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Coorientador: Prof. Dr. Fabricio Machado Silva

Brasília-DF, 2021

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

Dedico a DEUS por todas as coisas boas e as oportunidades que a mim permitiu.
Dedico à minha família, especialmente meu filho Miguel, minha filha Luísa Gabriela a caminho, minha esposa Isabella, meus pais Garcindo e Diva, minha irmã Telma, meus sobrinhos João Guilherme e Gustavo e todos os familiares que me apoiaram e compreenderam minhas ausências e estresses, além de toda força e motivação que me deram nos momentos de fraqueza.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao chefe e amigo professor Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues que aceitou me orientar e acreditou no meu trabalho, possibilitando desenvolver não só o meu doutorado, mas também construímos uma amizade e uma empresa para o agronegócio, pautada no trabalho desenvolvido. Também não poderia deixar de citar os professores Dr. Fabricio Machado e Dr. Brenno Amaro pela colaboração no aperfeiçoamento do trabalho. Não seria possível a realização deste trabalho sem o apoio dos colegas do Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA) da UnB, dentre eles a professora Dra Ingrid Weber e aos amigos Carime, Carol, Ídio, Gabriel, Marcela, Luana, Atailson, Samuel, Saulo, Philipe, Guilherme, Átila, Mariana, André, Filipe e tantos outros.

Também não posso deixar de agradecer aos professores, amigos e colaboradores que estiveram comigo nessa jornada; aos professores do Instituto de Química e aos integrantes da Central Analítica, que permitiram que fossem realizadas as análises dos materiais produzidos. Também ressalto a importância do grupo da Agronomia, que acreditou e testou os nossos produtos, dentre eles os professores Jader Busato, Danilo Pinho e Anderson Souza. E por fim, a todos da Embrapa que ajudaram a consolidar este trabalho, em especial o Dr. Juscimar Silva, Dr. Rossano Gambetta e Dra Leticia Julgiman. Os amigos e professores da CIMA-Fup-UnB que me mostraram o imenso universo da nanotecnologia também foram fundamentais nessa caminhada.

Aos membros da empresa KrillTech Nanotecnologia Agro, agradeço particularmente aos que estão se dedicando para construímos uma empresa próspera no ramo de nanomateriais para o setor agroindustrial.

Agradeço também ao Instituto Federal de Brasília – IFB/Planaltina, de onde sou servidor, em especial pelo apoio e compreensão do Diretor Prof. Connetti, Prof. Vinícius, Profa. Heloisa, Prof. Agrinaldo Jr., Prof. Raphael Cessa e os técnicos Daniel, Gustavo e Ivanete.

Por fim, agradeço ao CNPq, à FAP-DF, ao FINEP e à CAPES pelo apoio financeiro, seja por meio da bolsa de pesquisa, seja por recursos que foram aplicados em materiais e equipamentos utilizados nestes anos de pesquisa e que permitiram a realização deste sonho.

RESUMO

O presente trabalho pautou-se na síntese de nanopartículas carbonáceas, com propriedades específicas e capacidade para atuar como nanofertilizante e/ou nanobioestimulante, e na construção de um equipamento protótipo para a sua produção em fluxo contínuo, viabilizando a aplicação na produção agrícola em escala comercial. A nanopartícula produzida utilizando esse equipamento apresentou composição adequada e reprodutível, com distribuição de tamanho homogêneo em escala nanométrica, atóxica, com propriedades estimulantes e fertilizantes para ser aplicada no setor agroindustrial e contribuir para a intensificação agrícola e aliviar a pressão causada pela produção de alimentos para atender a crescente população e principalmente em quantidade elevada. Para tanto, construiu-se um protótipo de equipamento microfluídico semi-industrial utilizando um reator tubular para a síntese em fluxo contínuo, composto por um reator tubular acoplado a um vaso expensor, que proporcionaram condições adequadas para uma conversão elevada dos reagentes nos produtos desenvolvidos, apresentou uma taxa média de conversão superior à 70%, que é considerada satisfatória para nanomateriais. Uma bomba dosadora foi utilizada para injetar os reagentes na tubulação do reator, garantindo um fluxo pulsado dos reagentes em seu interior, e um trocador de calor conectado à saída do vaso expensor possibilitando condensar os vapores formados. Para formar os nanocompostos, aplicou-se aquecimento sobre o sistema por meio de uma estufa, que manteve a temperatura constante em toda extensão das tubulações e vaso fornecendo a energia de ativação necessária. Com esse protótipo e com a otimização do processo permitiu-se produzir e escalonar nanomateriais carbonáceos em um nível de produção de dezenas de gramas por hora, quantidade muito superior à obtida comparada à produzida por reator hidrotermal de batelada, possibilitando assim uma produção em escala industrial e vencendo as barreiras do escalonamento do processo produtivo de obtenção de nanomateriais. O conhecimento sobre nanomateriais as etapas de formação e os ajustes realizados na engenharia de processos como temperatura, vazão, proporção de entrada dos reagentes, dentre outros, permitiram maior homogeneidade dos produtos, aumentando a quantidade de materiais sintetizados, garantindo a qualidade desejada, com uma produção em fluxo ideal para a indústria. Para verificar o potencial da nanopartícula como nanofertilizante e/ou nanobioestimulante foram feitos testes agrônômicos em cultivares nos laboratórios e campos experimentais da Universidade de Brasília, da Embrapa, da Universidade Federal do Rio de Janeiro e nos campos abertos do Grupo Phytus e de produtores parceiros. Os ensaios confirmaram as propriedades benéficas da nanopartícula quando aplicadas na agricultura, desenvolvendo e fortalecendo as culturas desde a germinação até a produção de grãos, frutos e tubérculos. Os trabalhos culminaram na criação de três patentes e de uma empresa produtora.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Nanofertilizante. Escoamento microfluídico. Escalonamento de processos. Protótipo reator tubular PFR.

ABSTRACT

The present work was based on the synthesis of carbonaceous nanoparticles, with specific properties and capacity to perform as a nanofertilizer and/or nanobiostimulant, and on the construction of a prototype equipment for its production in continuous flow, enabling its application in agricultural production. The developed nanoparticles had an adequate and reproducible composition, with homogeneous size distribution on a nanometric scale, non-toxic with stimulant and fertilizer properties to be applied in the agro-industrial sector and contribute to agricultural intensification and alleviate the pressure caused by food production to meet the needs of growing population. For this purpose, a prototype of semi-industrial microfluidic equipment was built using a tubular reactor (PFR) for continuous flow synthesis, composed of a tubular reactor coupled to an expansion vessel, which provided conditions for a high conversion rate (above 70%) of the reagents into the developed products. A small dosing pump was used to inject the reagents into the reactor piping, ensuring a pulsed flow of reagents inside it, and a heat exchanger connected to the expansion vessel outlet enabled the vapors to condense. To build the nanocompounds, heating was applied to the system through a forced ventilation oven, which maintained a constant temperature throughout the pipes and vessel, providing the necessary activation energy. The prototype and the process optimization allowed the production and scheduling of carbonaceous nanomaterials at a production level of tens of grams per hour, a greater quantity than that obtained by hydrothermal batch reactor, enabling production on an industrial scale, overcoming the barriers to the scaling up of nanomaterials production process. The knowledge about nanomaterials, the building steps and adjustments made in the process engineering such as temperature, flow and input ratio of reagents, allowed greater homogeneity of the products, increasing quantity of synthesized materials, ensuring the desired quality, with an ideal production flow for industry. To verify the potential of the nanoparticle as a nanofertilizer and/or nanobiostimulant, agronomic tests were carried out on cultivars in the laboratories and experimental fields of University of Brasília - UnB, fields and greenhouse of Embrapa, laboratories and experimental fields of Federal University of Rio de Janeiro - UFRJ, fields of Phytus Institute and also with some partner producers. The tests confirmed the beneficial properties of the nanoparticle when applied in agriculture, developing and strengthening cultures from germination to the production of grains, fruits, leaves and tubers. The work culminated in the creation of three patents resulting from the combinations of the nanoparticle and a company that produces nanomaterials for the agricultural sector.

Keywords: Nanotechnology. Nanofertilizer and nanobiofertilizer. Microfluid flow. Scheduling of processes. PFR tubular reactor prototype.

SUMÁRIO

1	Introdução	11
1.1	Revisão Bibliográfica	21
1.1.1	Carbon-dots / C-dots	21
1.1.2	Mecanismo fotoluminescente dos C-dots	23
1.1.3	Atuação benéfica dos C-dots aplicados nas culturas vegetais.....	24
1.1.4	Métodologias de síntese dos C-dots.....	27
1.1.5	Equipamentos de conversão: reator tubular PFR: (microrreator fluidodinâmico)	28
1.1.6	Cinética da reação para os C-dots.....	34
2	Objetivos.....	36
2.1	Objetivo Geral.....	36
2.2	Objetivo Específico	36
3	Material e métodos	37
3.1	Material.....	37
3.1.1	Reagentes	37
3.1.2	Equipamentos	37
3.2	Metodologia	38
3.2.1	Equipamentos e processo de produção	38
3.2.2	Simulação do processo.....	40
3.2.3	Construção do protótipo.....	40
3.2.4	Equipamentos utilizados na caracterização dos nanomateriais	43
3.2.5	Cinética da reação.....	49
3.2.6	Cálculo da conversão dos produtos	50
3.2.7	Aplicações agronômicas.....	50
4	Resultados e Discussão.....	61
4.1	Construção do Protótipo de equipamento para produção em fluxo contínuo e escalonamento de processo	61
4.2	Química de superfície: complexação da estrutura dos C-dots.....	75
4.3	Cinética química da reação	77
4.4	Mecanismo fotoluminescente dos C-dots.....	82
4.5	Caracterizações físico-químicas realizada sob o nanomaterial.....	83
4.5.1	Distribuição de tamanho	84
4.5.2	Densidade	88
4.5.3	Difração de raios X.....	88
4.5.4	Espectroscopia Raman	90
4.5.5	Análise elementar e carbono orgânico total (TOC) e laudo externo	91
4.5.6	Termogravimetria	93
4.5.7	Análise de espectro do infravermelho (FTIR).....	94

4.5.8	Análise de espectros do ultravioleta visível	96
4.5.9	Análise de espectros de fluorescência.....	98
4.5.10	Análise do efeito complexante	99
4.5.11	Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico	102
4.5.12	. Rendimento quântico (QY)	105
4.5.13	. Análise da composição da superfície XPS	108
4.5.14	Influência da fotodegradação relacionada com a variação no pH.....	111
4.6	Resultados Agronômicos	115
4.6.1	Resultados em laboratórios e casas de vegetação.....	115
4.6.2	Germinação de sementes de cacau e avaliação do fortalecimento porta-enxerto	121
4.6.3	Cultivo de microalgas para produção de biomassa.....	125
4.6.4	Ensaio com hortifruti realizados na Embrapa Hortaliças.....	126
4.6.5	Eucalipto	130
4.6.6	Ensaio realizado em Fungos (Shimeji)	133
4.7	Experimentos agrícolas realizados em campo aberto (Validação).....	134
4.8	Ensaio de <i>Drug delivery</i> para controle fúngico	142
4.9	Resultados do empreendedorismo.....	143
5	Conclusão	147
6	Perspectivas	153
7	Referências.....	155
8	Anexos	161

Lista de Figuras

FIGURA 1. ÍNDICE GLOBAL DA FOME. FIGURA ADAPTADA DE VON GREBMER ET AL. ³	11
FIGURA 2. OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL QUE EM GRANDE PARTE SÃO TENTATIVAS DE ATINGIR COM O USO DA NANOTECNOLOGIA. JUNTO DESTACA O EFEITO COMBINADO QUE IMPLICARÁ O AUMENTO DA POPULAÇÃO ATÉ 2050. FIGURA ADAPTADA DE HOFMANN ET AL. ⁶	12
FIGURA 3. PEGADA ECOLÓGICA – A DEMANDA DE RECURSOS NATURAIS QUE A POPULAÇÃO NECESSITA PARA SUAS DEMANDAS, QUE DESDE 1970 JÁ SUPERARAM O POTENCIAL DE RECOMPOSIÇÃO DO PLANETA. FIGURA ADAPTADA DA REFERÊNCIA WWF ⁹ E UGREEN.	14
FIGURA 4. MAPA CONCEITUAL DA UTILIZAÇÃO DA NANOTECNOLOGIA NA AGRICULTURA E NA CIÊNCIA DE ALIMENTOS COM ÊNFASE NAS POSSIBILIDADES DE APLICAÇÃO NA AGRICULTURA (FOLIAR OU RADICULAR) DEVIDO AO ALTO FLUXO NAS CÉLULAS DEVIDO SUA PERMEABILIDADE ELEVADA. FIGURA ADAPTADA DE SHANG ET AL. ²¹	18
FIGURA 5. IMPACTOS DA REDUÇÃO NO TAMANHO DOS FERTILIZANTES APLICADOS E O DESENVOLVIMENTO OBTIDO. A) UTILIZAÇÃO NANO HIDROXIAPATITA PARA O DESENVOLVIMENTO PRECOCE DAS PLANTAS DE SOJA; B) UTILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE NANO ÓXIDO DE ZINCO INTENSIFICANDO O APROVEITAMENTO DE FÓSFORO E O DESENVOLVENDO DAS PLANTAS DE FEIJÃO. FIGURA ADAPTADA DE RALIYA ET AL. ²⁶	19
FIGURA 6. PROCESSO DE BIOMAGNIFICAÇÃO NA CADEIA ALIMENTAR CAUSADO POR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PERSISTENTES. FIGURA ADAPTADA DE GE ET AL. ²⁵	20
FIGURA 7. ALÓTROPOS DO CARBONO EM SUAS VÁRIAS POSSIBILIDADES DE DIMENSÕES (ESQUERDA). IMAGEM ADAPTADA DE GEORGAKILAS ET AL. ⁴² . REPRESENTAÇÃO DOS GRUPOS POLI-AROMÁTICOS DO NÚCLEO E OS GRUPOS OXIGENADOS DA SUPERFÍCIE (DIREITA). IMAGEM ADAPTADA DE LIM ET AL. ³⁸	22
FIGURA 8. (A ESQUERDA) ILUSTA A DISTÂNCIA ENTRE AS BANDAS DE VALÊNCIA E CONDUÇÃO CRESCEM COM A REDUÇÃO DAS DIMENSÕES DA PARTÍCULA, (A DIREITA) MOSTRA OS COMPRIMENTOS DE ONDA EMITIDOS QUANDO INCREMENTADO O DIÂMETRO DA PARTÍCULA ⁴⁹ ..	24
FIGURA 9 – (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA A CLOROFILA A E B REGIÃO ATIVA NA EMISSÃO DOS C-DOTS PERMITINDO A SENSIBILIZAÇÃO ⁵¹ . (B) DETALHE DE NANOPARTÍCULAS DE C-DOT APLICADA NAS FOLHAS E CONVERTENDO RADIAÇÃO LUMINOSA NOCIVA E DISPONIBILIZANDO ENERGIA LUMINOSA UTIL PARA AS ETAPA DA FOTOSÍNTESE, IMAGEM ADAPTADA REFERÊNCIA XU ET AL. ⁵²	25
FIGURA 10. (A) EMISSÃO DA NANOPARTÍCULA CENTRADAS NO AZUL REGIÃO DE 430 NM QUANDO EM SOLUÇÃO; (B) INFLUÊNCIA DE LUZ COM EMISSÃO NO AZUL PARA A ABERTURA ESTOMÁTICA; (C) POTENCIALIZAÇÃO NA ABERTURA PELA APLICAÇÃO DE LUZ AZUL. ⁵³	26
FIGURA 11. PROPOSTA DO TRANSPORTE E DA ABSORÇÃO DA NANOPARTÍCULA C-DOTS-N PELAS PLANTAS. FIGURA ADAPTADA DE HONG ET AL. ⁵⁴	27
FIGURA 12. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO	27
FIGURA 13. O CAMINHAR DA REVOLUÇÃO INDUSTRIAL ATÉ A INDÚSTRIA 4.0. FIGURA ADAPTADA DE BILLO ET AL. ⁵³	29
FIGURA 14. GOTAS FORMADAS EM ESCOAMENTO MULTIFÁSICO, MOVENDO-SE ATRAVÉS DE CANAIS (A) RETOS, (B) CURVOS, (C) PROCESSO REACIONAL OCORRENDO A FORMANÇÃO DAS GOTAS (D) VÓRTECES SECUNDÁRIOS DE DEAN. FIGURA ADAPTADA ROBERT ET. AL. ⁶⁴ E KURT ET AL. ⁶⁷	31
FIGURA 15. ESQUEMA DE UM REATOR DO TIPO PFR SEM VARIAÇÃO RADIAL DE VELOCIDADE, CONCENTRAÇÃO, TEMPERATURA OU TAXA DE REAÇÃO	32
FIGURA 16. A) REAGENTES JÁ PESADOS; B) REAGENTES LOGO APÓS SER ADICIONADA ÁGUA DESTILADA; C) REAGENTES APÓS 5 MINUTOS DE BANHO ULTRASSÔNICO; D) DISPOSIÇÃO DOS REAGENTES PARA A REAÇÃO; E) DETALHE DAS VÁLVULAS (V-01 E V-02) E DO MISTURADOR JY-01	39
FIGURA 17- FLUXOGRAMA DO PROTÓTIPO.	40
FIGURA 18 - APLICAÇÕES DE DIFETENTES MATERIAIS PARA CONFECCÃO DE TUBULAÇÕES BASEADAS NOS REAGENTES USADOS. LEGENDA DA TABELA: A) ÓTIMO B) BOM C) REGULAR D) NÃO RECOMENDADO E) DADOS INSUFICIENTES ⁷⁰ . [ADAPTADA]	41
FIGURA 19. A) TIPOS DE FLUXO ⁶⁸ ; B) SAÍDA DA BOMBA ANTES DE ENTRAR NO REATOR PERFIL LAMINAR-EMPISTONADO; C) SAÍDA DO REATOR COM FLUXO EMPISTONADO CAUSADO PELA FORMAÇÃO DAS FASES LÍQUIDO-VAPOR (ETAPA SEM O VASO EXPANSOR, QUE FOI ADICIONADO POSTERIORMENTE); D) DETALHE DA FORMAÇÃO DE FASES LÍQUIDO-VAPOR.	62
FIGURA 20. PROCESSO DE FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS ATRAVÉS DE SOLUÇÕES CONCENTRADAS (PARENTAIS) ⁴⁰ . FIGURA ADAPTADA SOUZA FILHO ET. AL. ⁴⁰ , PALONCÝOVÁ ET. AL. ⁸⁸ E MARGRAF ET. AL. ⁸⁹	65
FIGURA 21. (A) REATORES HIDROTERMAIS (23 mL E 120 mL), (B) PAINEL DE PRESSÃO UTILIZADA COM REATOR (CSTR) COM AQUECIMENTO E AGITAÇÃO POR CHAPA AQUECEDORA E BARRA MAGNÉTICA, (C) TUBULUÇÃO DE TEFLON UTILIZADA COMO REATOR PFR IMPULSIONADO POR BOMBA PERISTÁLTICA, (D) ASSOCIAÇÃO DO REATOR TUBULAR PFR COM VASO EXPANSOR PARA ACRÉSCIMO NO TEMPO DE RESIDÊNCIA DO PRODUTO	67
FIGURA 22. FLUXOGRAMA DO PROCESSO CONSTRUÍDO USANDO SOFTWARE LIVRE COCO®, ALGUNS EQUIPAMENTOS FORAM AJUSTADOS. ..	70
FIGURA 23. DETALHA DAS JUNÇÕES DAS TUBULAÇÕES QUE LEVAM OS ELEMENTOS ATÉ A ENTRADA DO REATOR.	71
FIGURA 24. IMAGEM DO REATOR PFR DISPOSTO EM SÉRIE COM O VASO EXPANSOR INSERIDOS DENTRO DA ESTUFA.	71
FIGURA 25. A) DESTACA A DIFERENÇA DE NÍVEL ENTRE A DESCARGA DO REATOR E A SUCCÃO DO PRODUTO FINAL E A CURVATURA APLICADA NA TUBULAÇÃO DE DESCARGA; B) ILUSTRA O PRODUTO FINAL FORMADO COM ALTERAÇÃO DE COR; C) DETALHE DA DIFERENÇA DE DENSIDADE DO PRODUTO QUANDO ADICIONADO SOBRE SUA SOLUÇÃO PRECURSORA.	73

FIGURA 26. A) CONFIGURAÇÃO DO PROTÓTIPO; B) PROCESSO APÓS 125 MINUTOS PRODUTO COMEÇANDO A FORMAR-SE ALTERANDO A COLORAÇÃO; C) PROCESSO APÓS 150 MINUTOS DESCARREGANDO PRODUTO ACABADO; D) DETALHE DO REATOR E DO VASO EXPANSOR DENTRO DA ESTUFA.	74
FIGURA 27. ETAPAS DE DOPAGEM, TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E DESACOPLAMENTO DO DOPANTE. [ADAPTADA DA REFERÊNCIA KANG ET. AL. 48 E LEE ET AL 24].	76
FIGURA 28. ESPECTROS DE EMISSÃO NANOPARTÍCULA COM EXCITAÇÃO FIXA EM 340 NM.	78
FIGURA 29. A) INTEGRAL DA ÁREA DOS PICOS DE EXCITAÇÃO POR TEMPO EM HORAS; B) LOG-NORMAL DA ÁREA PELO TEMPO.	79
FIGURA 30. ESPECTROMETRO DE INFRAVERMELHO (FTIR) DOS REAGENTES ENVOLVIDOS NA SÍNTESE E DO PRODUTO FORMADO (À ESQUERDA) E ESPECTROS DE EMISSÃO DO PRODUTO ACABADA E DOS REAGENTES PRECURSORES DESTACANDO A DIFERENÇA SIGNIFICATIVA NA EMISSÃO DOS ENVOLVIDOS.	81
FIGURA 31. A) SOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULA EXCITADA COM RAIOS ULTRAVIOLETA (365NM), B) SOLUÇÃO CONCENTRADA DE C-DOTS-N EXCITADA COM LASER POINT VERDE (532 NM) EMITINDO NA REGIÃO DO VERMELHO.	82
FIGURA 32. A) C-DOTS-N DEPOSITADOS SOBRE A FOLHA E SUBMETIDOS À EXCITAÇÃO; B) DETALHE DO CLOROPLASTO ONDE ESTÃO PRESENTES ÀS PROTEÍNAS DE TILACÓIDE; C) ILUSTRAÇÃO DO EFEITO ANTENA REALIZADO PELOS C-DOT-N CONVERTENDO RADIAÇÃO-UV E LUZ AZUL E TRANSFERINDO PARA AS PROTEÍNAS DO CLOROPLASTO SEMELHANTE AOS ESTUDOS COM O BCAROTENO 54	83
FIGURA 33. A) PRODUTO ACABADO COM SOLVENTE; B) PRODUTO ACABADO SEM O SOLVENTE; C) PRODUTO ACABADO COM ADIÇÕES.	84
FIGURA 34. A) MICROGRAFIA DOS C-DOTS-N REALIZADA POR MEIO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PERTENCENTE À UFG-GO; B) HISTOGRAMA COM DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DOS C-DOTS-N	85
FIGURA 35. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS C-DOTS-N, DETALHANDO OS NÚCLEOS GRAFÍTICOS À ESQUERDA COM ESCALA MAIOR APRESENTAM-SE COMO PONTOS, À DIREITA AO REDUZIR A ESCALA E AUMENTAR A RESOLUÇÃO É POSSIVEL VERIFICAR AS PILHAS DOS NÚCLEOS CARBÔNICOS EM LINHAS PARALELAS.	85
FIGURA 36. RECORTE DE IMAGENS DA MICROSCOPIA HRTEM DETALHANDO AS FRANJA E A DISTÂNCIA ENTRE ELAS NO C-DOTS, DETALHA TAMBÉM A PRESENÇA DE UMA PARTE AMORFA E OUTRA ORGANIZADA EM PLACAS GRAFÍTICAS.	86
FIGURA 37. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DOS C-DOTS: A) NÚCLEO GRAFÍTICO CARBONOS (SP²) E CASCA CARBONOS (SP² E SP³)⁸⁹; B) C-DOTS SOLVATADOS (NANOPARTÍCULA: AZUL E BRANCO E ÁGUA: VERMELHO E BRANCO)⁸⁸	88
FIGURA 38. RESULTADOS DAS MEDIDAS DE DENSIDADE DE PÓS DA NANOPARTÍCULA.	88
FIGURA 39. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA NANOPARTÍCULA APRESENTANDO PICO ÚNICO AMORFO E ANÁLISE PELO SOFTWARE X-PERT PARA O REFINAMENTO DE RIETVELD APRESENTANDO SIMILARIDADE COM O NITRATO GRAFÍTICO.	89
FIGURA 40. A) DIFRATOGRAMA DA NANOPARTÍCULA FUNCIONALIZADA COM ÍONS Fe²⁺ DETALHANDO PRESENÇA DA PARTE AMORFA DO VEÍCULO COM SUA BANDA LARGA E OS PICOS FINOS DO CÁTION, JUNTO FOI ADICIONADO A DIFRATOGRAMA DA PARTÍCULA PURA, B) REFINAMENTO DE RIETFIEL USANDO SOFTWARE X'PERT PARA VERIFICAR AS FASES FORMADAS DA PARTÍCULA FUNCIONALIZADA COM O CÁTION.	90
FIGURA 41. ESPECTRO RAMAN COM EXCITAÇÃO DE LASER VERDE DETALHANDO A BANDA D E BANDA G	91
FIGURA 42. RESULTADO DAS ANÁLISES SOBRE A COMPOSIÇÃO DO C-DOT-N REALIZADA POR DIFERENTES MÉTODOS E O QUADRO COMPARATIVOS DOS TEORES DOS ELEMENTOS PRESENTES NA NANOPARTÍCULA.	92
FIGURA 43. RESULTADOS DA ANÁLISE DE TERMOGRAVIMETRIA.	94
FIGURA 44. A) COMPARATIVO ENTRE C-DOTS PRODUZIDOS POR DIFERENTES ROTAS SINTÉTICAS; B) ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (FTIR) DA MÉDIA DOS LOTES DOS C-DOTS PRODUZIDOS EM 2019 E 2020 COM INDICAÇÃO DAS PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS.	95
FIGURA 45. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO (FTIR) DOS C-DOTS PUROS E COM OS DOPANTES (BORO, FERRO E FÓSFORO/POTÁSSIO). A) SOBREPOSTOS; B) ESCALONADOS.	96
FIGURA 46. (A) PICOS DE ABSORÇÃO (Uv-Vis) DE SOLUÇÕES DA NANOPARTÍCULA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES; (B) VALOR DA ENERGIA NECESSÁRIA PARA PROMOÇÃO DOS ELÉTRONS POR CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÃO.	97
FIGURA 47. RESULTADOS DE ABSORÇÃO (Uv-Vis) E DE EMISSÃO DA NANOPARTÍCULA PURA EM CONCENTRAÇÃO DE 40 MG L⁻¹ E COM DOPANTES COM EXCITAÇÃO FIXA EM 340 NM REGIÃO ONDE TODOS APRESENTARAM PICO DE EXCITAÇÃO MEDIDAS EMISSÃO REALIZADA NO FLUORÍMETRO.	97
FIGURA 48. ESPECTROS DE EMISSÃO DA NANOPARTÍCULA QUANDO EXCITADO EM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA.	98
FIGURA 49. A) EMISSÃO DA NANOPARTÍCULA VARIANDO A CONCENTRAÇÃO; B) E LINEARIZAÇÃO DA INTEGRAL DA ÁREA.	99
FIGURA 50. GRÁFICO DE EMISSÃO DE SOLUÇÕES DE C-DOTS DOPADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Fe²⁺.	100
FIGURA 51. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE COMPLEXAÇÃO K USANDO EQUAÇÃO DE BENESI HILDEBRAND.	101
FIGURA 52. LINEARIZAÇÃO DA ÁREA DOS PICOS DE EMISSÃO PARA QUANTIFICAR O MÁXIMO DE METAL COMPLEXADO NA PARTÍCULA.	101
FIGURA 53. CURVAS DE POTENCIAL ZETA COM DIÂMETRO HIDRODINÂMICO AVALIANDO O POTENCIAL QUELANTE DA NANOPARTÍCULA PELA ADIÇÃO DE SOLUÇÃO NUTRITIVA HIDROPÔNICA PARA ALFACE.	105
FIGURA 54. A) EMISSÃO DO C-DOTS-N E SULFATO DE QUININA COM EXCITAÇÃO FIXA EM 350 NM; B) LINEARIZAÇÃO DA INTEGRAL DA ÁREA DE EMISSÃO PELA ABSORBÂNCIA; C) SULFATO DE QUININA (ÁGUA TÔNICA)⁹⁷; D) C-DOT-N SOB DIFERENTE FONTES DE EXCITAÇÃO, E) C-DOT-N EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES SOB EXCITAÇÃO FIXA EM 365 NM.	106
FIGURA 55. A) ESPECTRO DE XPS DO C-DOTS-N (KRILL-A32) COM O BACGROUND; B) PICOS OS ELEMENTOS SEPARADOS EM DESTAQUE.	109
FIGURA 56. PICOS DE XPS DESCONVOLÚIDOS USANDO O SOFTWARE ORIGINLAB 2019.	109
FIGURA 57. A) MOSTRA O ESPECTRO DE XPS E A COMPOSIÇÃO DO BIOESTIMULANTE ACOPLADO COM OS MACRONUTRIENTES NITROGÊNIO, FÓSFORO E POTÁSSIO (N, P, K); B) DESCONVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO FÓSFORO.	110

FIGURA 58. INFLUÊNCIA DO PH ÁCIDO NA EMISSÃO E FOTODEGRADAÇÃO	112
FIGURA 59. INFLUÊNCIA DO PH NEUTRO NA EMISSÃO E FOTODEGRADAÇÃO.....	112
FIGURA 60. INFLUÊNCIA DO PH BÁSICO NA EMISSÃO E FOTODEGRADAÇÃO	113
FIGURA 61. RESULTADOS DE FOTODEGRADAÇÃO DAS SOLUÇÕES EM DIFERENTES PHs EXPOSTAS A LUZ BRANCA DE 250W REPRESENTADAS À DIREITA E NA TABELA O VALOR DAS INTENSIDADES MÁXIMAS MEDIDAS EM COMPRIMENTO FIXO ACOMPANHANDO A EVOLUÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO.....	114
FIGURA 62. A) SEMENTES DE GIRASSOL GERMINADAS NA AREIA COM 14 DIAS DE EXPERIMENTO E PASSADOS 7 DIAS DA 1ª APLICAÇÃO DOS TRATAMENTOS; B) SEMENTES DE GIRASSOL GERMINADAS NA AREIA COM 28 DIAS E PASSADOS 7 DIAS DA 2ª APLICAÇÃO DOS TRATAMENTOS; C) SEMENTES DE CACAU GERMINADAS NA AREIA COM 60 DIAS DE EXPERIMENTO E 3 APLICAÇÕES DOS TRATAMENTOS.	116
FIGURA 63. RESULTADOS PRELIMINARES: A) MASSA SECA DE RAIZ; B) GANHO FOTOSINTÉTICO; C) EFICIÊNCIA NO CONSUMO DE ÁGUA; D) POTENCIALIZADOR NA ABSORÇÃO DE NUTRIENTES (SOLUÇÃO DE HOAGLAND) SEM O QUELATO DE FERRO. NO CONTROLE MARCADO COMO ZERO AS PLÂNTULAS RECEBERAM A SOLUÇÃO PURA. OS PICOS DETALHAM A ABSORÇÃO DA PLANTA QUANDO SE APLICOU A SOLUÇÃO DE NANOPARTÍCULA 50MG L-1 ASSOCIADA AOS NUTRIENTES. AS COLUNAS COM ASTERISCO INDICAM UMA DIFERENÇA SIGNIFICATIVA COM RELAÇÃO AO CONTROLE, COM P < 0,05 PARA O TESTE DE DUNNETT).....	118
FIGURA 64. (A) SEMENTES DE ARABIDOPSIS GERMINANDO SEM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS; (B) SEMENTES DE ARABIDOPSIS GERMINANDO COM ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DESTACANDO A ALTERAÇÃO DE COR DO ENTORNO, RESULTADO DA ACIDIFICAÇÃO DA RIZOSFERA; (C) RAIZ ANALIZADA EM MICROSCÓPIO COM LUZ BRANCA, (D) RAIZ ANALIZADA EM MICROSCÓPIO COM LUZ UV, (E) RESULTADO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA SOBRE A TAXA INICIAL DE HIDRÓLISE DE ATP DE VESÍCULAS DA MEMBRANA PLASMÁTICA DERIVADAS DA RAIZ SENSÍVEL AO VANADATO, COLUNAS COM ASTERISCO INDICAM UMA DIFERENÇA SIGNIFICATIVA COM RELAÇÃO AO CONTROLE, COM P < 0,05 (TESTE DE DUNNETT).	119
FIGURA 65. AVALIAÇÃO DA PARTÍCULA PARA AMENIZAR EFEITOS DE SUBSTÂNCIAS NOCIVAS APLICADAS NAS PLANTAS. LETRAS DIFERENTES INDICAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA COM RELAÇÃO AO CONTROLE, COM P < 0,05 (TESTE DE DUNNETT). [FONTE: DR. J. SILVA - EMBRAPA-DF].....	120
FIGURA 66. ETAPAS PARA A GERMINAÇÃO DAS SEMENTES DO CACAU PARA AVALIAR O GANHO NA ARQUITETURA RADICULAR.	122
FIGURA 67. RAÍZES GERMINADAS CORTADAS ANTES DE SEREM COLOCADAS NA ESTUFA PARA SECAGEM.	122
FIGURA 68. GRÁFICO DAS MÉDIAS DAS MASSAS E DA MASSA TOTAL. LETRAS DIFERENTES INDICAM DIFERENÇAS ANALÍTICAS SEGUNDO TESTE DE TUNKEY.	123
FIGURA 69. ETAPAS DA GERMINAÇÃO DE SEMENTES DE CACAU, EM DESTAQUE NO CÍRCULO À ÚNICA SEMENTE QUE NÃO GERMINOU QUANDO SUBMETIDO AO TRATAMENTO COM O C-DOT-N.....	124
FIGURA 70. PLÂNTULAS REPLANTADAS NO SUBSTRATO PARA RECEBER OS ENXERTOS PRODUÇÃO DE MUDAS DE CACAU.	125
FIGURA 71. CRESCIMENTO DA MICROALGA C. SOROKINIANA EMBRAPA LBA#39 NO 9º DIA DE CULTIVO, NA PRESENÇA DE CDOTS EM CONCENTRAÇÕES FINAIS DE 0, 10, 50, 100, 150, 300 E 600 NG/L. LETRAS IGUAIS NÃO DIFEREM ESTATISTICAMENTE, ENQUANTO LETRAS DIFERENTES DIFEREM COM NÍVEL COM NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE 5% (P < 0,05)	126
FIGURA 72. ENSAIOS PRELIMINARES PARA DETERMINAÇÃO DO MÉTODO DE APLICAÇÃO DA NANOPARTÍCULA (A) 1º ESTÁGIO E (B) 2º ESTÁGIO. [FONTE: DR. J. SILVA - EMBRAPA - DF.]	127
FIGURA 73. PROTOCOLO DE APLICAÇÃO DA NANOPARTÍCULA EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA FOLIAR. [FONTE: KRILLTECH [®]]	128
FIGURA 74. A) GRÁFICOS DE PRODUTIVIDADE, B) RENDIMENTO DE POLPA, C) TEOR TOTAL DE SÓLIDOS SOLÚVEIS E D) PRODUÇÃO POR PLANTA DO 1º CULTIVO. (LETRAS DIFERENTES REPRESENTAM DIFERENÇAS ESTATÍSTICAS NOS TRATAMENTOS).....	129
FIGURA 75. A) GRÁFICOS DE PRODUTIVIDADE, B) RENDIMENTO DE POLPA, C) TEOR TOTAL DE SÓLIDOS SOLÚVEIS E D) PRODUÇÃO POR PLANTA DO PRIMEIRO CULTIVO. (LETRAS DIFERENTES REPRESENTAM DIFERENÇAS ESTATÍSTICAS NOS TRATAMENTOS).	129
FIGURA 76. RELATOS FOTOGRÁFICOS DAS DUAS SAFRAS CONDUZIDAS NOS CAMPOS EXPERIMENTAIS DA EMBRAPA-HORTALIÇAS-DF, SAFRA 2019 PRODUÇÃO ELEVADA DEVIDO CONDIÇÕES CLIMÁTICAS ADEQUADAS, SAFRA 2020 PRODUÇÃO SOFREU UMA REDUÇÃO DEVIDO AO PERÍODO DE ESTIAGEM PROLONGADA [FONTE: EMBRAPA].....	130
FIGURA 77. EXPERIMENTO DE OBTENÇÃO DE MUDAS CLONAIS DE EUCALIPTO. (A) 1ª ETAPA DA APLICAÇÃO DOS GALHOS CLONAIS NOS TUBETES DE GERMINAÇÃO; (B) DETALHANDO DO SISTEMA DE TÚNEIS PARA GARANTIR MAIOR UMIDADE DO AMBIENTE; (C) 2ª ETAPA SEM A PRESENÇA DOS TÚNEIS VISANDO O DESENVOLVIMENTO AÉREO (PARTE SUPERIOR) DOS CLONES E O PROLONGAMENTO DAS RAÍZES.	131
FIGURA 78. IMAGEM DAS RAÍZES DOS CLONES I 144 PASSADOS 40 DIAS; À ESQUERDA SEM TRATAMENTO E À DIREITA COM TRATAMENTO DA NANOPARTÍCULA COM 30 MG L ⁻¹	131
FIGURA 79. TABELA DO ESTUDO PARA O EUCALIPTO	132
FIGURA 80. RELATO FOTOGRÁFICO DA PARTE SUPERIOR DOS CLONES PASSADO OS 80 DIAS DE EXPERIMENTO, ABAIXO A TABELA RESUMO DA EFICIÊNCIA DA NANOPARTÍCULA EM ASSOCIAÇÃO COM OS MICROTÚNEIS.	132
FIGURA 81. (A) RESULTADO DE MASSA DE COGUMELO, (B) DIAS PARA FORMAÇÃO DOS PRIMÓRDIOS, (C) IMAGEM DO CORPO DE FRUTIFICAÇÃO.	134
FIGURA 82. ESTÁGIOS EVOLUTIVOS DA SOJA PRIMEIRO O VEGETATIVO (V) SEGUIDO DO REPRODUTIVO(R) SEGUINDO A ESCALA BBHC, AS SETAS INDICAM OS PERÍODOS EM QUE SE APLICOU A NANOPARTÍCULA.....	135
FIGURA 83. A) FITOTOXICIDADE; B) AACPD; C) MMG E D) PRODUTIVIDADE (TESTES REALIZADO SEGUINDO CRITÉRIOS ESTATÍSTICOS DE SKOTT KNOTT (P ≤ 5%));.....	137
FIGURA 84. FOTOS DO ENSAIO REALIZADO AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DA FITOTOXICIDADE E GANHO DE PRODUÇÃO.	138

FIGURA 85. RESULTADOS DO EXPERIMENTO DE VALIDAÇÃO AGRONÔMICA DO KRILL A32 REALIZADA PELO GRUPO PHYTUS NO SUL DO PAÍS.	140
FIGURA 86. RESULTADOS E RELATO FOTOGRÁFICO DE ALGUMAS CULTURAS TRATADAS COM A NANOPARTÍCULA E SEM APLICAÇÃO, TODAS EM CAMPOS AGRÍCOLAS COMERCIAIS DE PRODUTORES PARCEIRO.	141
FIGURA 87. FRUTOS DO CACAUEIRO SOFRENDO ATAQUES FÚNGICOS. AS SETAS INDICAM ONDE FORAM INOCULADOS OS ESPÓRIOS DOS FUNGOS. A) CONTROLE SEM TRATAMENTO; B) TRATAMENTO CONVENCIONAL À BASE DE COBRE; C) NANOPARTÍCULA ENRIQUECIDA COM PRODUTOS NATURAIS PARA O CONTROLE DE PRAGAS. [FONTE: KRILLTECH® E GRUPO DE MICOLOGIA-UNB]	143
FIGURA 88. CAPACIDADE DE PRODUÇÃO ATUAL E FUTURA.....	144
FIGURA 89. SITE DA EMPRESA [HTTPS://KRILLTECH.COM.BR] (EMPREENDEDORISMO).....	144
FIGURA 90. FLUXOGRAMA DO PROCESSO E PRODUTO ACABADO.	145
FIGURA 91. FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE CONCEPÇÃO DO BIOENSUMO, APLICAÇÃO, VALIDAÇÃO E RESULTADOS.	145
FIGURA 92. RESULTADOS DOS DESAFIOS INTERNACIONAIS, ONDE A KRILLTECH FOI A GANHADORA.	146
FIGURA 93. ENIGMA REVELADO PELA PERCEPÇÃO DO SER MITOLÓGICO JANUS OLHANDO PARA O PASSADO E PARA O FUTURO VENDO OS EFEITOS BENÉFICOS DAS NANOPARTÍCULAS DE CARBONO PARA A AGRICULTURA ²⁴ . [FONTE: GOOGLE.COM.BR - IMAGENS ADAPTADAS]	149
FIGURA 94. AÇÃO SOCIAL PARA REDUÇÃO DA FOME O GRUPO KRILLTECH DOA INSUMOS PARA ALGUMAS COOPERATIVAS PARA PRODUÇÃO DE ALIMENTOS PARA OS NECESSITADOS.....	151
FIGURA 95. AÇÕES SOCIO-AMBIENTAIS COM APLICAÇÃO DA NANOPARTÍCULA PARA REFLORESTAMENTO, ARBOLINA NOME COMERCIAL DE UM NANOINSUMO BASEADO NA TECNOLOGIA.	151
FIGURA 96 - CRONOGRAMA REALIZADO NO TRABALHO DE DOUTORADO [ADAPATADA SPEZIALI ET AL ¹⁰⁵].....	152
FIGURA 97. DESAFIO A SER ALCANÇADO COM O USO DA NANOPARTÍCULA NO CENÁRIO ATUAL, ANOS 2020-2021. ADAPTADA IMAGENS GOOGLE.	153
FIGURA A1. REPORTAGEM APRESENTADA NO SITE DA UNB CIÊNCIA.	161
FIGURA A2. REPORTAGEM APRESENTADA NO SITE DA UNB NOTÍCIAS.	162
FIGURA A3. REPORTAGEM APRESENTADA NO SITE NEW AG INTERNATIONAL E REEDITADA PELA SITE DO IQ UNB.	162
FIGURA A4. REPORTAGEM APRESENTADA NO SITE AGROLINK.....	163
FIGURA A5. REPORTAGEM APRESENTADA NO SITE VIDA RURAL.	163
FIGURA A6. REPORTAGEM CAPES. [FONTE: HTTPS://WWW.GOV.BR/CAPES/PT-BR/ASSUNTOS/NOTICIAS/NANOTECHNOLOGIA-BRASILEIRA-MAIS-PRODUTIVIDADE-DA-AGRICULTURA]	164
FIGURA A7. REPORTAGEM TERRA VIVA.....	164
FIGURA A8. REPORTAGEM APRESENTADA NA EMISSORA GLOBO, NO PROGRAMA GLOBO RURAL.....	165
FIGURA A9. RECORTE IMAGEM DA APRESENTAD NA REPORTAGEM DO GLOBO RURAL QUE FOI REPRODUZIDA PELA MESMA EMISSORA EM SUA PROPAGANDA AGRO É TECH.	165
FIGURA A10. SOLENIDADE DO ACORDO DE PROTEÇÃO INTELECTUAL E DIVISÃO DE TITULARIDADE.	166
FIGURA A11. REPORTAGEM APRESENTADA NO SITE DO VALOR AGRONEGÓCIOS.....	167
FIGURA A12. REPORTAGENS SOBRE O DESAFIO INTERNACIONAL DO GLOBAL TECH INNOVATOR 2021.....	167

Lista de Equações

EQUAÇÃO 1	32
EQUAÇÃO 2	32
EQUAÇÃO 3	32
EQUAÇÃO 4	33
EQUAÇÃO 5	33
EQUAÇÃO 6	33
EQUAÇÃO 7	33
EQUAÇÃO 8	33
EQUAÇÃO 9	34
EQUAÇÃO 10	34
EQUAÇÃO 11	34
EQUAÇÃO 12	35
EQUAÇÃO 13	35
EQUAÇÃO 14	42
EQUAÇÃO 2	46
EQUAÇÃO 3	48
EQUAÇÃO 17	59
EQUAÇÃO 18	59
EQUAÇÃO 19	79

Lista de Abreviações e Siglas

ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
GHI	Global Hunger Index
FAO	Organização dos Alimentos e da Agricultura dos Estados Unidos
GEE	Gases do efeito estufa
WWF	World Wide Fund for Nature
C-dots	Carbon dots
C-dots-N	Carbono dots passivados com nitrogênio na superfície
RuBisCo	Ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
CO ₂	Dióxido de carbono ou gás carbônico
NP	nanopartículas
PFR	<i>Plug flow reactor</i> ou reator de escoamento empistonado
HRTEM	Microscopia eletrônica transmissão de alta resolução
DRX	Difração de raios-X
TOC	Carbono orgânico total
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
UV-Vis	Ultravioleta e visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X
V-01 e V-02	Válvulas de restrição de fluxo
COCO [®]	Simulador CAPE-OPEN to CAPE-OPEN
°C	Graus Celsius
cm	Centimetro
cm ³	Centimetro cúbico
min	Minuto
mg	Miligrama
g	grama
kg	kilograma
mL	mililitro
L	litro
ha	Hectare
pH	Potencial Hidrogeniônico
M	Molar
ATP	Adenosina trifosfato
ADP	Adenosina difosfato
Pi	Fósforo inorgânico
IRGAS	Equipamento de análise de gas infravermelho
RPM	Rotação por minuto
DAT	Dias após transplântio
CLP	Controlador lógico programável
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado
MD	Dinâmica molecular
K	Constante de equilíbrio
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
BOD	Estufas para crescimento de plantas e fungos
DBC	Delineamento de blocos casualizados
TOM	Teoria do orbital molecular

1 Introdução

Em pleno século XXI, a fome extrema e a desnutrição continuam sendo um dos grandes desafios contemporâneos, apresentando-se como um obstáculo que incapacita, debilita e mata pessoas no mundo inteiro. Segundo o Relatório 2020 dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável - ODS^{1,2}, aproximadamente 2 bilhões de pessoas em 2019 não tinham acesso regular e suficiente a alimentos saudáveis, sendo que, 750 milhões sofriam com a falta de comida propriamente dita. Em 2030, esse número pode chegar a 840 milhões, se essa tendência continuar crescendo. De acordo com as previsões, o cenário tende a se agravar ainda mais com a pandemia de COVID-19², que somado a outros fatores como crise de gafanhotos e guerras civis, tem contribuído para a desaceleração econômica, diminuindo o poder de compra da população e a produção e distribuição de alimentos¹.

De acordo com o Global Hunger Index - GHI¹, de 2019, foram analisados 117 países, dos quais 45 correm o risco de ainda sofrer com a fome crônica até 2030. Segundo as projeções da Organização das Nações Unidas - ONU, a população mundial ultrapassará a marca de 9 bilhões em 2050, e para alimentá-la será necessário aumentar a produção de alimentos em 50 a 70 por cento^{1,3}. No entanto, o crescimento populacional, o aumento no consumo *per capita*, predominante nos países desenvolvidos, e a expansão das cidades sobre as áreas agricultáveis alertam sobre a incapacidade de atender às demandas de alimentos. Como a expansão da fronteira agrícola não é uma opção sustentável para aliviar esse estresse, a intensificação agrícola da produtividade, na qual se produz mais utilizando-se o mesmo espaço agricultável, se apresenta como um caminho necessário para a ampliação da oferta de alimentos⁴, aperfeiçoando o potencial produtivo do solo e das culturas.

A Figura 1 representa a situação da fome no mundo em 2019, segundo o Índice Global da Fome (GHI), quanto menor o valor do índice melhor é a distribuição de alimentos. Os países latinos alcançaram um dos melhores índices, atingindo uma média de 14 pontos em 2000 e 9 pontos em 2018, uma pontuação considerada baixa pelo GHI³. Mesmo assim, ainda há fome no Brasil.

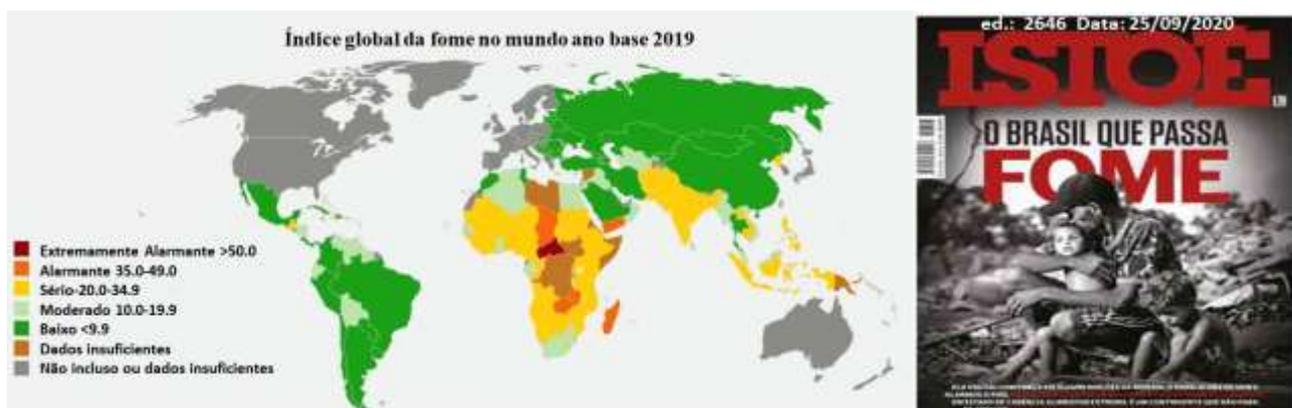


Figura 1. Índice Global da Fome. Figura adaptada de Von Grebmer et al.³.

A organização das Nações Unidas (ONU), em 2015, estabeleceu a Agenda 2030, promulgada por meio das assinaturas de seus 193 países membros. Nesta Agenda se encontra os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em que tem promovido um apelo global para o apoio a questões mundiais críticas, como a fome, a pobreza, a desigualdade social e as mudanças climáticas. Acabar com a fome, alcançar a segurança alimentar e a melhoria da nutrição e promover a agricultura sustentável estão entre esses Objetivos¹.

A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura - FAO⁵ (do inglês *Food Agriculture Organization*) conjuntamente demonstraram sérias preocupações com o esgotamento e a degradação dos campos agricultáveis e com a redução drástica das fontes de água. Assim, é alarmante analisar as possíveis consequências em curto prazo e os efeitos causados pelo esgotamento destes recursos naturais para garantir nutrição diária de todos os seres vivos e a preservação do ecossistema. O aumento na produção de alimentos tende a gerar uma demanda maior de água e energia, que crescerá quase proporcionalmente à de produção de alimentos, como aponta a projeção da Figura 2 ressaltando o efeito dominó que acarretará.

Uma estratégia para o combate à fome é contribuir para a intensificação da produção de alimentos através da utilização de nanomateriais⁶ no setor agroquímico. Além disso, eles podem atuar direta e indiretamente em quase todos os dezessete Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, conforme detalha a Tabela 01, contribuindo assim para o alcance das metas estabelecidas na Agenda 2030.



Figura 2. Objetivos de desenvolvimento sustentável que em grande parte são tentativas de atingir com o uso da nanotecnologia. Junto destaca o efeito combinado que implicará o aumento da população até 2050. Figura adaptada de Hofmann et al.⁶.

Na tabela 1, apresentam-se os 17 objetivos.

Tabela 1. Objetivos da OMS que são passíveis de serem atingidos pela nanotecnologia.

Objetivo	Meta	Alternativa de solução com aplicação da nanotecnologia
1	Erradicação da Pobreza	Gera novos postos de trabalho para produzir, aplicar e beneficiar os produtos e os alimentos produzidos em maior quantidade devido ao uso dos nanoinsumos.
2	Fome Zero	Intensificar a produção agropecuária com aplicação de nanoinsumos para melhoria na produção e no pós-colheita.
3	Boa Saúde e Bem-Estar	Fornecer alimentos mais saudáveis.
4	Educação de Qualidade	Fomentar as instituições de ensino e pesquisa para construir conhecimento para gerar inovação através dos nanoproductos.
5	Igualdade de Genero	_____
6	Água Limpa e Saneamento	Utilizar produtos bio e fotodegradáveis não contaminantes. Aplicar nanoinsumos para remediação de regiões contaminadas com esgotos.
7	Energia Acessível e Limpa	Aplicar nanoinsumos na geração de energia fotovoltaica, biodiesel entre outras.
8	Emprego Digno e Crescimento Econômico	Aumentar postos de trabalho formal na indústria e no campo resultado do incremento produtivo que acelera o crescimento.
9	Indústria, Inovação e Infraestrutura	Produzir nanoproductos de forma disruptiva e sustentável reduzindo a dependência de exportações.
10	Redução das Desigualdades	Alimentar todos para que tenham capacidade de agir e equalizar as desigualdades.
11	Cidades e Comunidades Sustentáveis	Consumir produtos com preocupação socio-ambiental na sua fabricação, concebidos por rotas verdes que não causem efeitos adversos na sua aplicação e descarte.
12	Consumo e Produção Responsáveis	Produzir os nanoinsumos de forma ecologicamente amigável, sem uso de solventes orgânicos e ácidos fortes, evitando não gerar subprodutos indesejáveis.
13	Combate às Alterações Climáticas	Atribui-se parte das alterações ao desmatamento, então aplicar os nanoinsumos para a intensificação da produção agrícola evitará a abertura de novos campos de produção.
14	Vida de Baixo D'Água	Desenvolver e aplicar produtos sem toxicidade, bio e fotodegradáveis.
15	Vida Sobre a Terra	Desenvolver e aplicar produtos sem toxicidade, bio e fotodegradáveis.
16	Paz, Justiça e Instituições Fortes	_____
17	Parceria em Prol das Metas	Unir os setores industrial e agropecuário para alcançar as metas

As atividades agrícolas já ocupam 40% das terras da superfície de nosso planeta e, em decorrência dos seus processos, ameaçam mais de 5.000 espécies vivas como plantas e animais.

Além disso, essas atividades respondem por 66% da retirada total de água doce dos mananciais. As práticas agrícolas são responsáveis por 23% das emissões totais de gases de efeito estufa - GEE, sendo um dos maiores causadores do aquecimento global e outros transtornos⁷. Para atender a demanda projetada de crescimento populacional e de disponibilidade de alimento, os maiores produtores agrícolas do planeta, como é o caso do Brasil, precisariam aumentar cerca de 20% de sua produção, o que implicaria na utilização de 48 milhões de hectares de terras agrícolas adicionais e aumentaria a emissão dos gases de efeito estufa em 550 Mt de equivalentes de CO₂ por ano, até o ano de 2030⁸. Esse é um dado preocupante, pois segundo a *World Wide Fund for Nature* - WWF⁹ a capacidade máxima do planeta se auto-organizar e renovar seus recursos foi atingida ainda na década de 1970. A Figura 3 mostra a “pegada ecológica”, expressão utilizada para representar o consumo de recursos naturais do planeta para atender as demandas de consumo da população, sendo um indicador de sustentabilidade e da capacidade regenerativa do planeta, uma estudo de 2010 avaliou que cada pessoa necessita de 2,7 hectares enquanto à biocapacidade de fornecimento do planeta gira em torno de 1,8 hectares global por pessoa, valor que foi superado à décadas.

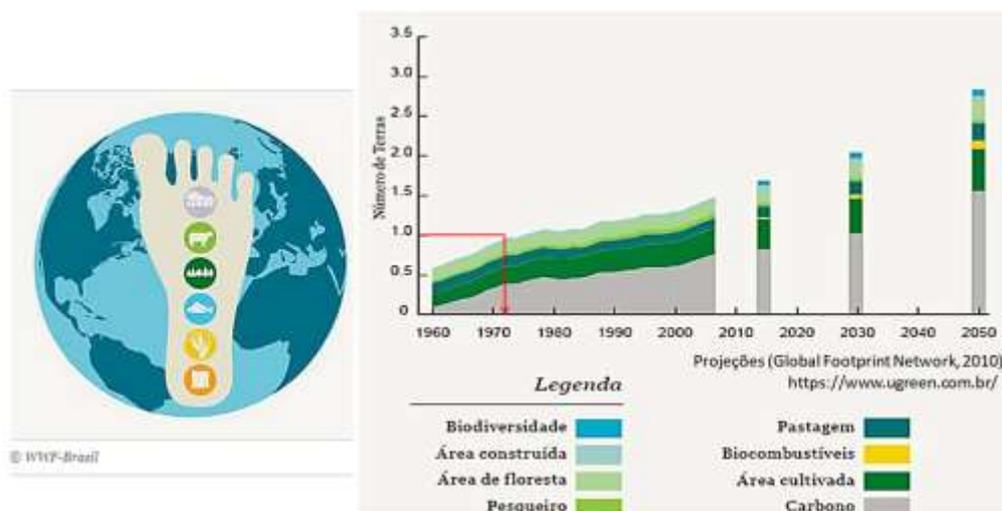


Figura 3. Pegada Ecológica – A demanda de recursos naturais que a população necessita para suas demandas, que desde 1970 já superaram o potencial de recomposição do planeta. Figura adaptada da referência WWF⁹ e UGREEN.

Para os países em desenvolvimento, a melhoria na produtividade agrícola é considerada uma das áreas de esforço político-econômico mais vital na consecução dos objetivos de desenvolvimento do milênio¹⁰. No Brasil, a agricultura é historicamente o setor mais estável e tem sido responsável pelo fornecimento de matéria-prima para as indústrias de alimentos, de rações, além de ser uma área de grande exportação. A partir da Revolução Verde de 1960 (1ª Revolução Verde), a oferta global de alimentos aumentou substancialmente, pois a agricultura se beneficiou de uma diversidade de inovações tecnológicas introduzidas pelos setores de biotecnologia e químico, isso não foi diferente no Brasil. No entanto, a alta dependência de pesticidas e fertilizantes sintéticos, após essa revolução, resultou em alguns impactos negativos como a acumulação de compostos nocivos na

cadeia alimentar ou a persistência no ecossistema perdurando por muitos anos, culminando em um problema de saúde pública como a intoxicação alimentar por excesso de agroquímicos nos alimentos^{11,12}, e isso precisa ser revertido. Outro fato preocupante é a tolerância que as plantas obtiveram com o uso dos insumos necessitando aumentar as dosagens para nutri-las da mesma forma, ou as pragas no controle químico que cada vez carece aplicar dosagens mais elevadas.

Como a expectativa é de que a produção agrícola se mantenha alta e até supere o patamar atual, a fim de alcançar um nível maior de segurança alimentar mundial, é imprescindível que ocorram mudanças nos modos convencionais de produção de alimentos e do uso consciente desses agroquímicos, ou até mesmo, do banimento de alguns deles, como ocorreu com os praguicidas à base de organoclorados, proibidos no Brasil desde 1985. Devem-se buscar processos e produtos menos agressivos e mais eficientes, permitindo uso de dosagens mínimas de agroquímicos e praticando a agricultura de precisão^{13,14}, que se define como uso de tecnologias modernas, com alta instrumentação e adições de insumos em dosagens corretas para o alto desempenho de produção.

Estudos mostram a crescente publicação científica e depósitos de patente aplicando a nanotecnologia na agricultura¹⁵, especialmente para o manejo de doenças e proteção dos cultivos¹⁶, indicando a tendência de abertura para o uso de nanoinsumos no setor agrário, com pequenas mudanças nos métodos tradicionais de produção, quebrando alguns paradigmas impostos pela agricultura convencional, como por exemplo, o fornecimento de nutrientes apenas via radicular. Apesar das dificuldades enfrentadas pela disseminação da aplicação dos nanomateriais para geração de alimentos, esse cenário começa a se mostrar mais receptivo¹⁷. Observam-se vários estudos com aplicações ainda em nível laboratorial estão em uma crescente disparando em aplicações agroquímico-biológicas¹⁸⁻²⁰.

A alta tecnologia já está presente na agricultura moderna^{16,21}, como por exemplo os nanosensores, que permitem acompanhar a demanda de água e nutrientes do solo, sinalizando as carências dos produtos. Esta tecnologia pode evitar o abortamento de grãos e perdas prematuras de frutos evitados graças a ações resultantes das tomadas de decisões ao avaliar as informações obtidas a partir destes nanosensores. A informação obtida através da nanotecnologia embarcada¹⁵, termo ligado ao uso da tecnologia nos inúmeros sensores, satélites e equipamentos, que aumentam a precisão nas correções necessárias, trouxe aumento na produção e na qualidade dos alimentos produzidos, evitando desperdícios. Também aumentou a possibilidade de os alimentos chegarem ao consumidor em boas condições e até mesmo mais baratos, uma vez que aumenta a produção, reduz o uso de insumos agrícolas e como indicam todos nutrientes que as plantas carecem ao receberem sua produção é de maior qualidade reduzindo o refugo.

A última barreira agrícola, ainda a ser vencida, para atingir a Segunda Revolução Verde⁶ é a utilização em grande escala de insumos nanotecnológicos para nutrir e estimular o desenvolvimento das culturas através de aplicação direta em grandes áreas de campo, fornecendo ao agricultor uma solução inovadora e rentável, pois propiciam soluções para a agricultura sustentável aumentando a eficiência de utilização de nutrientes, a eficácia no manejo de pragas e estresses adversos¹⁰. Esta barreira ainda persiste devido à falta de um fornecimento de nano-insumos (nanofertilizantes e nanobioestimulante) em grandes quantidades para atender muitos hectares. Muito se deve à dificuldade no processo de escalonamento, pois sua produção é realizada em bateladas em pequenos volumes, o que demanda muito tempo no processo de síntese e isso eleva o custo de produção. Questões regulatórias e de segurança também impactam, pois muitas sínteses resultam subprodutos poluentes, e, por fim, a aceitação dos próprios agricultores em usar os nanomateriais para o incremento na produção de alimentos⁶ devido ao conservadorismo do setor agrícola.

Para melhorar esse impacto que o novo modelo de produção trará para o campo, ou seja, o uso de nanotecnologia alterando algumas práticas e inserido outras no cultivo, necessitando ajustar o sistema produtivo convencional, avalia-se que a escolha adequada dos nanomateriais que irão ser aplicados facilitará a sua aceitação. A escolha consciente de um nano-insumo que não cause danos ao meio-ambiente e ainda faça aumentar a produção agrícola trazendo ganhos de receita acredita-se que será uma opção atrativa para o agricultor migrar dos modos convencionais para o uso associado dos nanofertilizantes e nanobioestimulante, evitando também um pré-conceito dos consumidores, que poderia ocorrer caso aplicassem nanomateriais que bioacumulassem e persistissem nos alimentos. Por isso, tal escolha deve privilegiar a utilização de nanomateriais orgânicos, atóxicos, biocompatíveis e biodegradáveis que não impactarão negativamente nos ecossistemas aplicados nem nas lavouras, resultando em alimentos saudáveis e sustentáveis.

A preocupação com os impactos ambientais fez as nações se reunirem e desde a Declaração de Estocolmo de 1972 o desenvolvimento de técnicas agrícolas sustentáveis ganhou destaque mundial, trouxe como princípio, o dever de preservação ambiental para às presentes e às futuras gerações, mediante o planejamento das ações e (ou) da gestão cuidadosa dos recursos naturais. Nos dias atuais, este conceito de sustentabilidade intensificou-se, através da conscientização dos consumidores que estão buscando cada vez mais produtos que possuam selos atestando práticas de conservação ambiental e de sustentabilidade, além disso, esta certificação tornou-se exigência para comercialização (exportação) para alguns mercados estrangeiros.

Por isso, ressalta-se a importância do acesso a informações para a escolha adequada dos consumidores, pois os produtores se balizam no mercado. Consumidores informados e conscientes devem estimular produtores agrícolas a priorizar a utilização de nanoproductos sustentáveis para a

geração dos alimentos mais saudáveis. Os C-dots-N (pontos de carbono passivados com nitrogênio na superfície) se enquadram nesses preceitos, os que foram sintetizados neste trabalho são construídos a base de carbono, utilizando mais de 80% de sua matéria-prima oriunda de fontes naturais e busca-se ainda atingir os 100%. Em sua síntese não foram gerados subprodutos e os gases e vapores gerados em grande parte foram coletados. O uso agrícola do C-dots-N gerou bons resultados no campo verificou-se que assemelham-se aos ácidos húmicos²², pois os C-dots ao se fragmentarem a junção de núcleo e grupos químicos de superfície formam compostos semelhantes aos ácidos húmicos e fúlvicos amplamente difundidos como elementos potencializadores para a agricultura, entre seus efeitos estimulantes fisiológicos vegetais, aumentam a absorção de íons do solo, aceleram as reações enzimáticas assim estimulam diretamente o desenvolvimento e o metabolismo das plantas tratadas^{18,22,23}.

Também foi notado que nas plantas em que se aplicou os C-dots ocorreu interação com a proteína RuBisCo (ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase), que é responsável pela fixação do CO₂ do ar, fundamental nos processos de fotossíntese²⁴. A Tabela 2 mostra um compilado de todos os efeitos benéficos que o C-dot-N também pode fornecer, além desses os ganhos somados pelos grupos nitrogenados que estão presentes em sua estrutura.

Tabela 2. Efeitos alcançados com a aplicação dos C-dots em plantas. Tabela Adaptada Kang et. al²⁴.

Efeitos observados com aplicação dos C-dots nas culturas vegetais	
(I)	Promove a germinação de sementes;
(II)	Promove alongamento da raiz;
(III)	Aumenta a absorção dos nutrientes iônicos;
(IV)	Melhora a atividade de enzimas (aumento em 42% atividade proteína RuBisCO);
(V)	Afrouxa a estrutura do DNA e afeta as expressões gênicas;
(VI)	Aumenta a resistência a doenças de plantas;
(VII)	Melhora a fixação de carbono;
(VIII)	Permite metabolização rápida pelas plantas semelhante aos hormônios;
(IX)	Torna-se fonte de CO ₂ (CO ₂ pode ser posteriormente convertido em carboidratos através do ciclo Calvin de fotossíntese).

A nanotecnologia tem se mostrado uma aliada promissora para o setor agrícola¹⁵, trazendo soluções viáveis a agricultura e conferindo novas propriedades aos produtos já existentes, beneficiando a agricultura de várias formas²⁵, como por exemplo o aumento na produção, à redução no consumo de água e o controle de pragas, por meio de um manejo que utiliza os mesmos campos agricultáveis, em processos que vão desde o tratamento das sementes até o pós-colheita²⁶, conforme

ilustra a Figura 4. A busca pelo desenvolvimento sustentável requer soluções inovadoras e disruptivas⁸, que indiscutivelmente terão em seu cerne a nanotecnologia^{10,20}.

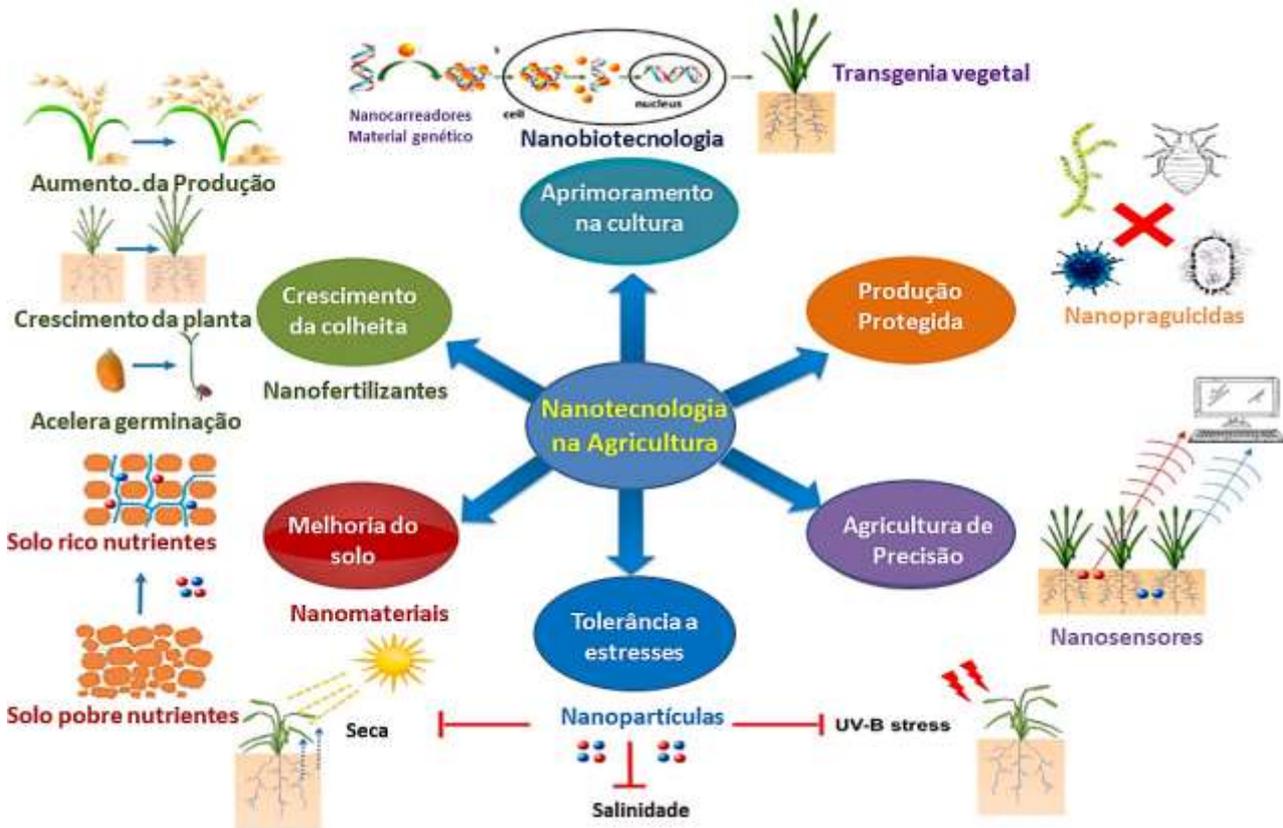


Figura 4. Mapa conceitual da utilização da nanotecnologia na agricultura e na ciência de alimentos com ênfase nas possibilidades de aplicação na agricultura (foliar ou radicular) devido ao alto fluxo nas células devido sua permeabilidade elevada. Figura adaptada de Shang et al.²¹.

No processo de conservação do pós-colheita, os nanomateriais contribuem facilitando que os produtos cheguem a regiões mais remotas ainda em condição de consumo e que possam ficar expostos por maior tempo sem sua deterioração, aumentando o tempo de prateleira, pois verifica-se uma menor perda de água nos frutos pós colheita. Fator relevante, pois, discute-se que o problema da fome não será resolvido apenas pela intensificação na produção, mas também pela distribuição ou até mesmo a produção em regiões inóspitas. Assim o estudo sobre a atuação das nanopartículas também avançou para etapas de processamento e beneficiamento dos alimentos que impactam diretamente na logística de entrega e na valorização do produto. O beneficiamento dos produtos alimentícios com uso de nanotecnologia, além de aumentar o valor agregado garante uma sobrevida para os alimentos.

Para entender os benefícios que podem advir do nanoalimentos precisa-se conhecer um pouco sobre seu diferencial. A justificativa para esse desempenho ímpar dos nanomateriais está em suas dimensões reduzidas. A nanotecnologia, de acordo com a maioria das definições da literatura, é a produção e/ou manipulação da matéria em escalas de comprimento com pelo menos uma de suas

dimensões abaixo de 100 nm⁶. Nesse tamanho o material apresenta propriedades mais intensas que as apresentadas em seu estado *bulk*, conforme previsto por Feynman, conhecido como “pai da nanotecnologia”. Em nanoescala, os materiais apresentam novos fenômenos que governam as características afetando diretamente suas propriedades, entre elas pode-se citar o ganho sinérgico com as plantas, intensificação de propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas, possibilitando expandir a sua aplicação tanto na área agroquímica quanto na física e na fármaco-biológica²⁷.

Um exemplo do impacto da redução de tamanho pode ser avaliado quando se aplica o mesmo material com diferentes dimensões, a interação com as culturas é potencializada e aprimora o desenvolvimento vegetal. A Figura 5-A mostra o resultado da redução nas dimensões dos fertilizantes²⁶ destacando o crescimento de plantas de soja com seis semanas tratadas com nano-hidroxiapatita (um fosfato de cálcio) e com fertilizantes convencionais contendo fósforo semelhante a hidroxiapatita. A Figura 5-B mostra o resultado do óxido de zinco (ZnO) em diferentes escalas e o controle.

Como dito, verifica-se uma inserção gradual de nanomateriais na agricultura começando a ocorrer, alcançando até o nível comercial para alguns materiais, mas que em grande parte são nano-óxidos metálicos e extratos de algas e discretamente nanomateriais orgânicos. Dentre os nanoinputs já testados no setor agrícola, os nanomateriais inorgânicos, como o óxido metálico e as nanopartículas metálicas, representam 55% da aplicação total, enquanto que os nanoencapsulados representam 26%, os nanocompósitos correspondem a 7% e os nanomateriais à base de carbono (C-dots, carbono carvão e fulereno) são explorados em apenas 6% das tecnologias relatadas²⁸.

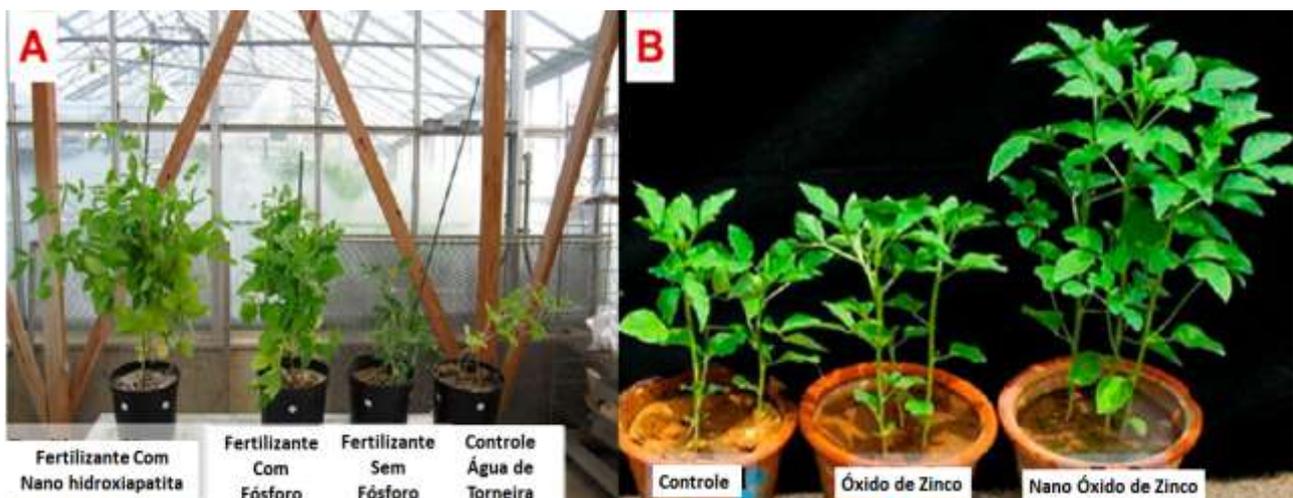


Figura 5. Impactos da redução no tamanho dos fertilizantes aplicados e o desenvolvimento obtido. A) utilização nano hidroxiapatita para o desenvolvimento precoce das plantas de soja; B) utilização de partículas de nano óxido de zinco intensificando o aproveitamento de fósforo e o desenvolvendo das plantas de feijão. Figura adaptada de Raliya et al.²⁶.

Então ao se tratar do uso de nanomateriais para aplicação agrícola deve-se fazer uma divisão

entre os grupos promissores, pois existem nanopartículas inorgânicas e as nanopartículas orgânicas. Ambas atuam no melhoramento da produção, mas a biodegradabilidade delas é bem distinta. Um estudo recente²⁶, relacionado à tecnologia em nanoescala e seu uso em agroquímicos, destaca a preocupação com o uso dos nanofertilizantes inorgânicos com suas nanobiointerações com a cadeia alimentar envolvida, com a biota do solo e com todo o meio ambiente, devido a sua alta persistência. As nanopartículas inorgânicas, como os óxidos metálicos, podem ter efeito nocivo sobre os micro-organismos do solo, matando-os ou reduzindo sua proliferação induzindo alteração no equilíbrio da biota do solo²⁹ como é caso das nitrobactérias, essenciais para um solo equilibrado.

Além disso, podem causar a bioacumulação afetando toda a cadeia alimentar conforme ilustra a Figura 6. Esse problema não ocorreria com o uso dos nanomateriais carbonáceos como os Carbon-dots (C-dots), que são metabolizados pelas plantas e fungos e traz os inúmeros ganhos para a produção. Nessa perspectiva de redução de impactos e sustentabilidade com o incremento na produção agrícola, os C-dots dispõem como promissores para o desenvolvimento de uma agricultura sustentável altamente produtiva, uma vez que, apresentam baixa toxicidade, são biocompatíveis e não são bioacumuláveis, pois são biodegradáveis, e seus metabólitos são consumidos tanto pelos fungos quanto pelas plantas em seus processos fotossintéticos³⁰, auxiliando a biota do solo funcionando como fonte de carbono orgânico para o meio e agem como estimulante e fertilizante resultando em ganhos de produtividade.

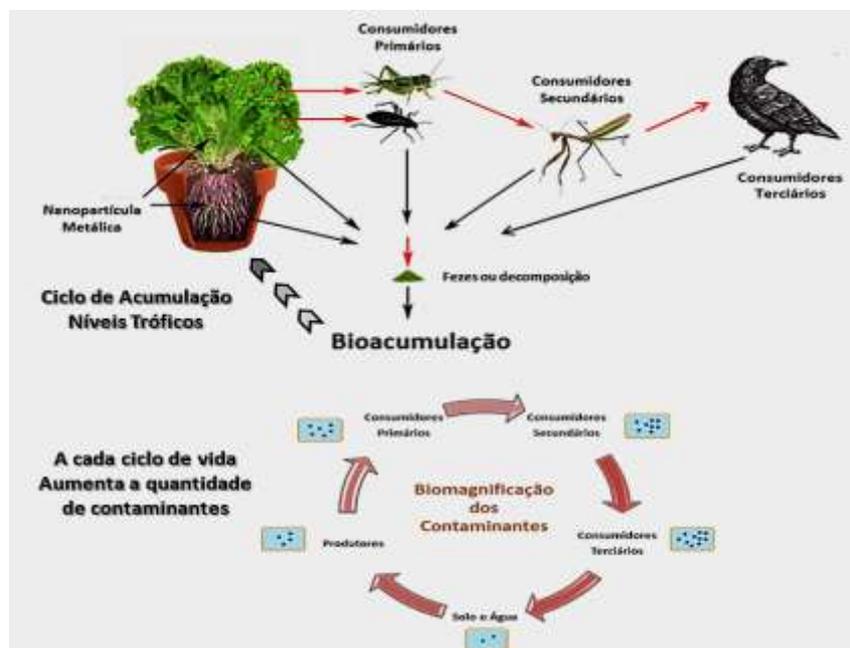


Figura 6. Processo de biomagnificação na cadeia alimentar causado por nanopartículas metálicas persistentes. Figura adaptada de Ge et al.²⁵.

O grande problema, sem dúvida, responsável por ainda existir a última fronteira agrícola e não alcançar a 2ª Revolução Verde é a falta de processos produtivos escalonados que produzam

quantidades elevadas sem as diversas etapas e fracionamento da produção onde se permita produzir em fluxo contínuo para atender a demanda de milhares de hectares sem geração de subprodutos tóxicos como os solventes nas etapas de purificação gerando um passivo ambiental. Espera-se assim que, ao alcançar esse nível de produção, ocorra a redução no preço de alguns nanomateriais e a difusão dos nanoinsumos para produção de alimentos. Por exemplo, o óxido de zinco *bulk* que foi utilizado no crescimento das plantas exemplificado acima na Figura 5-B, comparado o valor do óxido de zinco em escala nano com o convencional verifica-se que esse último é quarenta vezes mais barato, muito disso ligado aos meios de produção que oneram o produto. Vencendo esses entraves, haverá produtos em quantidade razoável e preços mais atrativos para garantir a viabilidade econômica do uso de nanoinsumos, pois avaliando esse cenário não justifica usar o material, pois o retorno em produção não cobriria os gastos, trazendo prejuízos ao produtor.

Ainda que haja barreiras a serem transpostas, a “Era Nano” já é uma realidade e está se consolidando nos mais diversos ramos da ciência, o rompimento de uma das últimas fronteiras técnico-científica, que é a construção em massa de materiais estruturados na escala nanométrica^{25,31}, para atender o agronegócio, apesar de próximo ainda persiste essa barreira⁶.

1.1 Revisão Bibliográfica

1.1.1 Carbon-dots / C-dots

Propôs-se nesta Tese, trabalhar com nanomateriais sustentáveis¹⁰ para a intensificação na produção de alimentos buscando atender a crescente demanda global. Optou-se por produzir C-dots, que historicamente foram isolados em 2004 quando se purificava nanotubos de carbono de parede simples por eletroforese³², por se enquadrarem nessa proposta. Tais materiais têm como grande diferencial o fato de serem atóxicos, biocompatíveis, não bioacumuláveis^{16,33,34} e biodegradáveis³⁵, além de possuir diâmetro médio inferior a 10 nm³⁶, podendo serem obtidos utilizando de matérias-primas atóxicas³³.

Os C-dots são definidos como uma nova classe de partículas (quasi-esféricas), de uma variedade alotrópica do carbono, com dimensões inferiores a 10 nm, isto é, nenhuma das três dimensões do eixo cartesiano excede esse o comprimento conferido à designação 0D. Seu núcleo formado basicamente por carbono e hidrogênio é composto de um domínio poli-aromático altamente ordenado coberto por uma borda de carbono amorfo³⁷, que contém carbonos com hibridização (sp^2 e sp^3)³⁸, ou seja, seus núcleos são compostos de carbonos amorfos contendo átomos de carbono hibridizados em sp^2 (estrutura grafítica) e suas bordas apresentam átomos de

carbono desordenados mesclando os tipos sp^2 e sp^3 . Podendo apresentar grupos funcionais orgânicos em sua estrutura, principalmente na superfície. Grande parte das propriedades físico-químicas da partícula de C-dots são governadas pela química da superfície permitindo modular e adicionar propriedades extras através de complexação, funcionalização e passivação³⁸.

A Figura 7 ilustra o grupo de alótropos do carbono, as dimensões que estão inseridos e detalha os C-dots com seu núcleo formado por pilhas de camadas gráficas (representado em cinza) e com os carbonos desordenados com hibridização mista (sp^2/sp^3), predominante nas bordas do material (representado em vermelho), uma ampliação desse núcleo mostra que estão presentes ligações interplanares covalentes entre os carbonos.

Os materiais com dimensões nanométricas tendem a apresentar propriedades intermediárias entre as moléculas e/ou agregados atômicos, que apresentam dimensão inferior a 1 nm (10^{-9} m), e entre os materiais massivos e/ou *bulk*, que apresentam dimensão superior a 1 μ m (10^{-6} m), apresentando características como alto rendimento quântico, biocompatibilidade, baixa toxicidade, solubilidade elevada e boa condutividade³⁹ são algumas das qualidades que possibilitam a grande diversificação nas aplicações desse material, permitindo uma convergência com o domínio biológico⁴⁰, aplicação em seres vivos ou uso como matéria-prima em inúmeros setores, como por exemplo: detecção de explosivos, sensoriamento químico, intensificação de produção alimentar, bioimagem, carreador para a entrega de medicamentos (*drug delivery*), conversor de energia, fotocatalisador, dentre outros⁴¹.

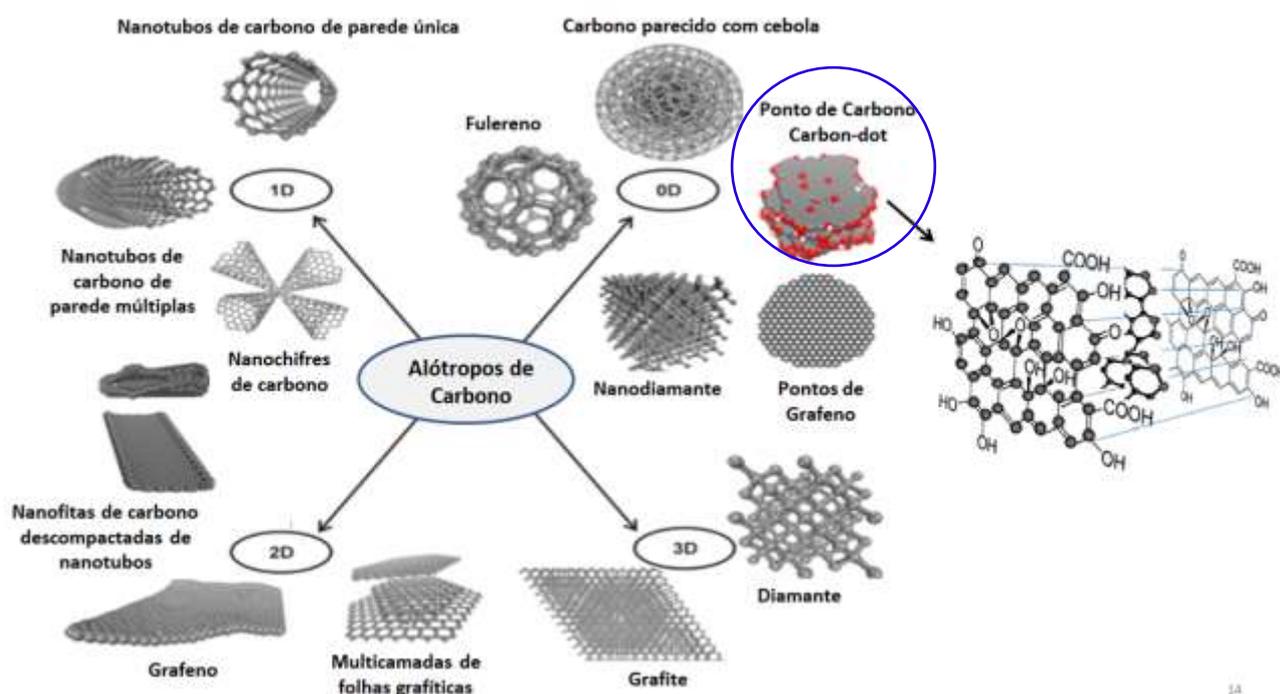


Figura 7. Alótropos do carbono em suas várias possibilidades de dimensões (esquerda). Imagem adaptada de Georgakilas et al.⁴². Representação dos grupos poli-aromáticos do núcleo e os grupos oxigenados da superfície (direita). Imagem adaptada de Lim et al.³⁸.

1.1.2 Mecanismo fotoluminescente dos C-dots

Uma das propriedades mais interessantes dos C-dots é a interação com a radiação luminosa, que permite aos C-dots, em sua maioria, serem materiais semicondutores, e, por apresentarem essa propriedade, possuem a banda de valência com elétrons e a banda de condução vazia. Essas bandas ficam separadas por um intervalo conhecido como *band gap*. O confinamento dos elétrons na banda de valência devido ao tamanho muito reduzido das nanopartículas faz com que sejam gerados níveis discretos de energia entre essas bandas, e quando a nanopartícula é submetida a uma fonte energética esses elétrons são promovidos para níveis vazios superiores que levam a separação de cargas criando o conjunto elétrons-lacunas os chamados éxcitons e a recombinação deles liberando o elétrons para o estado fundamental resulta em uma emissão intensa característica dos C-dots⁴³, as quais apresentaram geralmente emissão na região de espectro luminoso azul.

Vários foram os estudos que relataram sobre os possíveis mecanismos associados à fotoluminescência que esses nanomateriais carbonáceos apresentam, como o confinamento quântico, os éxcitons de carbono, as ligações em ziguezague livres, os defeitos de borda, as armadilhas emissivas devido à presença de grupos na superfície, os domínios π conjugados e as interações com o núcleo dos C-dots que causam os efeitos de emissão^{44,45}. Porém, ainda são estudos inconclusivos.

Evidências indicam a formação de um fluoróforo molecular durante a síntese das nanopartículas e que apresentam emissões centradas na região espectral azul⁴⁶, relacionada ao seu valor de *band gap*, resultado do seu núcleo (*core*) que apresenta domínios conjugados sp^2 . Cálculos teóricos e experimentos⁴⁷ mostram que essas emissões intrínsecas podem ser moduladas ajustando as dimensões das conjugações. Outros estudos mostram que modificando a superfície das nanopartículas puderam-se obter emissões na região espectral de emissão da região do azul até a região do vermelho⁴⁷. Mas ainda segue em aberto a discussão sobre qual o mecanismo de conversão luminosa mais adequado e como otimizá-lo. Porém, dois parâmetros são indiscutíveis para esse efeito, que são a distribuição de tamanho e a modificação da superfície, ambos influenciam diretamente na emissão do material⁴⁷.

O tamanho da nanopartícula interfere diretamente na energia de *band gap* necessária para retirar um fóton da banda de valência e promovê-lo para a banda de condução, conforme demonstra a Figura 8, e quanto menor o tamanho da partícula, maior será essa energia necessária para promover o fluxo de fótons entre as bandas e, por consequência, irá emití-los em comprimentos de onda mais energéticos. A redução no diâmetro dos C-dots resulta no aumento do grau de confinamento quântico que implica em maior recombinação do par elétron-buraco (éxciton) ficando mais intensa e que resulta em um aumento da energia de *band gap* necessária para a promoção do

fóton, ou seja, aumenta a diferença entre a banda de valência e a banda de condução⁴⁸. Os grupos funcionais ligados à superfície também alteram o comprimento de onda luminoso emitido, por isso, a conversão luminosa desses materiais é resultado de uma combinação de fatores⁴⁵.

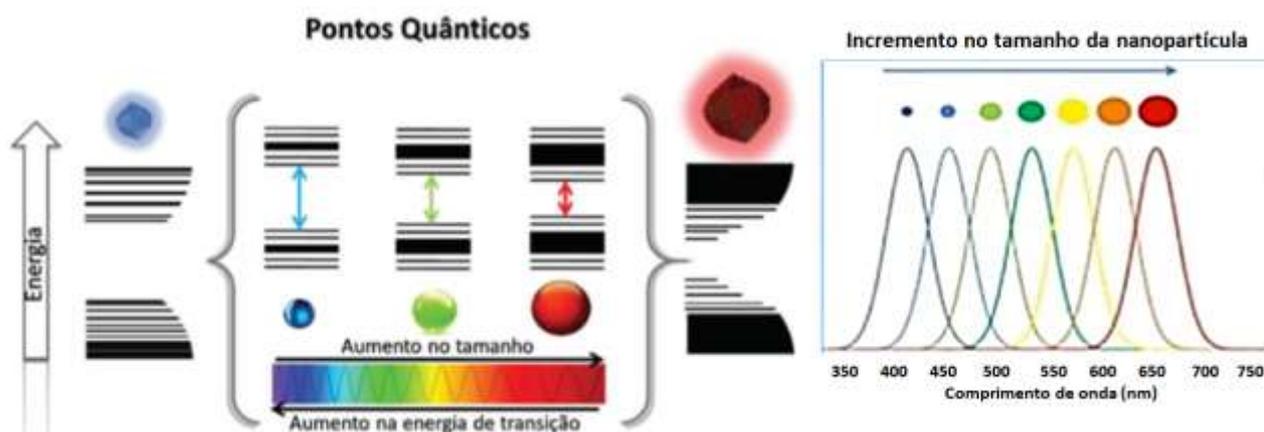


Figura 8. (a esquerda) Ilustra a distância entre as bandas de valência e condução crescem com a redução das dimensões da partícula, (a direita) mostra os comprimentos de onda emitidos quando incrementado o diâmetro da partícula⁴⁹.

A presença de estados de superfície que são as transições eletrônicas formadas entre as bandas de condução e as bandas de valência formando os níveis virtuais (níveis discretos) que permitem o fluxo de fótons nessas transições, que ao decaírem para o estado fundamental podem emitir radiação luminosa ou somente radiação térmica. Esses níveis variam a depender da estrutura do C-dots, morfologia, tamanho, solvente utilizado na síntese e passivação da superfície em que os elétrons são excitados pelos fótons absorvidos fazendo-os migrarem da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO) e ao decaírem emitem radiação luminosa e não luminosa em diferentes tons de cores emitidas pelos C-dots feitos por diversas rotas⁴⁵, ou dissipando a energia em forma de calor.

1.1.3 Atuação benéfica dos C-dots aplicados nas culturas vegetais

A fotoluminescência dos C-dots-N somado a sua não toxicidade levou a investigar sua aplicação na agricultura^{6,26,50}. Observou-se que, com relação ao ciclo reprodutivo das plantas, os C-dots-N atuam desde a germinação de sementes até o pós-colheita. Eles promoveram o aumento no crescimento das plantas, gerando ganho de produtividade, e tornaram as culturas mais resistentes aos estresses hídricos e químicos. A interação dos C-dots-N com as proteínas da membrana da parede celular facilitaram sua absorção, e, quando dentro da estrutura da planta, estimularam maior absorção de nutrientes.

Estudos como potencializador de fotossíntese podem ser explorados, pois o desempenho

elevado que os C-dots-N possuem na conversão luminosa permite ajudar as plantas ao converterem alguns comprimentos de ondas nocivos aos tecidos celulares para comprimentos de onda luminosos na faixa do azul, que são úteis para a fotossíntese³⁰. Convertem raios ultravioletas não úteis que chegam até as plantas para emissões espectrais correspondentes ao azul (~440 nm) que ativam a clorofila “a” em maior intensidade, e também a clorofila “b” permitindo um ganho fotossintético para as plantas. Caso a concentração do C-dot-N seja elevada e ocorra uma excitação espectral na região do verde (~530nm) apresentará emissão na região do laranja/vermelho, espectro luminoso fato importante, porque a região espectral do verde não sensibiliza as células das clorofilas e converte para comprimentos de onda ativos nesse mecanismo, conforme demonstra a Figura 9, onde os espectros de sensibilização das clorofilas têm maior intensidade nos picos. Isso resulta em uma maior disponibilidade luminosa para as plantas além de protegê-las contra a fotodegradação da radiação ultravioleta²¹.

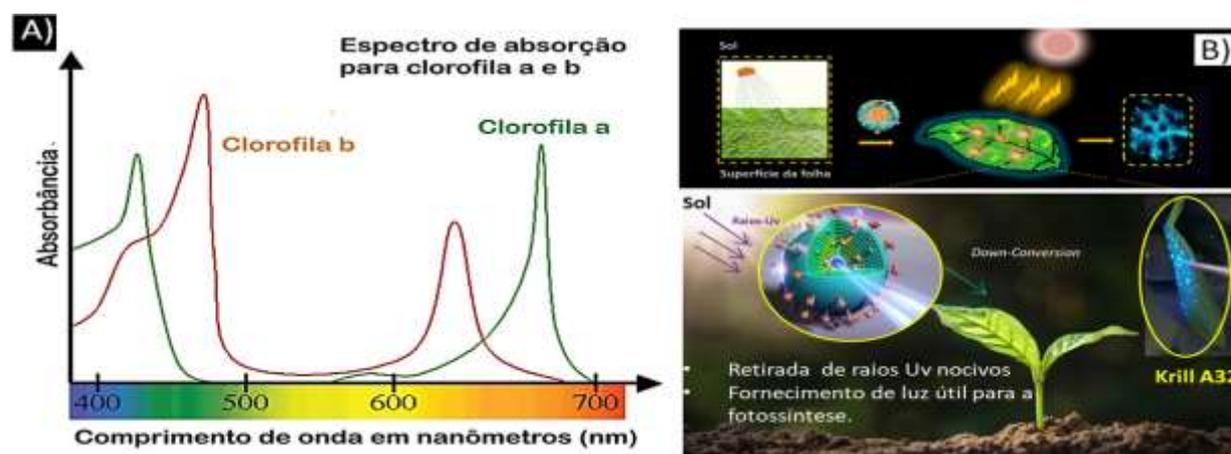


Figura 9 – (A) Espectro de absorção para a clorofila a e b região ativa na emissão dos C-dots permitindo a sensibilização⁵¹. (B) Detalhe de nanopartículas de C-dot aplicada nas folhas e convertendo radiação luminosa nociva e disponibilizando energia luminosa útil para as etapas da fotossíntese, imagem adaptada referência Xu et al.⁵².

A função de bioestimulante dos C-dots também é ativa, ressalta-se que uma função ou propriedade não exclui a outra, a atividade sinérgico-biológica dos nanomateriais com os seres vivos é um grande universo a ser explorado. Observou-se que os C-dots agem na fisiologia vegetal aprimorando a estrutura radicular, protegendo a clorofila, agindo na abertura estomática e por fim no fluxo de massa, causado pelos gradientes, promovendo ganho nos processos fotossintéticos e no metabolismo celular, que resultam em ganhos na produção de energia, em melhoria no crescimento e na absorção de nutrientes, e também, auxilia aos cultivares aumentando a capacidade desses de suportar estresses como os químicos e hídricos.

Estudos sobre a função bioestimulante levaram em conta o efeito combinado, como o aumento da estrutura radicular que usualmente é avaliada através de estudos de massa seca de raiz

somada com avaliação de diversas taxas metabólicas das plantas, como o balanço hídrico avaliado por equipamentos que medem também taxas de fotossíntese. Como combinação do efeito fisiológico usado na avaliação verifica-se o efeito benéfico em disponibilizar maior quantidade de luz azul, efeito da conversão luminosa, que ativam a abertura dos estômatos. A Figura 10-A ilustra a intensidade luminosa que os C-dots-N podem fornecer ao receberem radiação UV. A Figura 10-B apresenta a influência da luz azul na abertura dos estômatos, que ocorre por ativação das proteínas de membrana que intensificam a abertura dos estômatos por mais tempo quando comparado com a luz vermelha, conforme demonstra a Figura 10-C. A diferença da resposta estomática é resultado da atuação dos fotorreceptores que são mais ativados pelo comprimento de onda azul⁵². A planta, ao manter os estômatos abertos, perde menos água por transpiração.

A emissão azul ativa uma bomba eletrogênica tipo ATPase, bombeadora de prótons (H^+ -ATPase), na membrana plasmática da célula-guarda associada ao intumescimento dos protoplastos transportando ativamente íons, processo intensificado pela maior disponibilidade de luz azul, resultando em um maior fluxo de massa e intensificando a extração de nutrientes do solo⁵³.

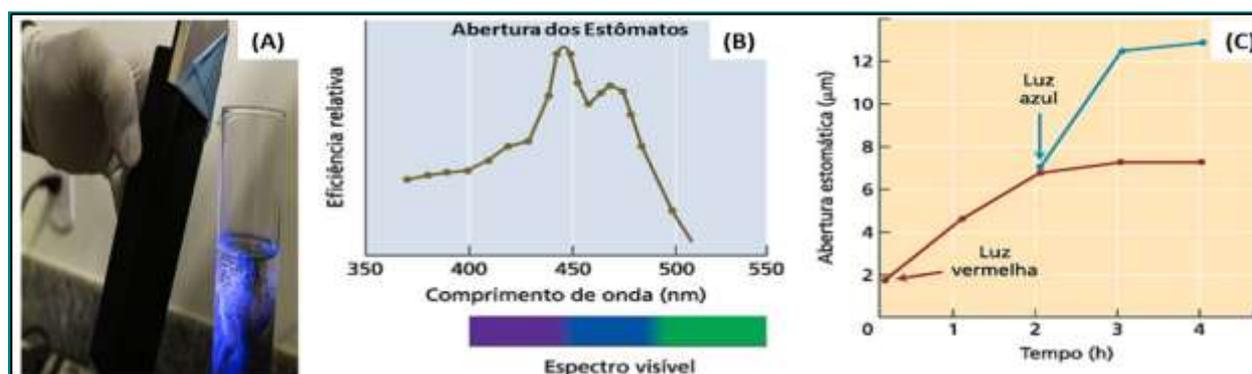


Figura 10. (A) Emissão da nanopartícula centradas no azul região de 430 nm quando em solução; (B) Influência de luz com emissão no azul para a abertura estomática; (C) potencialização na abertura pela aplicação de luz azul.⁵³

Explora-se também a função nutricional dos C-dots quando aplicados nas culturas, pois são ricos em nitrogênio e carbono orgânico, como no caso dos C-dots-N e ainda possuem a possibilidade de serem complexados com nutrientes que ficam adsorvidos (quimissorvidos) na superfície de sua estrutura. Quando a nanopartícula é absorvida pelas plantas, ela transporta os nutrientes complexados em sua estrutura, realizando uma entrega eficaz dos elementos no meio celular vegetal sem gasto energético de extração e absorção que ocorreria via solo. Os nutrientes inseridos podem ser macronutrientes como potássio (K^+) com o fósforo (P^{5-}) ou micronutrientes como ferro (Fe^{2+}), zinco (Zn^{2+}), boro (B^{3+}) entre outros.

Nada disso seria eficiente se a planta não absorvesse os C-dots-N. A elevada interação com as proteínas de membrana das folhas e raízes das plantas intensificam a sinergia da nanopartícula com o tecido vegetal facilitando a permeabilidade celular, isso se deve à atividade dos grupos

funcionais com as proteínas de transporte e do tamanho da partícula que possibilita sua absorção com facilidade pelos canais de aquaporina (aquagliceroIporina) entregando uma fonte de nitrogênio e carbono orgânico que é indispensável para a construção celular vegetal, outros meios de absorção também são possíveis conforme ilustra a Figura 11 transporte pode ser simplástico ou apoplástico.

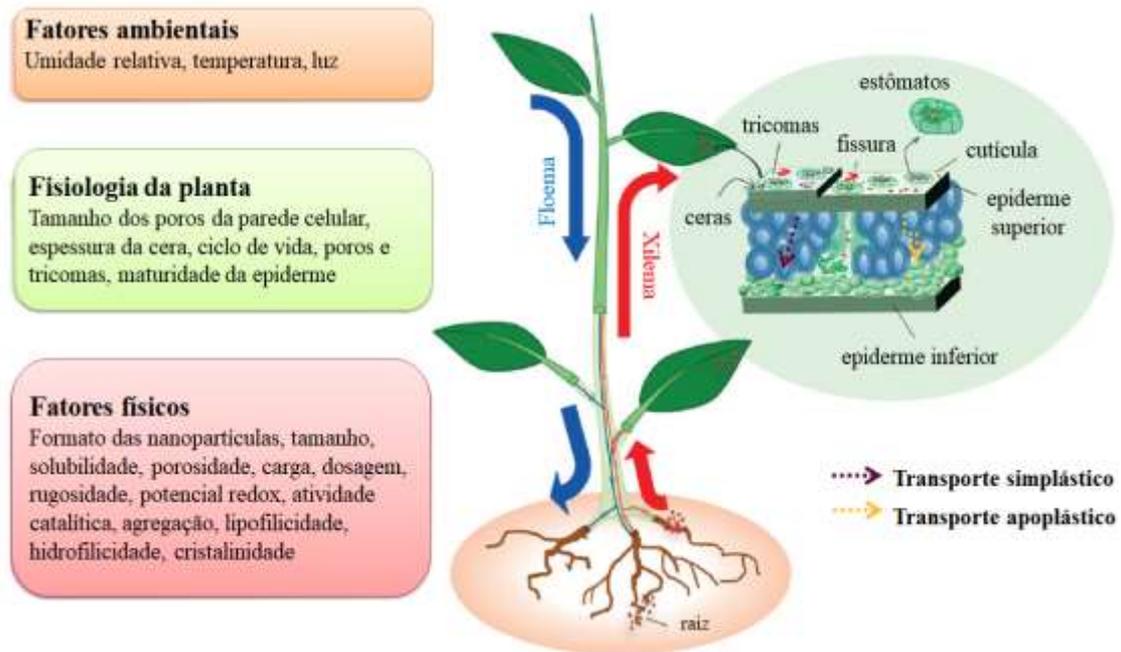


Figura 11. Proposta do transporte e da absorção da nanopartícula C-dots-N pelas plantas. Figura adaptada de Hong et al⁵⁴.

1.1.4 Metodologias de síntese dos C-dots

A síntese desses nanomateriais que são compostos majoritariamente de carbono orgânico pode ser realizada a partir de precursores orgânicos naturais e/ou sintéticos usando tanto métodos *top-down* quanto métodos *bottom-up*³⁶. A Figura 12 esquematiza a diferença dessas abordagens metodológicas de síntese para a obtenção de nanopartículas.

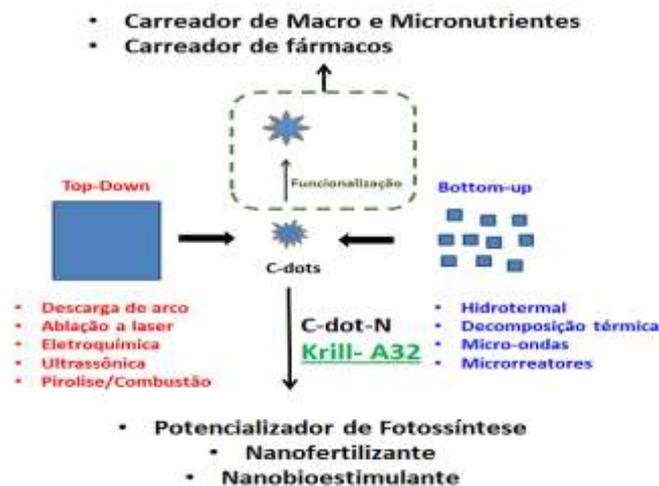


Figura 12. Métodos de obtenção de nanopartículas de carbono.

Para resumir todos esses processos, vários *reviews*^{36–38,42,55–57} da literatura apontam as principais vantagens e as desvantagens de cada um dos métodos de síntese que estão agrupados na Tabela 3.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos métodos. Adaptado de R. Wang et al⁵⁸.

Método	Síntese	Vantagens	Desvantagens
Top-down	Eletroquímico	Pureza elevada, rendimento quântico elevado, reprodutibilidade.	Baixa produção, etapas de purificação, operação complexa.
	Ablação a laser	Controle morfologia Controle tamanho.	Operação complexa.
	Ultrassônico	Fácil operação.	Alto gasto energético, desgaste do equipamento.
Bottom-up	Hydrothermal	Rendimento quântico elevado, baixo custo, não tóxico.	Baixo rendimento.
	Decomposição térmica	Fácil operação, livre de solventes, baixo custo.	Distribuição não uniforme.
	Síntese por microondas	Tempo de reação curto, Tamanho uniforme, fácil controle.	Alto gasto energético, baixo rendimento.

1.1.5 Equipamentos de conversão: reator tubular PFR: (microrreator fluidodinâmico)

O reator é o cerne dos processos em fluxo, optou-se por utilizá-lo, neste trabalho, um reator tubular de escoamento empistonado (PFR), que é amplamente utilizado nas indústrias químicas e centros de pesquisa. Uma tendência que vem ocorrendo é a redução nas dimensões dos equipamentos, originando os reatores microfluídicos, que foram desenvolvidos no início dos anos 90, sendo projetados para trabalhar com fluxo de pequenas quantidades de reagentes líquidos dentro de canais com diâmetros de tamanho milimétricos a micrométricos, tais equipamentos fornecem as condições adequadas para que as reações ocorram, como por exemplo, a energia de ativação e o confinamento que melhoram significativamente o contato entre os reagentes, possibilitando uma maior conversão dos precursores em produtos.

A arquitetura básica dos reatores PFRs consiste em um tubo cilíndrico que é normalmente operado em estado estacionário. Os reagentes, à medida que fluem pela extensão do reator, são continuamente consumidos e convertidos nos produtos. Atualmente, trabalha-se em sistemas

microfluídicos⁵⁹⁻⁶¹ que fornecem um ganho para a indústria química, devido à redução da dimensão dos equipamentos como a potencialização na transferência de calor e de massa, o que permite confeccionar materiais em escala diminuta, reduzindo até a extensão dos parques industriais somado ao ganho da integração otimizada dos equipamentos, dando início a última revolução industrial somando com a internet das coisas (IoT).

Em contrapartida, houve uma redução na quantidade produzida de material frente aos grandes polos, o que vem sendo contornado pela associação de vários reatores, como o ganho obtido nas trocas térmicas e a maior homogeneidade das misturas reacionais propiciaram um controle melhor da reação, superior às tradicionais⁶¹, permitindo produzir materiais com propriedades mais pronunciadas, com conversão próxima a 100%, o que reflete na redução de subprodutos ou passivos, e contrabalança essa redução na produção.

Atualmente, a indústria está caminhando para a transição da 3ª Revolução para a Indústria do Amanhã, ou Indústria 4.0, produzindo equipamentos cada vez mais eficientes e a miniaturização das coisas está presente nesse contexto, tanto dos equipamentos quanto dos produtos. A Figura 13 ilustra o andamento desse cenário. As fábricas *pocktes* são a nova tendência para a descentralização da produção, reduzindo custo e tempo perdidos na logística e distribuição.

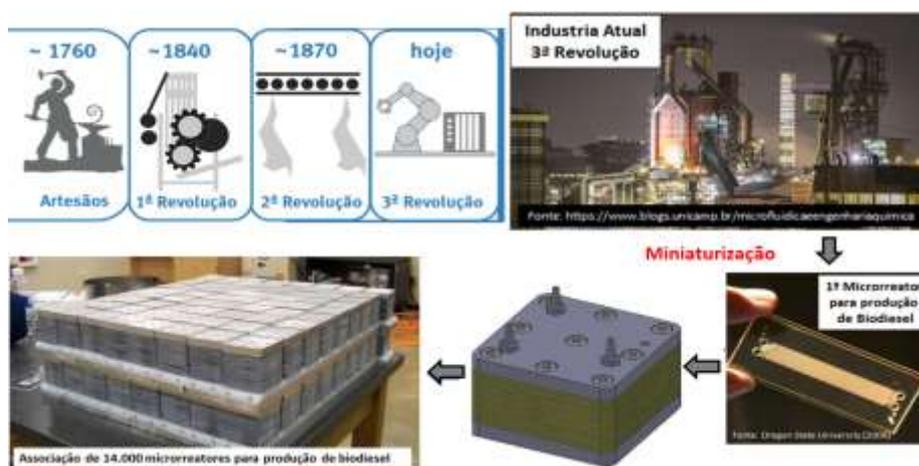


Figura 13. O caminhar da revolução industrial até a indústria 4.0. Figura adaptada de Billo et al.⁵³.

Nesses reatores, a elevada transferência de calor ocorre basicamente por dois princípios: por condução, seguindo a Lei de Fourier, da parede do tubo para o fluido interno, e por convecção, seguindo à Lei de Newton, tanto dos gases de ventilação forçada da estufa que aquecem o reator como também na sua parte interna pela convecção dos fluidos dentro das gotas reacionais. Essas são as leis envolvidas no controle térmico. Para a transferência de massa o que governa é a forma difusiva, seguindo os princípios da 2ª Lei de Fick, na qual a densidade do fluxo difusivo é proporcional ao gradiente de concentração (*drive force*) resultando no fluxo de material fornecendo

um contato efetivo entre os reagentes que é auxiliado pelo grande confinamento nos canais e pela geração de sistemas multifásicos. O calor condutivo também influencia diretamente no gradiente de massas, pois o calor flui quase diretamente das paredes do reator para o meio reacional e aumenta a energia cinética dos reagentes fornecendo a energia de ativação para promover a reação, por isso, esses são os parâmetros dominantes no processo de fluxo de massas neste sistema reacional^{62,63}.

Ressalta-se que as taxas de transferência de massa e de calor são inversamente proporcionais ao quadrado do tamanho do canal, ou seja, quanto menor for o diâmetro do reator mais intenso serão as transferências no sistema⁶⁴. Essa melhoria na taxa de transferência de calor é decorrente da alta proporção de área superficial por volume de canais⁶⁴ o confinamento e a elevada proporção de área superficial intensificam a transferência de massa, que permitem uma elevada conversão sem prejudicar a morfologia e a monodispersidade dos nanomateriais produzidos por equipamentos com essa configuração. Por outro lado, a redução esbarra nas forças de atrito causadas pelas paredes que aumentam significativamente, dificultando o escoamento e podendo causar o entupimento de todo o sistema. Todos esses fatores devem ser avaliados para encontrar o equilíbrio entre os prós e contras.

O desafio que surge ao trabalhar com regime de escoamento mais lento é garantir o conjunto de tempos de nucleação rápida e crescimento mais lento, evitando que os reagentes ao fluírem nas tubulações, sofram muita interação das paredes que retardam os líquidos nas regiões mais periféricas, formando um perfil parabólico de velocidade típico no escoamento laminar, mas como ocorreu a segmentação do fluxo em gotas reduziu-se esse problema de formação do perfil de velocidade de escoamento, mantendo uma velocidade uniforme de todos reagentes.

O reator com diâmetro interno reduzido e disposto em formato de serpentina propicia condições específicas formando um fluxo distinto. Associado a isso, quando se trabalha com bomba peristáltica e sob aquecimento elevado observa-se a formação de um escoamento que permite usar as equações de projeto mesmo com um regime diferente do turbulento, o efeito é conhecido como escoamento secundário ou escoamento secundário de Dean⁶⁵⁻⁶⁷, que permite um fluxo interno dentro de cada bolha reacional, que fica confinada entre bolsões de ar, e garante a homogeneidade da velocidade dos elementos assemelhando-se a um regime turbulento onde a média das velocidades é constante.

A elevada temperatura contribuiu com o fluxo nos equipamento, resultando em um sistema multifásico (líquido-vapor) originado pelo movimento da bomba peristáltica e pelas bolhas de vapor/gases que se formaram devido à temperatura elevada confinando os reagentes.

Geometricamente as gotas confinadas servem como reatores individuais, conforme mostrado na Figura 14-A. À medida que as gotas se movimentam, as paredes induzem dois fluxos contracirculantes. Essas forças podem ser intensificadas caso se use canais curvos que produzam vórtices

assimétricos conforme citado o fluxo de Dean, representado na Figura 14-B. Canais retos produzem fluxo contra-circular relativamente simétrico dentro das gotas, enquanto canais curvos produzem vórtices assimétricos⁶⁴, que proporcionam uma melhor interação entre os reagentes devido a oscilação dos vórtices. A Figura 14-C ilustra uma reação desde o início usando junções multifluxo que permitem inserir vários reagentes e formar as bolhas reacionais que ficam confinadas e reagindo durante o percurso e em constante fluxo devido a convecção dos vórtices, semelhante ao utilizado no reator do protótipo. A Figura 14-D ilustra uma disposição do reator em formato de serpentina e o efeito ocasionado dentro das bolhas

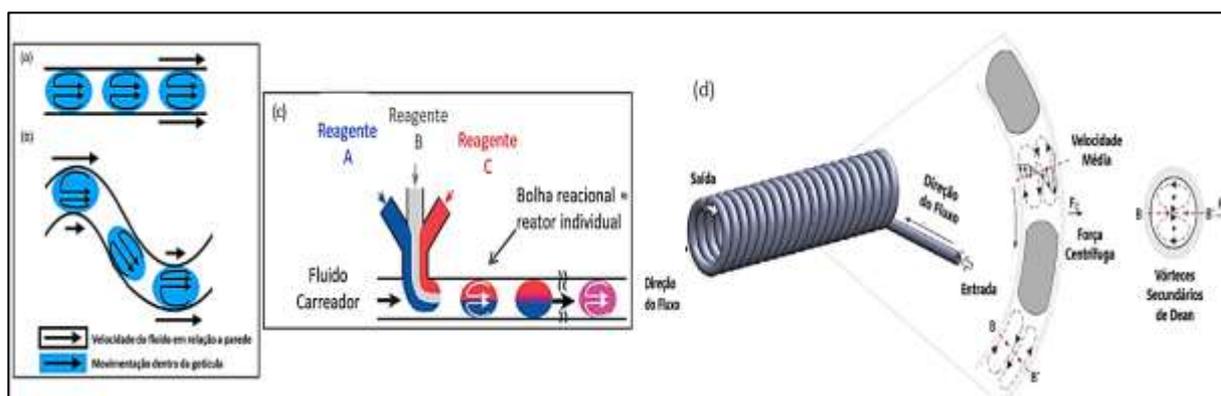


Figura 14. Gotas formadas em escoamento multifásico, movendo-se através de canais (a) retos, (b) curvos, (c) processo reacional ocorrendo a formação das gotas (d) Vórtices secundários de Dean. Figura adaptada Robert et. al.⁶⁴ e Kurt et al.⁶⁷.

Para calcular a conversão dos produtos quando se trabalhar com reator tubular empistonado (PFR), para a produção de nanomateriais, busca-se operá-los em estado estacionário, considerando que as variáveis de estado como pressão e temperatura são constantes ao longo da reação, além da composição do meio reacional, apesar de os processos reativos e de transporte estarem em andamento, ou seja, todas as variáveis permanecem constantes independentemente do tempo em um ponto infinitesimal determinado⁶⁸, para poder utilizar as equações de projeto para tais equipamentos. No entanto, tais variáveis como, por exemplo, a composição dos participantes na reação química permanece como uma função do volume ou do eixo axial do equipamento⁶⁹, ou seja, variam com a posição no percurso do equipamento. As condições termodinâmicas e a cinética da reação são influenciadas diretamente pelo volume do reator, por isso, o volume dos equipamentos envolvidos na reação é usado nos cálculos para obter a conversão dos reagentes em produtos.

Considera-se ainda a inexistência de dispersão e de gradientes de radiais de temperatura, velocidade ou concentração no reator, além da ocorrência de escoamento similar ao turbulento (velocidade uniforme), de tal forma que a hipótese de fluxo empistonado pode ser adotada e o sistema reativo pode ser modelado como um reator do tipo PFR.

Com relação às equações de balanço de massa para reatores ideais, utilizou-se um elemento infinitesimal de volume, conforme mostra a Figura 15 esquemática de um reator PFR⁶⁸.



Figura 15. Esquema de um reator do tipo PFR sem variação radial de velocidade, concentração, temperatura ou taxa de reação.

É possível obter o volume do equipamento através da Equação 1. Esse valor será importante para o cálculo da conversão dos produtos.

Equação 1

$$V = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot L$$

Os componentes do meio reacional à medida que prosseguem pelo reator são consumidos na reação química de conversão formando os produtos. Dependendo do modo de operação do reator e da configuração do reator, a equação geral do balanço molar (Equação 2) pode ser empregada para avaliação do comportamento do processo⁶⁸.

Equação 2

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

Onde:

F: fluxo molar do componente;

r: taxa [moles tempo⁻¹ volume⁻¹];

N: número de moles do componente.

No caso particular de reatores tubulares, conceitualmente, sob o ponto de vista de modelagem (ou projeto), o reator é dividido em subvolumes, onde o comportamento reacional deve ser avaliado. Baseando-se um volume diferencial suficientemente pequeno, infinitesimal, de modo que não haja variação espacial na taxa de reação dentro desse volume, permite-se a simplificação do termo representativo da taxa de reação, resultando na Equação 3⁶⁸.

Equação 3

$$\Delta G_j = \int^{\Delta V} r_j dV = r_j \Delta V$$

Em que:

G: taxa molar gerada;

r: taxa [moles tempo⁻¹ volume⁻¹];

N: número de moles do componente.

Então como não há acúmulo no sistema (sistema reacional conduzido em estado estacionário), e tomando-se como base a Equação 4 aplicada a um elemento infinitesimal de volume do reator.

Equação 4

$$\begin{bmatrix} \text{Fluxo Molar} \\ \text{Entrada} \\ \text{no Volume } V \\ \text{Espécies}_j \\ \text{mols/tempo} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Fluxo Molar} \\ \text{Saída} \\ \text{no Vol } (V + \Delta V) \\ \text{Espécies}_j \\ \text{mols/tempo} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Fluxo Molar} \\ \text{Geração} \\ \text{no Vol } (\Delta V) \\ \text{Espécies}_j \\ \text{mols/tempo} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Fluxo Molar} \\ \text{Acumulação} \\ \text{no Vol } (\Delta V) \\ \text{Espécies}_j \\ \text{mols/tempo} \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} \text{Entrada} & - \text{Saída} + \text{Geração} = \text{Acúmulo} \\ F_{j|v} & - F_{j|v+\Delta v} + r_j \Delta v = 0 \end{aligned}$$

Dividindo a Equação 4 por ΔV e rearranjando, tem-se a Equação 5:

Equação 5

$$\left[\frac{F_{j|v+\Delta v} - F_{j|v}}{\Delta v} \right] = r_j$$

O termo entre colchetes da Equação 5 é semelhante a definição de derivada que pode ser expressa na Equação 6:

Equação 6

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right] = \frac{df}{dx}$$

Sendo assim, tomando o limite quando ΔV tende a zero em um ponto infinitesimal (Equação 6), obteve-se a forma diferencial do balanço molar em estado estacionário para um reator PFR, que será usado para os cálculos nesse trabalho, conforme detalha a Equação 7:

Equação 7

Para sistemas reacionais com escoamento, de forma genérica, o fluxo molar (F_j) do componente j é normalmente expresso como uma relação entre a conversão (X) da reação e o fluxo molar de entrada do componente j , como mostra a Equação 8.

Equação 8

$$F_j = F_{j0} - F_{j0}X$$

Admitindo-se a condição de regime permanente e analisando um ponto infinitesimal, o balanço de massa pode ser expresso pela Equação 9:

Equação 9

$$F_{A0} dX = (-r_A) dV$$

Em que :

F_{A0} : é o fluxo molar de entrada do reagente A;

X : é a fração convertida do reagente;

r_A : é a taxa de reação;

V : é o volume do reator.

E o fluxo molar de entrada do reagente pode ser definido como o expresso na Equação 10:

Equação 10

$$F_{A0} = C_{A0} v_0$$

Em que:

C_{A0} : Concentração inicial do componente A;

v_0 : vazão.

Substituindo na Equação 9 os termos da Equação 10, e integrando-a usando como reagente em estudo o componente A, encontra-se o novo termo τ (tempo espacial) que é útil avaliar a conversão da reação. Pode-se calcular o tempo espacial permitindo encontrar a constante cinética da reação (K), variável importante para avaliação do comportamento cinético da reação, conforme Equação 11:

Equação 11

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_j}$$

Onde:

τ : tempo espacial;

V : volume do reator;

v_0 : vazão.

1.1.6 Cinética da reação para os C-dots

Buscando os dados na literatura verifica-se que a reação de formação dos C-dots segue um comportamento cinético de 1ª ordem irreversível⁶⁸, e para tal ordem reacional pode-se expressar pela Equação 12:

$$-r_A = KC_A = KC_{A0}(1 - X)$$

Somando o cálculo de cinética química e os cálculos de reatores, é possível substituir na Equação 11 e na Equação 12 e, simplificando, consegue-se deixar a equação em função da taxa de conversão, da constante de equilíbrio e do tempo de espacial, conforme Equação 13:

$$\tau = C_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-KC_{A0}(1 - X)}$$

$$\tau = \frac{C_{A0}}{-KC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX}{(1 - X)}$$

$$\tau = -\frac{1}{K} \ln(1 - X)$$

Em que:

v_0 = vazão (mL/h);

V = volume (mL);

K = Constante cinética de 1ª ordem (h⁻¹);

X = conversão da reação;

C_{A0} = Concentração inicial do componente A.

O desenvolvimento desses cálculos permitiu-se chegar a equação que correlaciona o tempo de residência (ou tempo espacial) expresso pela letra τ que pode ser obtido pela divisão do volume reacional pela vazão, com a conversão do reagente em produto, fazendo uma análise na corrente de saída, verificando a constante cinética K , permitindo calcular a conversão dos reagentes em produtos. Assim calculou-se a conversão dos produtos.

Assim, o trabalho desenvolvido nesta tese contemplou a construção de um protótipo semi-industrial microfluídico com reator PFR acoplado a um vaso expensor para produção em fluxo contínuo, o escalonamento do processo produtivo de síntese dos C-dots-N, a obtenção dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a concepção de uma unidade fabril. Acompanhado de sua aplicação no campo para validação agrônômica da eficácia do produto. Trabalhou-se na construção de materiais nanoestruturados, em grande escala para aplicação em campo, que apresentem propriedades ativas como nanofertilizantes e/ou nanobioestimulantes para intensificar os processos metabólicos nas plantas fazendo-as produzir mais ou suportarem condições adversas evitando a perda de produção, mitigando com isso a fome.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir nanoinsumos em escala industrial de forma a contribuir para a intensificação agrícola e redução da fome, desnutrição e degradação ambiental.

2.2 Objetivo Específico

- Sintetizar nanopartículas de carbono (C-dots) com grupos nitrogenados em sua superfície (C-dots-N);
- Construir um protótipo semi-industrial eficiente para produção em fluxo das nanopartículas de carbono;
- Obter as condições de contorno para a produção do material em conformidade com as especificações técnicas, os parâmetros termodinâmicos e cinéticos possibilitando a escalabilidade do processo;
- Caracterizar físico-quimicamente as nanopartículas de carbono (microscopia eletrônica (HRTEM), densidade, espectroscopia Raman, difração de raios X, análise elementar e carbono orgânico total, termogravimetria, emissão atômica, infravermelho, espectroscopia de fluorescência, potencial quelante, potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico, espectroscopia de UV-Vis, rendimento quântico, espectroscopia de fotoelétrons por raios X) e fotodegração;
- Avaliar o potencial agrônômico do produto em grande escala;
- Avaliar o impacto econômico do produto.

3 Material e métodos

3.1 Material

3.1.1 Reagentes

Tabela 4. Reagentes utilizados.

	Reagentes	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
1	Água destilada	H ₂ O	Laboratório Lima	100
2	Hidróxido de Cálcio	Ca(OH) ₂	Neon	95
3	Hidróxido de Sódio	Na(OH)	Neon	97
4	Sulfato Ferroso Heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Vetec	99
5	Nitrato Ferrico	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Synth	99,5 - 100,5
6	Sulfato de Quinina	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	Sigma Aldrich	99 - 101
7	Hidróxido de Potássio	K(OH)	Vetec	99
8	Cloreto de Potássio	KCl	Dinâmica	99,5
9	Ácido Maleico	C ₄ H ₄ O ₄	Merk	99,5
10	Ácido Decanoico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Merk	99
11	Ácido Caprílico	C ₈ H ₁₆ O ₂	Synth	100
12	Ácido Láctico	C ₃ H ₆ O ₃	Sigma Aldrich	99
13	Ácido Fosfórico	H ₃ PO ₄	Multichemie	98,5
14	Acido Hipofosforoso	H ₃ PO ₂	Merk	50
15	Ácido cítrico Monohidratado	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	Synth	99,5 - 100,5
16	Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merk	95 - 97
17	Ácido Clorídrico	HCl	Qhemis	36,6 - 38
18	Ácido Nítrico	HNO ₃	Qhemis	64 - 66
19	Borax (borato de sódio)	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄]·8H ₂ O	QuimiSulSC	99
20	Ureia	NH ₂ CONH ₂	Heringer	99
21	Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Neon	28 - 30
22	Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	Neon	98 - 99
23	DMA - dimetilamina	(CH ₃) ₂ NH	Meta Química	59,5 - 61,5
24	Nitrato de amônio			
25	Tioureia	CH ₄ N ₂ S	Exodo	99
26	D-(+)-Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Merk	45
27	Aminoácido L-Cisteína	HSCH ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H	Merk	98
28	Resíduo agrícola	-	Grupo Mars	-

3.1.2 Equipamentos

Tabela 5. Equipamentos utilizados.

Equipamentos	
1.	Erlenmeyer capacidade de 400 mL
2.	Banho ultrassônico
3.	Tampa para erlenmeyer

4. Estufa de circulação forçada [Temperatura até 200 ± 1 °C]
 5. Tubulação Ptfе (politetrafluoretileno) $d_i = 2$ mm, $L = 24$ metros
 6. Grampos para restrição de passagem de fluido
 7. Conexão em formato de Y para tubulação de $d_i = 2$ mm
 8. Conexão em formato de T para tubulação de $d_i = 2$ mm
 9. Recipiente com capacidade para 4,5 litros de água
 10. Bomba peristáltica de duas vias com controle de velocidade
 11. Haste com suporte e braçadeira
 12. Balança analítica precisão de 04 casas decimais
 13. Kitassato
 14. Vaso expensor de borossilicato 400 mL
 15. Recipiente de vidro para secagem do material
 16. Funil para filtragem
 17. Filtro Papel
 18. Espatula de aço inox
 19. Tubos e Frascos para armazenar material
-

3.2 Metodologia

3.2.1 Equipamentos e processo de produção

Devido ao sigilo patentário, referente ao documento de proteção intelectual número: BR 10 2020 002172-9³⁰, alguns dados serão informados de forma genérica para evitar o acesso a informações críticas, que decorreriam em quebra de sigilo e possíveis sanções judiciais. O depósito foi realizado junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), um dos responsáveis por essa proteção no Brasil. Essa foi uma das tecnologias produzidas e pertence às instituições Universidade de Brasília, Embrapa e KrillTech.

Preparo das soluções precursoras

Pesou-se 300 g dos reagentes fontes de carbono (entende-se como fontes de carbono os ácidos caprílico, cítrico, decanóico, láctico, maléico, entre outros ácidos de cadeia curta, glucose e até mesmo biomassa) e 150g dos reagentes fontes de nitrogênio (entende-se como fontes de nitrogênio anilina, nitrato de amônio, DMA, hidróxido de amônio, ureia, tioureia e cisteína) solubilizou-os individualmente ficando as fontes de carbono em um erlenmeyer e as fontes de nitrogênio em outro. Utilizou-se balança analítica de 4 dígitos decimais para a pesagem. Adicionou os reagentes em erlenmeyers independentes com capacidade de 250 mL que foram completados com água destilada até o volume de 200 mL. Para garantir a solubilização total foram submetidos a um banho ultrassônico por 30 minutos, conforme detalha a Figura 16-A. A Figura 16-B detalha os

erlenmeyers com os reagentes e água destilada antes do banho ultrassônico mostrando a presença de corpo de fundo. A Figura 16-C ilustra os frascos com os reagentes totalmente solubilizados após 5 minutos de banho ultrassônico. Após essa etapa, completou-se o volume dos erlenmeyers até o seu limite de 250 mL, totalizando 500 mL de solução precursora, que foi reposta constantemente no andar da síntese. A Figura 16-D ilustra a disposição dos reagentes para a síntese, em que foi necessário colocar um suporte para sustentar a junção de entrada denominada JY-01 e evitar que as tubulações saíssem das vidrarias, e também, as mantivessem na mesma posição, pois o *setpoint* da sucção foi ajustado através da pressão imposta pelos grampos que restringiam o fluxo, caso eles variassem sua posição poderia interferir na dosagem. A Figura 16-E destaca as válvulas (V-01 e V-02) que restringem o fluxo dos reagentes (grampos verdes) indispensáveis, pois os reagentes nessa etapa devem entrar na mesma quantidade (mL) para reagirem na estequiometria projetada. Por apresentarem densidades diferentes ao serem succionados pela mesma bomba apresentaram uma diferença na vazão, por isso o fluxo de um dos reagentes precisou ser estrangulado evitando ser consumido mais rápido.



Figura 16. A) reagentes já pesados; B) reagentes logo após ser adicionada água destilada; C) reagentes após 5 minutos de banho ultrassônico; D) disposição dos reagentes para a reação; E) detalhe das válvulas (V-01 e V-02) e do misturador JY-01.

Com esses reagentes precursores devidamente pesados e solubilizados é possível alcançar o balanço estequiométrico desejado. Em seguida, no processo de síntese são sugados pela bomba peristáltica para adentrarem no reator tubular que já deve estar aquecido, assim inicia-se a formação dos C-dots-N.

3.2.2 Simulação do processo

Para iniciar o processo de produção em fluxo contínuo, uma simulação do processo utilizando software livre COCO[®] (versão 3.4.0.12) foi realizada para validar a configuração e disposição dos equipamentos que foram projetados nos escopos conforme detalha o fluxograma final apresentado na Figura 17, porém inúmeras tentativas e ajustes experimentais no processo foram necessários até alcançar essa configuração, buscando alcançar um resultado de conversão elevada, pois não se dispunha de todos os dados termodinâmicos para a simulação, os pacotes termofísicos, sendo necessário obtê-los experimentalmente. Outro software utilizado foi o software comercial Ansys (versão estudante 2.0) trabalhando com a fluidodinâmica computacional, para avaliar o fenômeno da redução na vazão operando em regime de fluxo empistonado seguímentado em bolas e do efeito da formação do fluxo secundário de Dean, que ocorre devido à curvatura da tubulação em espiral e o fluxo é acelerado recebendo energia cinética da bomba e gravitacional, o que resulta no fluxo escoante, um conjunto de forças que se somam e geram os vórtices dentro das gotas reacionais.

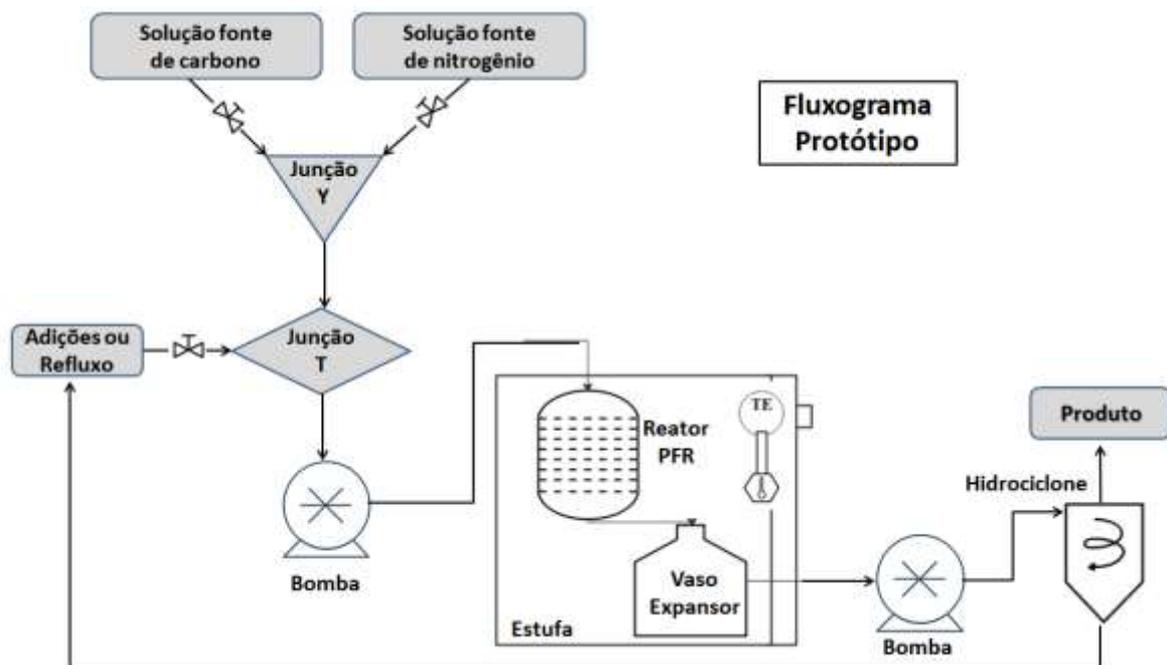


Figura 17- Fluxograma do protótipo.

3.2.3 Construção do protótipo

O equipamento central desse protótipo foi um microrreator tubular tipo PFR (reator de fluxo empistonado), que foi disposto em forma de serpentina e fixado em um suporte para evitar que se alterasse o diâmetro das circunferências em espiral, cujo diâmetro médio ficou em 15 cm. O reator

possui comprimento total de 20 m, diâmetro interno de 2 mm e diâmetro externo de 4 mm, apresenta capacidade volumétrica de 62,83 cm³. Foi confeccionado em PTFE (politetrafluoretileno ou Teflon), que suporta uma amplitude térmica elevada podendo trabalhar na faixa de -180 até +260 °C, alta resistência química, capacidade calorífica $C_p = 1050$ [J/Kg K] e é totalmente inerte para os componentes dessa reação. Sua superfície interna extremamente lisa com fator de atrito (f) na ordem de 0,05 e a interação nula com o reagente evita incrustações e auxilia no escoamento dos materiais, conforme ilustra a Figura 18, que justifica a escolha do tipo de material para esse reator.

PRODUTOS	Aço Carbono	Aço Inox 304	Aço Inox 316	Liga 20	Monel	Níquel	Hastelloy	PTFE/PE/PPA
Ácidos Misturados	C	B	B	A	D	D	E	A
Solvente (água)	A	A	A	A	A	A	A	A
Compostos nitrogenados e carbonáceos	C	B	B	B	B	B	B	A

Figura 18 - Aplicações de diferentes materiais para confecção de tubulações baseadas nos reagentes usados. Legenda da tabela: A) ótimo B) Bom C) Regular D) Não Recomendado E) Dados insuficientes⁷⁰. [adaptada]

Em série ao reator conectou-se um vaso expensor de borossilicato com adaptações na tampa para entrada e saída, onde a entrada ficou ajustada na parte superior e na saída à tubulação foi ajustada para descer até o fundo do vaso expensor, permitindo assim a sucção dos efluentes sem a entrada de bolas que prejudicassem o escoamento contínuo. Aumentou o tempo de residência dos produtos em formação e auxiliou na incorporação de gases nitrogenados na matriz carbônica, evitando geração odores. Esse vaso possui volume de 500 cm³, destaca-se que durante o processo o vaso expensor não ficou totalmente preenchido com a solução líquida, apresentando volume ocupado de fase líquida de 480 cm³; o restante ficou preenchido com gases e vapores. Para finalizar o processo de síntese das nanopartículas, conectado em série ao vaso expensor, tem um trocador de calor (resfriador) que tem a mesma composição do reator com mesmo diâmetro interno, mas com 4 m de comprimento. O trocador de calor ficou disposto em espiral e submerso em banho de gelo e água, resfriando os produtos reacionais e condensando vapores que se adsorvem na superfície dos C-dots-N. A temperatura de descarga dos produtos ficou na faixa de 45 °C avaliada periodicamente através de termômetro de bulbo.

A velocidade imposta pela bomba foi 0,5 rpm que imprimiu uma vazão dos efluentes de 3 cm³ min⁻¹, quando o processo encontra-se em equilíbrio com a temperatura desejada constante, pois a temperatura dos reagentes imprimem uma pressão contrária ao fluxo, então quando em equilíbrio que se mediu a vazão dos produtos efluentes do trocador de calor. Os reagentes permaneceram de 150 a 180 min entre a alimentação e a descarga dos produtos formados.

Com essas informações obtidas devido as configurações e disposição do protótipo e em conjunto utilizando as informações medidas no processo pode-se calcular o calor transferido para a solução usando a equação de calor. Obtendo a Equação 14

Equação 14

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Para encontrar m (massa) pode substituir pela vazão (Q) multiplicado pela densidade (ρ).

$$Q = v \cdot \rho \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Em que:

Q: calor [W ou J s⁻¹]

v: vazão [mL s⁻¹]

C_p: capacidade calorífica [KJ Kg⁻¹ K⁻¹]

ΔT : variação temperatura [K]

Com essa equação é possível determinar o capacidade calorífica que o material precisa para a sua conversão, valor mantido em sigilo devido ao segredo patentário.

O aquecimento do conjunto reacional foi constante e realizado pela estufa de ventilação forçada com controle de temperatura ($\pm 1^\circ\text{C}$). O diâmetro reduzido do reator transmite uniformemente o calor para os reagentes que percorrem toda sua extensão reduzindo formação de gradientes. Os reagentes ao serem impulsionados pela bomba absorvem energia cinética que permite o escoamento e como possuem agitação térmica somado com a disposição em espiral e ainda com o auxílio da força da gravidade reduz-se a formação de precipitados e pontos quentes pelo percurso.

O reator descarrega no vaso expensor que permite aos produtos em formação terem maior tempo de residência outro fator que também ocorre devido à expansão volumétrica causada pela adição do vaso é a alteração do equilíbrio líquido-vapor que somado ao tempo maior de residência e a sucção realizada somente na parte inferior do vaso colaboram para a maior captura de elementos nitrogenados na matriz carbonácea, importante quando se deseja aplicar o nanomaterial para a nutrição vegetal, pois esse elemento é um dos macronutrientes indispensáveis .

Após essa etapa, sob aquecimento contínuo, os produtos são sugados pela outra via da bomba que é conectada à saída do trocador de calor até que se forme o fluxo contínuo e os produtos fluam por si só, após a formação do regime de escoamento contínuo desconecta-se a bomba e deixa-se que os produtos fluam livremente. Eles são descarregados tangencialmente no kitassato que recebe a saída do trocador de calor por sua entrada lateral e como esse trocador de calor sofreu uma deformação térmica para apresentar uma curvatura na extremidade final direcionam os produtos

para a parede da vidraria, que através da força centrífuga e da gravidade facilitam a separação por diferença de densidade do produto acabado com o produto ainda em formação. Por fim, a via da bomba desconectada após a formação do contínuo é conectada em definitivo a tubulação de sucção do produto final que fica posicionada à uma diferença de altura do fundo da vidraria, o que permite aos efluentes do trocador de calor decantarem e que os produtos sobrenadantes do topo sejam sugados.

3.2.4 Equipamentos utilizados na caracterização dos nanomateriais

3.2.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A análise de distribuição de tamanho da nanopartícula produzida foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)⁷¹. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JEM 2010 (JEOL, Akishima, Japão), pertencente à Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia-GO, operado a uma voltagem de aceleração de 200 kV. As soluções aquosas dos materiais foram depositadas em uma tela de cobre revestida por 400 malhas (Ted Pella Inc, Redding, Estados Unidos) e secas ao ar. As imagens foram analisadas usando-se o software Image J (NIH, Rockville, Estados Unidos). A distribuição e cálculo das curvas foram realizados pelo software Origin 2019.

3.2.4.2 Picnometria

As medidas de densidade do material foram realizadas em estado sólido por picnometria a gás. Utilizou-se o equipamento AccuPyc II 1340 V1.09 (Micromeritics Instrument – USA) para a determinação dos volumes e das densidades, trabalhou-se com gás hélio [He] para realizar as medidas de volume dos pós de nanopartícula²². Esse teste foi realizado em 40 amostras do material produzido em diferentes dias sem inserção de dopantes, somente os C-dots-N. As amostras foram divididas em quatro grupos, dois deles foram submetidos à moagem em almofariz e pistilo por 10 minutos e os dois outros, não. Os resultados foram analisados pelo software Origin 2019 o teste de análise estatística aplicada foi o teste de Tukey, que consiste na análise da variância e a comparação múltipla entre as médias dos experimentos

3.2.4.3 Difração de raios X

As medidas foram realizadas utilizando um difratômetro de raio-X⁷² da marca Rigaku modelo Miniflex 600 com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) pertencente ao Laboratório de Nanociência da Faculdade de Ceilândia da UnB, que analisou as nanopartículas em pó, que foram previamente maceradas em almofariz de ágar por 10 minutos. A análise do difratograma foi

realizada utilizando o software X'pert que permitiu obter informações sobre o espaçamento cristalino da partícula e sobre o pico de maior intensidade, e ainda permitiu realizar o refinamento de Rietveld para as estruturas encontradas, utilizou-se a equação de Scherrer, para calcular o diâmetro médio das partículas.

3.2.4.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman⁷³ foram realizadas utilizando um microscópio modelo Labram HR Evolution Horiba acoplado a um detector CCD (Charge Coupled Device) pertencente ao laboratório do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Analisou-se o material sólido com moagem prévia com almofariz e pistilo por 10 min. Nestas medidas utilizou-se um laser verde de diodo 10% semiconductor com grade de 18.000 linhas mm^{-1} , com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 512 \text{ nm}$.

3.2.4.5 Análise elementar CHNS-O e carbono orgânico total (TOC)

As medidas de análise elementar⁷⁴ foram realizadas utilizando um analisador elementar (CHNS-O) modelo 2400 Series II (Perkin Elmer, Stanford, Estados Unidos) pertencente a Embrapa Cenargen, onde o teor de oxigênio foi obtido através da diferença das porcentagens.

As medidas de análise de teor de carbono total (TOC) foram realizadas utilizando um analisador de carga orgânica total (Shimadzu, Kyoto, Japão), pertencente ao Laboratório de Inorgânica e Materiais - LIMA da UnB, em soluções aquosas da nanopartícula, com concentração variando de 200 mg L^{-1} a 1000 mg L^{-1} .

3.2.4.6 Termogravimetria

As curvas de TGA⁷⁵ foram realizadas em triplicatas utilizando o equipamento de análise termogravimétrico modelo: tga701 marca: Leco #Número de série: 4067; pertencente à Embrapa Cenargen. Observou-se 3 estágios de perda de massa. Trabalhou-se com rampa de aquecimento de 6° min^{-1} utilizando ar sintético (atmosfera oxidante) e permaneceu por 3 horas nesse estágio, onde ocorreu temperatura de patamar de 107° C ; em seguida, alterou-se a atmosfera para redutora utilizando nitrogênio, com rampa de aquecimento de $43^\circ \text{ C min}^{-1}$ e a temperatura atingiu 950° C , essa etapa perdurou por 45 min; por fim, o último estágio, ocorreu uma queda abrupta na temperatura chegando até 600° C , depois voltando a subir, e ficando no patamar de 750° C , essa oscilação é atribuída à combustão do restante da amostra pois novamente voltou-se com a atmosfera oxidante.

3.2.4.7 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier

As análises de infravermelho⁵⁷ foram realizadas utilizando um espectrofotometro Shimadzu modelo IRPrestige-21 pertencente à Universidade de Brasília – FCE/UnB. Os espectros do infravermelho obtidos foram registrados na região espectral de 4000-400 (cm^{-1}). O preparo das amostras para análise envolveu a remoção de todo o solvente, secagem branda. Com o material já seco, uma alíquota de cada amostra foi mascerada junto com o sal de brometo de potássio (KBr), no grau espectroscópico na proporção de 1:5 e a mistura foi pastilhada com o auxílio de uma prensa hidráulica aplicando 7.000 kgf. As pastilhas foram mantidas em um dessecador até a hora da análise. Os resultados foram analisados no software Origin 2019.

3.2.4.8 Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível.

As análises de ultravioleta-visível⁷⁶ foram realizadas em um espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 8454 (Agilent, Santa Clara, Estados Unidos). Pertencente à FCE-UnB. Utilizou-se cubeta de quartzo com 1 cm de aresta e 2,5 mL de solução por medida. E varreu-se de 200 nm à 800 nm todas as medidas.

3.2.4.9 Fotoluminescência

Os espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Fluorolog (Horiba Scientific, Kyoto, Japão). Primeiro varreu-se o espectro de excitação, após esse processo com a informação do pico de excitação, produziu-se o espectro de emissão das soluções. Utilizou-se cubeta de quartzo com aresta de 1 cm, preenchida com 2,5 mL de solução, operando o equipamento com abertura de fendas de entrada e saída em 1 nm, soluções mais concentradas e foi necessário abrir a fenda de saída para 2 nm. Com incidência da radiação luminosa em FF (front face) e análise por meio de monocromador, corrigindo o ruído do sinal (S2c/R1). Os gráficos foram gerados pelo software do próprio equipamento e agrupados pelo software origin 2019.

3.2.4.10 Análise de complexação

Para calcular a constante de complexação, primeiramente produziu-se uma solução padrão de nanopartícula 50 mg L^{-1} que foi submetida ao processo de dopagem variando de 0,01 até 0,1 mmol de ferro para determinar o valor de K de complexação para esse cátion, trabalhou-se com sulfato ferroso e a complexação foi realizada utilizando o protótipo construído. Verificou-se via fluorescência que o pico de maior emissão ficou centrado em 430 nm quando sofreu excitação com

comprimento de onda de 350 nm, por isso, foram utilizados como referência padrão para determinar a constante.

Foram preparadas 10 soluções em que se variou a concentração do íon complexante de 0,00 mmol a 0,1 mmol, utilizando sulfato ferroso como fonte do cátion. Em seguida, foram preparadas as soluções e deixadas em repouso para verificar o comportamento do material, se haveria precipitação; como não houve, foram realizadas as medidas fotofísicas com os parâmetros já previamente obtidos para a partícula pura.

Usou-se para a análise o equipamento espectrofluorímetro marca F-7000 FL (Horiba Scientific, Kyoto, Japão). Para os cálculos trabalhou-se com a equação de Benesi-Hildebrand^{77,78} que utiliza o inverso da diferença entre a emissão pura versus a concentração dos íons conforme a Equação 15 demonstra, com esses dados é possível quantificar a constante de complexação K_{Fe} usando a equação da reta linearizada.

Equação 15

$$\frac{1}{F_x - F_0} = \frac{1}{F_{max} - F_0} + (F_{max} - F_0) \frac{1}{k[Fe]}$$

Em que:

F_x = intensidade da emissão fotoluminescente excitação fixa em 350 nm com concentração X do complexante;

F_0 = intensidade da emissão fotoluminescente excitação fixa em 350 nm sem adições;

F_{max} = intensidade da emissão fotoluminescente excitação fixa em 350 nm com concentração máxima de complexante, como o efeito é de supressão da emissão esse valor tende à zero;

$K[Fe]$ = constante de complexação.

3.2.4.11 Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico

As análises de carga da partícula e o diâmetro hidrodinâmico⁷⁵ foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano Malvern, do Laboratório de Nanociência da FCE-UnB, com célula de fluxo de quartzo (DTS1070) e um módulo de titulação automático MPT-2 Malvern que permitiu a variação do pH da solução acoplado à célula de medição e controlado pelo software do equipamento forneceram os parâmetros de tamanho, o potencial zeta, a condutividade e o índice de polidispersão das nanopartículas de carbono, por meio do espalhamento dinâmico da luz.

Avaliou-se primeiramente soluções da nanopartícula pura variando a concentração de até 180 mg L⁻¹, em seguida escolheu-se como solução padrão à solução com concentração de 40 mg L⁻¹

e utilizando o refluxo do equipamento complexou sua estrutura com boro usando de uma solução de ácido bórico à 2% de íon boro em relação à nanopartícula base massa-massa. Outra complexação ocorreu com ferro utilizando uma solução de sulfato ferroso à 1% do cátion em relação à nanopartícula base massa-massa. Por fim, complexou com o par potássio e fósforo. Devendo primeiramente adicionar o cátion usou-se uma solução de nitrato de potássio em uma proporção de 15% em relação à nanopartícula base massa-massa, já para o ânion utilizou-se uma solução de ácido fosfórico em uma proporção de 2% em relação à nanopartícula base massa-massa.

Para realizar as análises, o sistema de titulação automatizada acidificou as amostras com ácido nítrico [HNO₃] concentrado [1,0M] até atingir o pH de 1,6 e, em seguida, por titulação aplicou-se soluções de hidróxido de sódio [NaOH] em uma das concentrações [0,1 e 0,01M], que elevaram o pH, e realizaram as medidas do potencial Zeta e do diâmetro hidrodinâmico.

Por fim, preparou-se uma solução nutritiva utilizada em hidroponia sem a adição dos íons quelatos de ferro para avaliar o potencial máximo tolerável para a complexação desse mix de elementos nutritivos. A conhecida solução nutritiva⁷⁹ de Hoagland & Arnon em que utilizou-se 120 g de nitrato de potássio, 20 g de fosfato monoamônico, 24 g de sulfato de magnésio, 60 g de nitrato de cálcio, 0,1 g de sulfato de cobre, 0,2 g de sulfato de zinco, 1,0 g de sulfato de manganês, 0,5 g ácido bórico e 0,1 g de molibdato de sódio, daí retirou-se os 12 mL de FeEDTANa₂. Todo esse mix foi solubilizado em 1000 mL com o auxílio de 30 minutos de banho ultrassônico. Em seguida uma solução de 10 mL da nanopartícula foi titulada e avaliou-se a capacidade de agregar esses nutrientes pela partícula.

A métrica utilizada para obter esse valor foi o prolongamento das retas nos percursos onde os resultados se mostraram mais lineares. Assim, o ponto de encontro das retas que seguem a tendência de estabilização do diâmetro hidrodinâmico com a inclinação do potencial zeta resultou no ponto de intersecção destas retas e, com esse ponto prolongando até o eixo “x”, foi possível encontrar o valor, semelhante ao usado no ramo agroquímico quando não se dispõe das isotermas de adsorção.

3.2.4.12 Rendimento quântico (QY)

O rendimento quântico⁷⁷ (QY) das nanopartículas foi realizado utilizando o método comparativo, como padrão de referência do rendimento do sulfato de quinina di-hidratado, que apresenta rendimento quântico tabelado e possibilita estimar rendimento quântico de outros elementos. Trabalhou-se com solução de sulfato de quinina 0,1 M diluído em ácido sulfúrico que apresenta rendimento quântico conhecido igual a 0,54, que representa 54% da intensidade absorvida é emitida por essa solução, com esse valor de referência foi utilizado o método padrão comparativo.

As nanopartículas foram solubilizadas em água destilada. Ambos os solventes apresentam índices de refração iguais ($\eta = 1,33$), nessa concentração e à temperatura de 20 °C, por isso puderam ser usados com solventes para o estudo.

As concentrações da nanopartícula variam de 0,008 g L⁻¹ até 0,04 g L⁻¹ e as mesmas concentrações para o padrão comparativo de sulfato de quinina.

As medidas de absorvância realizadas utilizando o equipamento espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 8454 (Agilent, Santa Clara, Estados Unidos), pertencente à FCE-UnB, serão os pontos do eixo “x” da reta. As bandas de emissão foram obtidas pelo espectrofluorímetro Fluorolog (Horiba Scientific, Kyoto, Japão) com comprimento de onda de excitação fixado em 340 nm, através deles obteve-se a integral da área que serão os pontos do eixo “y” da reta.

Utilizou-se a integral da área desses picos com a absorvância, linearizaram-se as retas para encontrar o coeficiente angular, que na equação é representado pelo “m”. Assim, através da Equação 16, é possível obter o rendimento quântico:

Equação 16

$$\Phi_x = \Phi_{st} \left(\frac{m_x}{m_{st}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{st}^2} \right)$$

Onde:

Φ_x : é o rendimento quântico a ser determinado;

m : é a inclinação do gráfico (absorvância \times integral da intensidade de luminescência);

η : é o índice de refração do solvente;

ST: (*standard type*) corresponde ao padrão quinina;

X: corresponde à amostra analisada.

3.2.4.13 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Os espectros de XPS^{47,75} foram obtidos utilizando um espectrômetro Kratos Axis Ultra (Shimadzu, Kyoto, Japão) pertencente ao Instituto de Química/Física da Universidade de Nottingham-UK. Para realizar as medidas primeiramente, realizou uma medida do branco, ou seja, o equipamento sem as amostras, para determinar o *background* e, em seguida analisou-se a amostra.

Os espectros foram tratados pelo software CasaXPS que forneceu as porcentagens de cada elemento na superfície da nanopartícula, baseadas na intensidade absoluta dos picos relacionada com a energia de excitação.

A desconvolução de cada pico foi realizada no software Origin 2019, os ajustes são descritos pelos parâmetros Shirley e, com isso, todos os picos puderam ser ajustados usando o método dos mínimos quadrados. As ligações foram atribuídas baseadas em dados da literatura.

3.2.4.14 Fotodegradação relacionada à variação no pH

O estudo sobre o efeito da alteração do pH na solução contendo a nanopartícula foi realizado utilizando a solução pura com pH próximo de 5 e uma solução de hidróxido de sódio [1,0 M] foi adicionada às soluções o que permitiu variar o pH de 5 até 9.

A avaliação da fotodegradação foi realizada em combinação com o estudo da pH, as amostras foram divididas em colocadas em vasos de vidro de borossilicato tampadas, sendo duas soluções para cada valor de pH, totalizando 10 frascos. Uma metade ficou exposta à incidência direta de luz, fornecida por uma lâmpada de aquário de LED com potência de 250 watts (lâmpadas frias usadas em aquários) disposta a uma distância de 15 cm dos vidros que permaneceram fechados durante todo o ensaio. A outra metade foi envolvida em papel alumínio e guardada em ambiente protegido de luz e calor.

Os frascos foram avaliados no dia 0, dia 7 e dia 14 com a medição da intensidade da emissão luminosa por espectrofluorímetro pertencente à Embrapa para mensuração do decréscimo oriundo da fotodegradação e em diferentes condições de potencial hidrogeniônico.

3.2.5 Cinética da reação

A cinética química avalia a velocidade que as reações se processam e os fatores que a influenciam⁶⁹, para obter as informações sobre a cinética da reação, utilizou-se o protótipo e a reação já otimizada para obter os parâmetros. Assim, após o ajuste do protótipo e do processo de síntese obteve-se as condições ótimas de produção e com o sistema em equilíbrio termodinâmico foram coletadas amostras para verificar a formação dos produtos, essas amostras foram coletas em diferentes pontos do equipamento e em diferentes tempos da reação, para assim, obter as curvas de formação e utilizar o método do gráfico para encontrar o valor da constante de formação.

Coletou-se cerca de 3 mL cada amostra, utilizou-se os conectores de engate rápido instalados no percurso do reator tubular, na entrada e saída do vaso expensor também havia presente pontos de amostragem e na descarga do trocador de calor que é a saída dos produtos acabados, esses foram os pontos de coleta de material. O material coletado foi submetido a resfriamento imediato pela inserção no congelador para cessar a reação que é catalisada pelo fornecimento de calor e confinamento, pois as análises foram realizadas posteriormente.

O preparo das amostras para a análise consistiu apenas em aguardar atingir a temperatura ambiente e diluí-las em água destilada na proporção de 1:10. Para as análises das amostras utilizou-se o espectrofluorímetro, pertencente a central analítica da Universidade de Brasília. Trabalhou-se com fonte de excitação fixa em 340 nm, com fendas de entrada abertas em 1 nm e fendas de saída em 1 nm com incidência da luz em FF (front face) e utilizou-se o monocromador como detector, corrigindo o ruído do sinal (S2c/R1).

Através dos gráficos formados pelos sinais de emissão versus o tempo de reação calculou-se a integral das áreas dos picos formados, o que permitiu obter a linearização da reação plotando no eixo “y” o valor do logaritmo natural da integral dessas áreas pelo tempo que cada amostra foi coletada representa o valor do eixo “x”. Assim através do gráfico é possível obter a constante da reação (K) de formação do produto, que é obtido numericamente pelo coeficiente angular da equação da reta.

Processo de obtenção da constante e da ordem de reação semelhante à encontrada na literatura⁸⁰. Ressalta-se que nesse estudo como a intensidade de emissão dos produtos formados é muito expressiva, calculou-se utilizando a formação desses, não como o usual que avalia-se o consumo do reagente.

3.2.6 Cálculo da conversão dos produtos

Para determinação da conversão dos reagentes utilizou-se as equações de balanço de massa para projeto de reatores isotérmicos ideais⁸¹, somado aos dados medidos no equipamento e a constante de formação obtida pela curva da cinética química. Neste trabalho utilizou-se reator tubular de fluxo empistonado (PFR) acoplado em série com um vaso expensor onde foi possível obter o valor do volume reacional dado crucial para os cálculos, que somado às informações obtidas com a cinética e com as condições do processo, possibilitou determinar a conversão.

3.2.7 Aplicações agronômicas

- **Avaliação da intensificação da atividade enzimática**

Avaliou-se o aumento da atividade da enzima (H^+ ATPase) na região transmembrana. O aumento da atividade dessa enzima está diretamente ligado ao incremento da produção de hormônio vegetais, principalmente as auxinas, que estão relacionadas ao desenvolvimento radicular, indicando a atividade estimulante para as culturas. O estudo validou a intensificação da atividade enzimática das membranas de raízes após a aplicação do C-dots-N que aumentaram a atividade

hidrolítica da enzima $H^+ATPase$, que é a responsável pelo alongamento das células radiculares, com isso, aumenta-se a absorção de nutrientes do solo. O teste realizado sobre a atividade bioquímica das raízes foi o colorimétrico que determinou a hidrólise de ATP da migração microssomal usando vanadato-sensível que altera a coloração indicando a maior liberação de fósforo inorgânico (Pi), resultante da hidrólise da molécula de ATP resultando em ADP, energia livre e Pi. O Pi interage com o vanadato-sensível e altera a coloração do entorno radicular para amarelo. Essa metodologia é sensível até para indicadores na concentração de 0,2 mM de vanadato. A intensificação para um tom amarelado é indicativo da acidificação da rizosfera, que é resultado da exsudação das raízes, ou seja, ganho em área radicular devido o seu maior crescimento .

- **Aperfeiçoamento no sistema radicular**

O ganho na arquitetura radicular aumenta a absorção de nutrientes, acelerando o crescimento e potencializando a produção por planta. Para verificar esse efeito na fisiologia vegetal germinaram-se sementes de milho (*Zea mays*), *Arabidopsis thaliana*, cacau crioulo e girassol e trataram-se as plântulas da cultura de tomate (*Solanum lycopersium*). Avaliou-se o ganho na área radicular pós o tratamento e tomou-se como base de comparação o controle negativo e outro bioinsumo usual o hidrochar. Avaliou-se a massa seca de raiz e ganho de raízes laterais absorvedoras com os tratamentos. Após o período de tratamento as raízes foram seccionadas, fotografadas e submetidas à desidratação em estufa de ventilação forçada por 72 h à temperatura de 60 °C. Em seguida seguindo a amostragem para a análise estatística foram pesadas e analisadas pelo software Origin 2019 através da opção Anova com teste de Tukey para diferenciação analítica com significância de 0,05.

- **Aperfeiçoamento na absorção de nutrientes**

Para confirmar a estimulação na absorção de nutrientes avaliou-se a cultura do milho. Germinaram-se as sementes em areia tratada com ácido clorídrico [1 M] para retirada de qualquer material orgânica presente, aplicou-se via radicular a nanopartícula e associou-se à uma solução rica em nutrientes (solução de Hoagland) e o controle negativo recebeu somente os nutrientes da solução de Hoagland. Ao final de um ciclo de crescimento as plântulas foram submetidas à desidratação e à digestão ácida com ácido nítrico concentrado [1 M], para a abertura da amostra com auxílio de microondas. Uma alíquota desse material digerido foi submetida à análise por espectrômetro de absorção atômica, marca Varian AA 240 Fs, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química-UnB.

- **Aperfeiçoamento da parte aérea da planta**

Avaliou-se a parte aérea da planta, principalmente ao se considerar o metabolismo ligado à respiração e à fotossíntese. O estudo foi realizado na cultura de tomate em estágios mais avançados utilizou-se o equipamento de análise de gás infravermelho IRGAs, pertencente à Embrapa Hortaliças, nas primeiras horas do dia enquanto os estômatos ainda estão abertos, para medir as respostas, como o aumento nos processos de fotossíntese, na eficiência no consumo de água, na resistência ao estresse hídrico e em ambientes de estresses químicos. O equipamento opera com simples prensagem da folha e a configuração foi o padrão do software da máquina. Outro estudo foi na cultura de Eucalpto para verificar a viabilidade de produzir clones por estaquias e avalou-se o diâmetro de copa das mudas produzidas.

- **Germinação de sementes de cacau e avaliação fortalecimento porta-enxerto**

Recebeu-se os frutos do cacauzeiro, a primeira etapa foi realizar a assepsia para evitar que nenhuma doença externa se propague. Os frutos foram submersos em solução de 0,1 M de hipoclorito de sódio, para eliminar qualquer contaminação fúngica e para a remoção de partículas de sujeira. Em seguida, os frutos foram abertos com material estéril e removeu-se toda a polpa envoltória das sementes com o auxílio de peneiras e água tratada. As sementes despolpadas também receberam tratamento com a solução saneante de hipoclorito de sódio, porém com uma concentração 10 vezes menor [0,01 M], também por imersão e em seguida foram lavadas com água destilada. Em seguida procederam-se dois experimentos.

Primeiro, avaliou-se a melhoria na arquitetura radicular com o tratamento com as nanopartículas. As sementes foram levadas para a capela, manuseadas sempre com luvas, e a proteção acrílica e descida ao máximo para evitar contaminação. Os papéis germinativos que envolveram as sementes para a germinação foram cortados ao meio e auto-clavados; as caixas plásticas que receberam o ensaio foram previamente lavadas e tratadas com a mesma solução saneante das sementes e lavadas com água destilada. Com todo esse material na capela, iniciou-se o processo de germinação, colocando uma folha de papel *germibox* na parte inferior e distribuindo as sementes em linha com a radícula na mesma direção. Em seguida cobriram-se todas as sementes com outra folha germinativa e a adicionou água destilada, até que todas as folhas ficassem encharcadas. Para evitar evaporação, tamparam-se as caixas e vedaram-nas com papel filme. Todas as caixas foram inseridas nas incubadoras BOD que simulam condições ideais (temperatura, umidade e iluminação) para induzir a germinação. Essa etapa teve duração de dois dias (72 h), em que foi necessária reposição de água passadas (48 h). Passados os dois dias, as sementes já

apresentavam o início das raízes. Essa etapa foi rápida, pois algumas das sementes já apresentavam o brotamento mesmo dentro dos frutos.

Após essa etapa, as sementes foram retiradas das caixas e enroladas em papel germinativo, ficando duas sementes por “charuto”, devido ao seu calibre elevado, que foram posicionadas no topo da folha. Primeiro colocou-se uma semente envolvendo-a totalmente por uma volta de papel e, em seguida, adicionou a outra semente a enrolando totalmente e formando o charuto com o papel. As sementes foram dispostas com a raiz para baixo e o charuto foi inserido nas soluções de tratamento, onde ficaram por mais sete dias para o crescimento da raiz. A cada 48 h eram repostas as soluções. Buscou-se com o experimento avaliar o efeito potencializador de germinação dos C-dots-N. Quantificaram-se as raízes produzidas passados 10 dias do início da germinação, sendo 07 desses recebendo os tratamentos, para avaliar a estrutura das raízes.

Nesse experimento, testaram-se 03 soluções além da solução controle apenas com água tratada, checou-se além do lançamento de raízes o efeito indutivo para a germinação. As soluções usadas foram preparadas com concentração de 50 mg L^{-1} de princípio ativo, ficaram assim divididas: a) solução de controle; b) solução de hidrochar; c) solução de C-dots-N; d) solução de C-dots-N e hidrochar (nesta solução coletaram-se alíquotas iguais das soluções matrizes e as misturou). Foram selecionadas 30 sementes que haviam passado pelos três dias de germinação nas caixas plásticas para cada um desses testes, totalizando 120 sementes de porte semelhante e que foram colocadas para crescimento de raiz por 7 dias na BOD em posição vertical e com os tratamentos. O equipamento simulou 12 h de luz e 12 h de escuro e manteve temperatura (30°C) e umidade constantes ($>60\%$), além disso, colocou-se um balde com água destilada no interior para garantir que a umidade mantivesse no patamar programado.

Finalizada essa etapa, foram separados os charutos por grupo de tratamento e as raízes foram cortadas, fotografadas e acondicionadas em sacos de papel e levadas para a estufa de ventilação forçada à temperatura de 60°C para desidratar por 72 h, pesadas e tabuladas no Origin 2019.

O outro experimento foi avaliar a porcentagem de abortamento de sementes com e sem aplicação do C-dot-N. Para isso, retirou-se parte das sementes que não estavam em fase de germinação de dentro do fruto. Esse teste avaliou a germinação das sementes de cacau em areia, que foi previamente tratada com solução ácida [$1,0 \text{ M}$ de HCl] e lavada com água destilada com o intuito de retirar qualquer fonte orgânica que pudesse estar presente na areia e que interferisse no resultado de germinação, nessas condições não ficariam nutrientes na areia para que as sementes absorvessem. O experimento foi realizado apenas com os C-dots-N e com o controle. Neste estudo prepararam-se 50 sementes com tratamento da nanopartícula e 32 recebendo apenas água tratada. As sementes foram irrigadas a cada dois dias, recebendo 2 mL (de água ou de solução de C-dots-N) para cada semente. Quando se aplicava a solução de nanopartícula sobre a semente não se aplicava

água. O teste foi realizado durante 4 semanas, totalizando nessa etapa 12 aplicações de C-dots com uma concentração de 50 mg L^{-1} .

- **Cultivo de microalgas para geração de biomassa**

Preparou-se o pré-inóculo da microalga *Chlorella sorokiniana* Embrapa|LBA#39: em condições estéreis, adicionou-se 15 mL de cultivo de microalga em 135 mL de meio BG11, em Erlenmeyer de 250 mL. O Erlenmeyer foi incubado em shaker a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 110 rpm, 4000 lux, fotoperíodo 12:12h, durante 7 dias.

Uma solução de $1,2 \text{ g L}^{-1}$ de C-dot-N foi preparada, pesando-se 120 mg de C-dot-N em pó e diluindo o conteúdo para um volume final de 100 mL com meio BG11, em balão volumétrico. Esta solução foi filtrada em filtro de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ e autoclavada antes de ser adicionada ao cultivo com microalga.

O cultivo foi realizado em microplacas de 96 poços. Para tal, adicionou-se em cada poço o pré-inóculo, a solução de Cdots e o meio BG11. As concentrações finais de Cdots foram: 0, 10, 50, 100, 150, 300 e 600 ng L^{-1} ; 10, 50, 100, 150, 300 e $600 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$; e 10, 50, 100, 150, 300 e 600 mg L^{-1} avolumados para $100 \text{ }\mu\text{L}$ com meio BG11. Ademais, adicionou-se mais $100 \text{ }\mu\text{L}$ de pré-inóculo, totalizando $200 \text{ }\mu\text{L}$ por poço. Foram preparadas desta maneira 3 placas e cada concentração foi testada em triplicata dentro de uma mesma placa, resultando em 9 réplicas de cada concentração avaliada. Também foram preparadas outras 3 placas com as mesmas concentrações finais de Cdots, mas sem a adição das microalgas, a fim de acompanhar a variação na absorbância a 750 nm das soluções de Cdots expostas à luz. Neste caso, os $200 \text{ }\mu\text{L}$ foram completados com meio BG11, sem a adição de pré-inóculo. As placas foram incubadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 4000 lux, fotoperíodo 12:12h, durante 21 dias. Periodicamente, o crescimento da microalga *C. sorokiniana* Embrapa|LBA#39 foi acompanhado pela leitura em espectrofotômetro a 750 nm .

- **Geração de clones de eucalipto.**

Os ensaios foram realizados na Fazenda Água Limpa - FAL pertencente à UnB, região que faz parte da Área de Proteção Ambiental das Bacias do Gama Cabeça-de-Veado apresenta clima sazonal longa estiagem com período chuvoso entre outubro e março e relevo típico do cerrado. O estudo foi realizado em campo experimental sem agredir o ecossistema. Os ensaios foram realizados na época da estiagem e duraram 80 dias, que foram divididos em dois períodos de experimento até chegar à etapa de replantio. A primeira etapa durou 40 dias, em que os galhos clonais são inseridos no substrato e ficaram aclimatizados dentro dos túneis, que mantiveram maior

umidade no ambiente, fundamental no período de enraizamento que ocorre geralmente 30 dias após a aplicação dos galhos clonais. A outra etapa consistiu no desenvolvimento da parte aérea das mudas que enraizaram. Ao final, avaliou-se a fisiologia vegetal dos clones, o crescimento das raízes e da parte superior até o ponto de retirar dos tubetes para sacos de replantio, e quantificou a sobrevivência dos clones.

Realizou-se o estudo sobre 3 clones híbridos de eucalipto (Clone I 144, Clone VM 01 e Clone 1528) pertencentes ao banco genético da Universidade de Brasília. O procedimento realizado para produção de clones por estaquias consistiu em retirar galhos de 7 a 10 cm de comprimento deixando neles de um a três pares de folhas, que devem ser recortadas pela metade. Em seguida, esses galhos são inseridos em placas com os tubetes já preenchidos com o substrato Bioplanti® para o processo de desdiferenciação celular e geração de raízes. Nessa primeira etapa ocorre a formação de meristemas que dão origem a raízes. Para as estacas realizarem esse processo, condições nutricionais e hídricas, somadas à presença de hormônios vegetais como as auxinas e giberilinas que resultam em grande lançamento de raízes das estacas⁸², são premissas básicas e foi o objetivo almejado nessa primeira etapa. Os clones receberam nessa etapa irrigação abundante e aplicação das nanopartículas em 5 concentrações diferentes em 2 repetições por etapa, o que totalizou 4 aplicações, além do controle negativo que recebeu somente água.

A aplicação ocorreu por borrifamento utilizando bomba costal e repetido a cada 15 dias. Separou-as em diferentes lotes intercalando os diferentes clones e as diferentes concentrações de nanofertilizante para uma validação estatística. O experimento foi realizado em quadruplicatas para manter um parâmetro estatístico. Cada lote foi composto por 22 estacas, para cada clone, e aplicaram-se as 6 dosagens diferentes, perfizeram um total de 1584 estacas (22 estacas, 6 dosagens, 3 clones, quadruplicata). As estacas permaneceram por 40 dias nos túneis e foram avaliadas quanto à sobrevivência. Em seguida foram retiradas dos túneis e seguiu-se com o experimento por mais 40 dias. O termo T-40 refere-se ao experimento após os 40 dias da saída dos túneis. Ao final desses totalizaram-se os 80 dias e realizaram-se as medidas da parte superior e inferior dos clones.

Tratou-se os dados no software Sisvar e tabulou-se os dados com auxílio do software Origin 2019.

• **Cultivo e fortalecimento nutricional de fungos comestíveis Shimeji**

Os experimentos foram realizados no laboratório da UFPE, seguindo o procedimento de autoclavagem do substrato à temperatura de 121 °C, e pressão de 1,1 kg cm⁻² por 30 min para evitar contaminação; a nanopartícula foi submetida ao mesmo procedimento. O cultivo foi realizado em sacos plásticos e como substrato foi utilizado bagaço de cana-de-açúcar e borra de café que foram

mantidos fechados e somente quando estava próximo ao período de formação dos cogumelos, os recipientes foram abertos. Todo o processo de produção durou aproximadamente 25 dias. Foram feitos experimentos usando os dois materiais com duas dosagens diferentes e o controle.

As concentrações aplicadas foram 50 mg L^{-1} e 150 mg L^{-1} do C-dot-N puro e as mesmas dosagens mas o C-dot-N enriquecido com 1% de ferro. Para a complexação com ferro o C-dot-N e o sulfato Ferroso nas proporções massa/massa sendo 1% de teor de ferro são submetidos ao processo termodinâmico do protótipo, sem a necessidade de outras etapas.

- **Teste em escala de campo para avaliação produtividade e resistência a intempéries.**

O experimento foi realizado na Embrapa Hortaliças-DF, montado em esquema fatorial (2×3), em parcela subdividida, sendo: dois níveis de corte de irrigação (sem e com) e três níveis de produtos atenuadores de estresse (nanopartícula, produto comercial e água – tratamento controle) aplicados via foliar. O experimento foi instalado seguindo o delineamento de blocos casualizados (DBC) em quatro repetições, perfazendo total de 24 parcelas. As unidades experimentais foram constituídas por parcelas contendo 24 plantas de tomate para processamento industrial (Híbrido Heinz 9553). Para coleta dos dados, em cada parcela, as plantas das extremidades compuseram as bordaduras e as centrais as “plantas úteis”.

As condições médias de temperatura ficaram entre $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com máxima de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e mínima de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e a umidade relativa ocorrida durante os dois períodos de cultivo oscilou de 22% a 90% com média de 46%. As precipitações acumuladas no período foram de 130 mm e 145 mm nos anos de 2019 e 2020 respectivamente, apresentando dias com umidade próxima a 20% e temperaturas de moderadas a elevadas. Essas condições são consideradas estressantes para as plantas e favoráveis para verificar a eficiência da nanopartícula.

Nas duas épocas, o solo foi previamente preparado por meio de uma subsolagem, com auxílio de enxada rotativa. Foi adotado o manejo preventivo de pragas semanalmente. As mudas foram obtidas de viveiro comercial especializado localizado no município de Morrinhos – GO.

O transplântio das mudas ocorreu diretamente no solo (Latossolo Vermelho Amarelo) obedecendo à configuração dos tratamentos e seguiram as recomendações agrônômicas de espaçamento e tratos culturais utilizados nos campos de produção industrial. Logo, foram realizados plantios em fileiras duplas espaçadas por 0,70 m entre linhas de cultivo, 0,5 m entre plantas e 1,5 m entre fileiras duplas. Para controle de ervas daninhas foi utilizado o herbicida Sencor 480 (Metribuzim).

O manejo da nutrição do tomateiro foi realizado conforme resultado da análise química do solo e demanda nutricional da cultura. Usou-se $4,0 \text{ t ha}^{-1}$ de calcário dolomítico para correção do

pH do solo e fornecimento de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Do início até o final do ciclo de cultivo, as plantas receberam adubação complementar com macro e micronutrientes por meio da fertirrigação. O sistema de irrigação adotado foi o de gotejamento, com mangueiras de gotejo autocompensante, furos gotejadores espaçados a cada 30 cm e vazão de $2,0 \text{ L h}^{-1}$. Os fertilizantes foram injetados na linha de irrigação via injetor venturi. Foram aplicados na adubação de base 40 kg ha^{-1} de N, 450 kg ha^{-1} de P_2O_5 , 50 kg ha^{-1} de K_2O , 20 kg ha^{-1} de S- SO_4 . Como adubação de cobertura aplicaram-se 100 kg ha^{-1} de N e 100 kg ha^{-1} K_2O e 3 kg ha^{-1} de B e Zn. Também foram feitas aplicações de inseticidas para o controle de pragas.

Os tratamentos com a nanopartícula e com o produto comercial ocorreram em 03 (três) vezes durante o ciclo de cultivo com auxílio de um pulverizador costal com comando hidráulico da vazão (marca Jetbras, modelo H-18) e vazão de $1,2 \text{ L min}^{-1}$. Nos dois ciclos, a primeira aplicação ocorreu no 12º DAT, a partir do completo pegamento das mudas; a segunda ocorreu no período de florescimento pleno e início da frutificação; a terceira após o corte da irrigação, durante frutificação plena. O corte da irrigação, para indução da restrição hídrica, ocorreu após a aplicação da segunda dos produtos. A partir desta aplicação, os tratamentos submetidos ao estresse por restrição hídrica permaneceram 10 e 15 dias sem irrigação no primeiro e segundo ciclo de cultivo, respectivamente. No segundo ciclo o período de estresse foi maior porque houve vazamento de água após o quinto dia de estresse e, por isso, foi necessário reiniciar o estresse o que totalizando os 15 dias.

A colheita ocorreu aos 110 dias após o transplântio, quando mais de 80% dos frutos se apresentavam maduros. Depois de colhidos foi quantificado o número de frutos maduros e verdes, sendo pesados em seguida. Com esses dados foi estimada a produtividade para cada tratamento.

A análise de variância e a diferença entre as médias dos resultados foram verificados pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

- **Validação agronômica em campo aberto – Grupo Phytus**

A validação em condições naturais realizadas pelo Grupo Phytus, credenciado ao MAPA para emitir laudos técnicos de comprovação de eficácia agronômica, foi dividida em dois campos experimentais para verificar o desempenho dos nanoinsumos em solos e climas diferentes. Um experimento (1) foi realizado no Centro-oeste e o experimento (2) no Sul do Brasil. Ambos conduzidos com a cultura de soja e sob ataque de diferentes patógenos, buscou-se verificar a eficácia na redução da fitotoxicidade quando aplicado em consórcio com praguicidas tradicionais e o aumento na produção de grão por hectare.

Experimento (1)

Experimento conduzido pelo validador Instituto Phytus no cerrado Brasileiro em Formosa-GO. O clima da região é semi-árido.

As práticas agrícolas utilizadas, nesta validação, foram primeiramente a semeadura dos grãos de soja realizada na data 01/02/2020. Utilizou-se à semeadora marca Semeato SHM 11-13; o sistema de semeadura foi plantio direto mantendo a cobertura vegetal nativa que havia no campo, a data da emergência foi 08/02/2020, utilizou-se uma população de plantas de 20 plantas m^{-2} com espaçamento entre linhas de 0,50 m. As sementes receberam tratamento pré-plantio foram aplicados ainda insumos comerciais para o controle de plantas invasoras e controle de pragas para o manejo da área experimental.

A instalação do experimento ocorreu tardia já com as plântulas em etapa avançada de desenvolvimento, sendo iniciado na data de 31/03/2020. A cultura (Cultivar ou Híbrido): soja (HO Maracá IPRO) foi a escolhida para o trabalho. Quando se iniciaram os testes com o Krill A32[®], a primeira etapa de aplicação dos defensivos já haviam sido feita. A aplicação da nanopartícula foi realizada, nas etapas seguintes de aplicação, em duas aplicações com intervalo de 14 dias entre elas. Duas concentrações diferentes de C-dot-N foram aplicadas sendo 15 $mg L^{-1}$ e 30 $mg L^{-1}$, para se mensurar o efeito da dosagem, associando-as com os dois fungicidas usuais, doravante denominados Fungicida 1 e Fungicida 2, ambos insumos amplamente utilizados na defesa contra o patógeno, fabricados pela Empresa Bayer[®]. Além da aplicação dos fungicidas em consórcio e deles com a nanopartícula, também foi aplicado o controle somente com água.

O objetivo do experimento com o C-dot-N foi avaliar o seu efeito bioestimulante, permitindo que a cultura suporte melhor a aplicação dos praguicidas, reduzindo a fitotoxidez que os agroquímicos causam às folhas e intensificando a produção de grãos, pois a planta no final do ciclo transfere todo o seu vigor foliar para geração e enchimento dos grãos, avaliou-se também a produção por hectares. Trabalhou-se com 4 lotes que foram fracionados também em quatro partes para avaliação estatística. As doses dos fungicidas tiveram concentração fixa e a testemunha não recebeu nenhum tratamento para a ferrugem asiática. O delineamento estatístico experimental foi realizado usando blocos ao acaso. A unidade experimental possuía 18 m^2 (3,0 m x 6,0 m), sendo 10 m^2 de área útil (2,0 m x 5,0 m).

As aplicações foram realizadas usando o método de aplicação terrestre com auxílio do equipamento pulverizador costal pressurizado com gás carbônico (CO_2), com ponta de pulverização tipo Teejet XR11002, à pressão de 30 psi e com velocidade de caminhamento durante a aplicação de 1,5 m/s e o volume de calda aplicada foi de 150 $L ha^{-1}$, realizando as aplicações com intervalo de 14 dias.

Avaliaram-se os seguintes parâmetros.

- A. Fitotoxicidade - avaliada na forma de percentual de injúrias nas plantas da parcela;
- B. Severidade - nota visual da porcentagem (%) de área foliar atacada pelo patógeno, em 10 trifólios selecionados aleatoriamente na área útil de cada parcela experimental;
- C. Desfolha(%) - nota visual da porcentagem de desfolha em relação;
- D. Produtividade - 8,0 m² da parcela experimental foram cortados e trilhados em trilhadora estacionária. O volume de grãos foi pesado e determinado sua umidade para cálculo do rendimento final. O rendimento de grãos foi ajustado à umidade de 13%.
- E. Massa de 1000 grãos - após a pesagem das amostras, foram realizadas três pesagens de 100 grãos por repetição, para posterior estimativa da massa de mil grãos.

Para o cálculo da área abaixo da curva de progresso da doença (AACPD) utiliza-se a Equação 17:

Equação 17

$$AACPD = \sum_{i=1}^n [(Y_{i+1} + Y_i) * 0,5] * (T_{i+1} - T_i)$$

Em que:

Y_i: severidade da doença na época de avaliação i (i= 1,...,n)

Y_{i+1}: severidade da doença na época de avaliação i + 1

T_i: momento da avaliação inicial (i)

T_{i+1}: momento da próxima avaliação (i + 1)

n = n° de avaliações

Para o cálculo da eficiência empregou-se a fórmula de ABBOTT (1925) que expressa o percentual de eficiência decorrentes da ação dos fungicidas testados, Equação 18:

Equação 18

$$\%E = (T - F / T) \times 100$$

T = % de severidade na testemunha

F = % de severidade no tratamento com fungicida.

Por fim, na análise estatística, utilizaram-se os dados brutos das avaliações que foram submetidos à análise de variância e as comparações das médias foram realizadas pelo teste Scott & Knott com um percentual menor ou igual a 5% ($p \leq 0,05$) para os dois primeiros parâmetros relacionados a análises visuais nas plantas, porém reduziu-se para 1% ($p \leq 0,01$) quando

trabalharam-se com os grãos onde o controle estatístico permitiu ser mais refinado, essa quantificação foi realizada utilizando o software Sisvar versão 5.8.

Experimento 2

No sul do Brasil, utilizou-se a cultura de soja na variedade BMX Tornado RR, que é mais suscetível à *Microspora diffusa*, mais conhecido como Oídio, alvo biológico do ensaio.

As práticas agrícolas utilizadas se resumem nas etapas seguintes. A soja foi semeada em 17/12/2019 utilizando a semeadora: Semeato SHM 11/13 com o sistema de semeadura direta. Apresentou emergência em 24/12/2019 com uma população de plantas de 28 plantas m⁻²; e usando espaçamento entre linhas de 0,5 m. Realizou-se tratamento prévio das sementes na data da semeadura e tratamento do solo contra plantas invasoras e insetos.

Foram feitas quatro aplicações, iniciando os tratamentos ainda na etapa do vegetativo (Vn) entrando no reprodutivo (R1) com intervalo de 14 dias entre as aplicações. As condições de aplicação foram semelhantes às realizadas no teste da estação experimental do centro-oeste, onde foram feitas aplicações com intervalo de 14 dias, utilizando método de aplicação terrestre com pulverizador costal pressurizado com gás carbônico (CO₂) com ponta de pulverização: XR 100 02, pressurizada a 30 psi; aplicado com velocidade de caminhamento de 1,5 m s⁻¹ e com volume de calda de 150 L ha⁻¹.

Foi realizado o delineamento estatístico experimental de blocos ao acaso com número de tratamentos iguais a quatro e com número de repetições também iguais. A área cultivada foi uma unidade experimental de tamanho de 15,0 m².

Os parâmetros avaliados foram os mesmos do experimento 1, utilizando a mesma métrica e fórmulas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Construção do Protótipo de equipamento para produção em fluxo contínuo e escalonamento de processo

A necessidade de uma produção em grande escala de C-dots-N para atender a demanda de aplicação em grandes campos agricultáveis foi à justificativa para a construção e migração do processo de síntese em bateladas para um processo em fluxo contínuo, que sem dúvida aumenta a quantidade de nanomaterial produzida por hora de equipamento trabalhando, além da praticidade de apenas realimentá-lo com os reagentes e mantendo-se as condições termodinâmicas do processo controladas garantirá que o produto se forme constantemente com as especificações desejadas.

As rotas convencionais de produção deste material como, por exemplo, a rota hidrotermal^{80,83-86}, uma das mais utilizadas por produzir uma quantidade mais significativa de produtos, foi tomada como parâmetro de comparação. Verificou-se que ocorrem no processo batelada hidrotermal incrementos de tempos extras ao processo, pois além do tempo de reação deve-se acrescentar ao tempo as etapas de resfriamento do equipamento, de retirada do produto e de limpeza do equipamento para se iniciar outra nova batelada. Essa comparação frente a um processo como o proposto em que se trabalha com fluxo contínuo pode-se estimar que o tempo de reação ficará cerca de cinco vezes mais rápida do que a convencional, após atingir o *set-point*, produzindo constantemente materiais⁶².

Outro fator positivo para a migração da produção de C-dots-N em fluxo contínuo é o interesse em construir um processo que possa ser replicado em um parque industrial para atender uma demanda continental de nanoinsumos agrícolas. Assim, o ganho no tempo do processo justifica o investimento na alteração dos equipamentos, além disso, com o uso desses reatores e a adição de analisadores e controladores em sua linha de operação, que meçam e que modulem instantaneamente a reação analisando os produtos *on-line* e ajustando os parâmetros em tempo real, garante-se que a qualidade final do produto se manterá, fator crucial para a comercialização.

O protótipo inicialmente teria escoamento turbulento para enquadrar-se diretamente nas hipóteses de uso das equações de projeto, mas foi necessário alterar o regime de escoamento operando em regime de escoamento pulsado, uma vez que foi necessário um tempo de residência mínimo e por consequência a redução da rotação da bomba peristáltica, e ela inseriu a variável de pulso intercalando bolsões de ar entre a entrada dos reagentes. Essa alteração garantiu a permanência necessária dos elementos no processo pelo tempo adequado. Para garantir que o sistema pudesse ser modelado com as definições de estado estacionário e para reduzir os efeitos de

sedimentação e alteração no perfil de escoamento comum para o regime laminar a disposição do reator foi alterada do usual linear para uma configuração em formato de espiral. A disposição arquitetônica do reator em espiral foi um ponto-chave na concepção do protótipo, pois amenizou parte dos problemas envolvendo os acúmulos no percurso, que ocorreram gerando zonas mortas e pontos quentes e como manteve a homogeneidade na velocidade possibilitou o uso das equações de projeto para calcular a conversão.

As curvaturas aplicadas em todo comprimento do reator com diâmetro interno constante de 15 cm foi um ponto chave, pois, introduziu ao regime de escoamento um fenômeno adicional, o chamado fluxo secundário, que também é conhecido como fluxo secundário de Dean⁶⁵. A passagem por essa configuração, somada às bolhas gasosas que são formadas no processo e à temperatura a que o sistema está submetido propiciaram a formação de vórtices internos nas bolhas de líquido reacionais que estão confinadas entre as bolhas de vapor/gás. A força centrífuga é uma das grandes responsáveis pelo fenômeno do fluxo secundário, resultado da passagem acelerada do fluido pelas curvaturas do reator, que faz com que o fluido da região central da bolha seja empurrado para a parede externa, resultando na recirculação do fluido por toda extensão da bolha, reduzindo a quantidade de fluido estagnado perto das paredes da tubulação⁶⁴, e também evitando a sedimentação e acúmulo de materiais nos canais⁶⁷, além de propiciar uma mistura mais efetiva por todo o percurso.

As figuras abaixo detalham esse fenômeno. A Figura 19-A ilustra os perfis possíveis de fluxo em tubulações. A Figura 19-B representa a formação do fluxo empistonado formado após a passagem pela bomba peristáltica, mas antes de iniciar o processo térmico. A Figura 19-C e 19-D ilustra o produto acabado sendo descarregado no kitassato, antes da adição do vaso expensor que alterou o modo de descarga de efluentes.

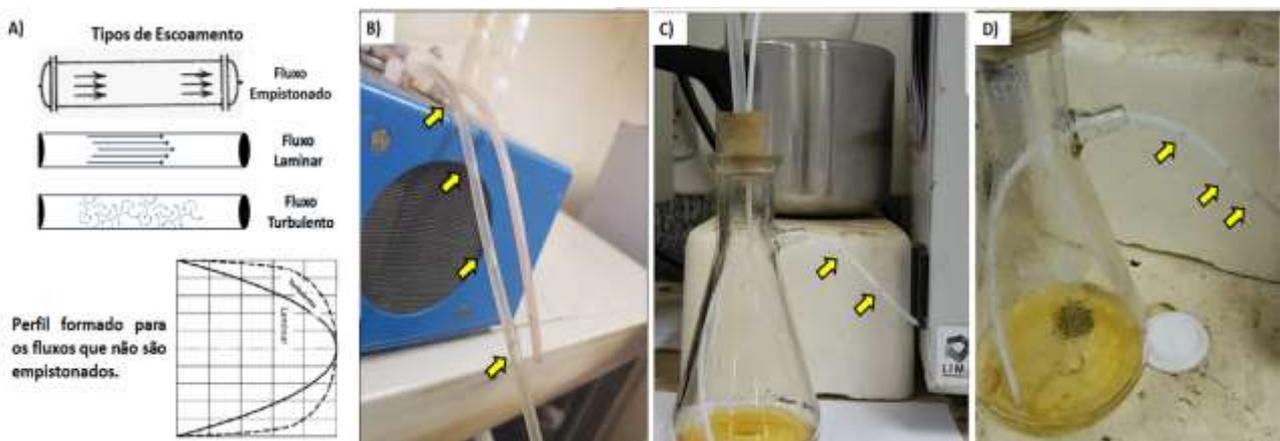


Figura 19. A) Tipos de Fluxo⁶⁸; B) Saída da bomba antes de entrar no reator perfil Laminar-Empistonado; C) Saída do reator com fluxo empistonado causado pela formação das fases líquido-vapor (etapa sem o vaso expensor, que foi adicionado posteriormente); D) Detalhe da formação de fases líquido-vapor.

Apesar da redução da velocidade para uma rotação quase mínima da bomba, ainda assim, verificou-se que o tempo de residência dos elementos reacionais era pequeno, por isso mais adequações foram realizadas sobre o protótipo. Adicionou-se o vaso expensor em série ao reator para aumentar o tempo de residência, verificou-se com essa alteração formou-se uma nova condição de equilíbrio líquido-vapor no sistema, que auxiliou na captura de vapores nitrogenados, justificando o uso de um vaso expensor com diâmetro significativamente maior que o reator, não somente acrescentar mais um segmento do reator. Ajustes térmicos e de vazão se somaram ao conjunto de adequações para a conversão do nanomaterial, tudo isso dificultou fazer as simulações computacionais usando os softwares livres convencionais de engenharia química que se tinha à disposição, pois os pacotes termodinâmicos não contemplavam o conjunto de reagentes utilizados somados aos componentes inseridos no circuito do protótipo.

Por isso, trabalhou-se em conjunto protótipo e simulação possibilitando migrar dos reatores em regime de batelada para um reator microfluídico que trabalhasse em regime de fluxo contínuo, e que ao final pudesse embasar um investimento e desenvolvimento de um *scale-up* do protótipo para uma escala industrial.

O ajuste do protótipo construído para acertar a melhor condição de operação foi uma das etapas mais difíceis, pois controlar e manter o perfil de tempo-temperatura que os reagentes deviam ficar submetidos sem todos os equipamentos de automatização e controle e garantir a composição reacional, para que o processo ocorra, somado ao fluxo que se altera durante o percurso devido à geometria dos equipamento, tudo isso devendo evitar que faltasse reagentes ou que a reação não se completasse no trajeto, acompanhando os equilíbrios de formação que devem ocorrer e verificando se as etapas formação foram superadas para a obtenção dos nanoprodutos ao final do processo. Etapa complexa que exigiria o uso de equipamentos medidores e controladores para reduzir as flutuações e manter o processo no *set-point* o que geralmente não se possui em protótipos acadêmicos, e todo o controle e ajuste foram realizados manualmente.

O aumento na quantidade de material e a alteração na arquitetura do equipamento poderiam gerar zonas mortas e/ou pontos quentes que influenciariam na composição final do produto causando não conformidades. Essas distorções implicariam em uma não-homogeneidade dos elementos na composição axial do equipamento⁸⁷ que invalidariam as hipóteses usadas para calcular as equações anteriores e para a modelagem.

A transferência de conhecimentos do produto a ser produzido, das etapas que envolvem a formação, das condições necessárias para que a transformação não ocorra polidispersa, tudo isso auxiliou na montagem e configuração dos equipamentos do protótipo e nos ajustes para garantir a melhor conversão dos nanomateriais.

A dinâmica do processo de geração de C-dots-N que deve ser oferecida pelo protótipo envolve uma nucleação rápida acompanhada de um crescimento lento. Efeito que pode ser descrito pela química coloidal, onde a reação entre os precursores atinge valores superiores à curva de solubilidade de equilíbrio (S), e continuam aumentando até atingir o patamar de supersaturação mínima (C_{\min}). Vencida essa etapa de pré-nucleação, inicia-se a fase de nucleação, formando as sementes iniciais mais homogêneas⁴⁰. Nessa etapa os diâmetros governam a formação das partículas, pois núcleos que apresentam tamanho abaixo do raio crítico de equilíbrio (R^*) tendem a ser instáveis e por consequência ressovatam-se na solução. Esse raio crítico é inversamente proporcional ao grau de supersaturação do sistema, quanto maior a saturação dos reagentes menor será o raio das nanopartículas formadas. Por isso, soluções com alto grau de saturação têm a etapa de nucleação favorecida⁴⁰. O valor do raio crítico é um ponto relevante, pois atua proporcionalmente na tensão da partícula, agindo na interface sólido-líquido e no volume iônico do soluto, impactando na energia livre de formação dos núcleos, ou seja, caso as sementes iniciais apresentem tamanho superior a esse raio crítico, irão prosseguir no processo de formação das nanopartículas vencendo a etapa de nucleação⁴⁰ e seguindo para a etapa de crescimento.

Então, trazendo essa definição para o protótipo construído e para o processo de produção propõe-se que a síntese do nanomaterial segue o modelo de Ocanã⁴⁰, que pode ser visualizado na Figura 20 pela linha pontilhada. Abaixo do gráfico foi proposto as quatro etapas envolvidas na formação do C-dot-N construído neste trabalho, que também serão descritas, utilizou-se para detalhar essa evolução da formação dos C-dots imagens de química computacional detalhando a evolução da formação dos C-dots-N.

1. Pré-nucleação: íons e moléculas em solução saturada são colocados em contato e com aquecimento.
2. Nucleação: supera-se a concentração mínima devido à evaporação parcial do solvente e formam-se os germes (sementes) nucleares que se adensam.
3. Crescimento e maturação: a etapa de crescimento é explicada pela coalescência que as nanopartículas sofrem, influenciadas pela difusão dos germes precursores menores, que estão abaixo do raio crítico e sofrem ressovação e vão se depositando sobre os maiores. Essas partículas incorporadas favorecem a estabilidade da nanopartícula que está se formando, processo conhecido pro maturação de Ostwald⁴⁰.
4. Funcionalização: etapa onde o efeito de memória dos C-dots confere à química de superfície a presença dos grupos funcionais dos reagentes precursores.

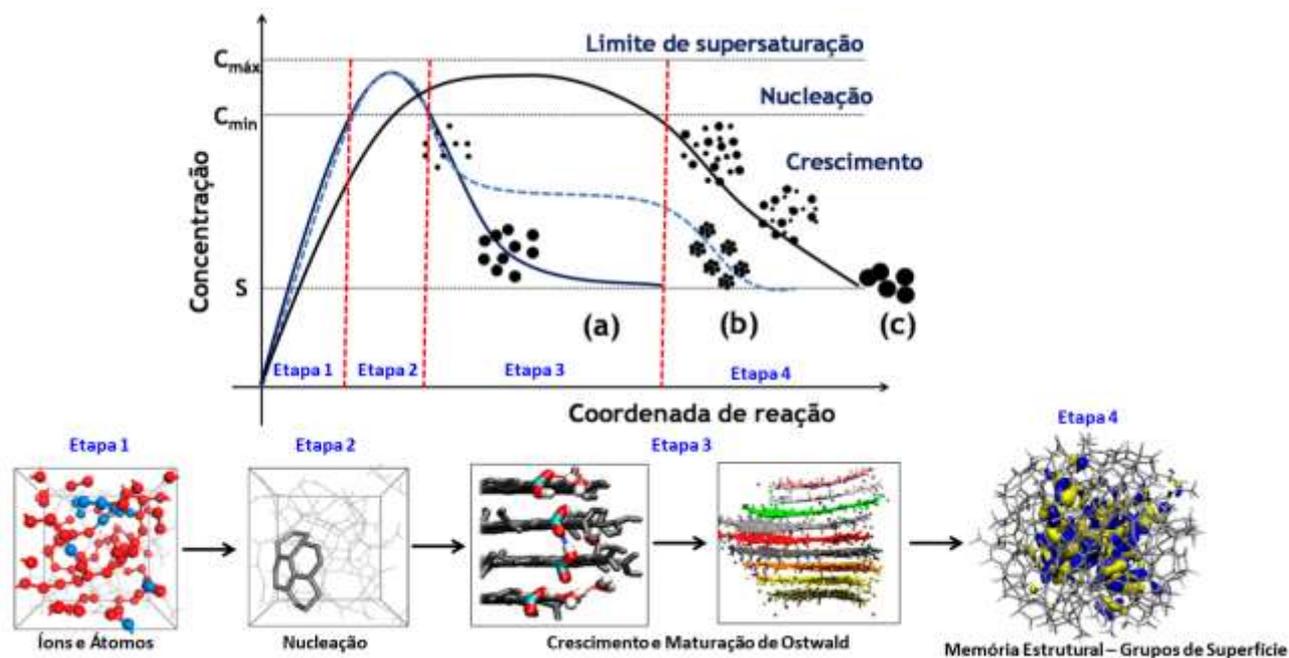


Figura 20. Processo de formação de nanopartículas através de soluções concentradas (parentais)⁴⁰. Figura adaptada Souza Filho et. al.⁴⁰, Paloncýová et. al⁸⁸ e Margraf et. al⁸⁹.

O conhecimento dos precursores, condições e etapas envolvidas na formação do C-dot-N subsidiaram a criação do protótipo e fundamentaram as adequações e ajustes experimentais feitos até produzir os C-dot-N com a qualidade e quantidade que se desejava. Após sintetizar o produto e obter as especificações físico-químicas esperadas, otimizou-se o processo para uma produção maior mantendo a qualidade, assim, obtiveram-se as condições cinéticas e termodinâmicas do processo. A produção por bateladas é um processo eficaz, mas lento e pouco produtivo. Para o novo método de produção, migrou-se de alguns mililitros para uma produção contínua de 180 mL h⁻¹ de equipamento trabalhando. Inúmeras sínteses e ajustes foram realizados, e esse número se manteve produzindo o nanoinsumo com qualidade. Considerando que esse equipamento trabalhe por 8 h, teria uma produção de aproximadamente 1,5 L que atenderia uma área de 30 ha de uma plantação de tomates, área equivalente a 35 campos de futebol em um único turno do equipamento funcionando, quantidade suficiente para realizar testes experimentais em campos convencionais e validar a eficiência do C-dot-N.

A caminhada até alcançar esse resultado envolveu vários experimentos, do protótipo até o *design* final percorreram-se diversas etapas e alterações. Esse passo a passo será relatado abaixo. Os trabalhos iniciais permitiram conhecer alguns parâmetros termodinâmicos para o *scale-up* da produção. Todas as etapas para a construção do equipamento de síntese e do nanoproduto foram realizados no Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA) pertencente ao Instituto de Química da Universidade de Brasília. Trabalhou-se com os pequenos reatores de 23 mL (Figura 21-A) até chegar ao maior de 4,5 L (Figura 21-B), que foram utilizados nas primeiras sínteses em bateladas

para avaliar a viabilidade de conversão com o aumento do volume, buscando-se fazer a alteração para o processo em fluxo contínuo. Com o aumento dos equipamentos os riscos com a segurança aumentam proporcionalmente devido à maior pressão dos vapores gerados no interior do reator por isso foi necessário deixar um espaço vazio maior. As rampas de aquecimento também foram suavizadas criando patamares de estabilidade térmica até alcançar a temperatura de *set-point*, que também precisou ser elevada em 70 °C. Enquanto no menor reator a temperatura de 130 °C foi suficiente, para o maior foi necessário aumentar para 200 °C e acrescentar agitação magnética com recírculo dos gases produzidos eivados pela válvula de segurança que foi retirada. Eles eram borbulhados em solução ácida aquosa e reinseridos no processo para se obter um material semelhante ao da síntese do reator menor. Essa disposição permitiu produzir uma quantidade maior de nanopartículas, aproximadamente dez vezes mais do que a versão anterior.

Mesmo necessitando desses ajustes, o resultado foi muito interessante, pois as propriedades físico-químicas (pH, confinamento quântico, densidade e emissão) se mantiveram dentro do intervalo de confiança aceitável com desvio de até 5%.

A partir desses resultados iniciou-se o escalamento do processo produtivo para um regime de fluxo contínuo. Utilizando o microrreator tubular de escoamento empistonado do tipo PFR que recebeu a alimentação dos reagentes acelerados por uma bomba peristáltica que os mantiveram em um fluxo encapsulados entre bolhas de ar. Cada bolha reacional confinada age com um reator batelada individual mesmo estando em fluxo. Os reagentes, após o percurso, descarregavam-se em outro um trocar de calor para promover a condensação de vapores e a redução da temperatura para garantir a integridade da bomba, configuração disposta na Figura 21-C. Verificou-se que com essa disposição, o tempo de permanência dos reagentes no percurso do reator era curto, não convertendo satisfatoriamente os reagentes em produtos, apenas uma pequena fração era convertida. A verificação feita por excitação com radiação UV (365nm) e avaliação da emissão oriunda do confinamento quântico que os nanomateriais formados apresentam. Notou-se uma baixa emissão, resultado de uma pequena conversão de produtos devido ao tempo limitado de permanência sob aquecimento, nessa configuração ainda ocorria descargas de vapor/gás junto com os produtos no kitassato, causados pela mudança de estado físico dos produtos e dos gases que aqueciam e pressurizavam o sistema, mesmo com a modulação da bomba para a menor vazão, o tempo de residência dos reagentes não foi o suficiente para a maior conversão em produtos.

Para aumentar esse tempo de permanência, onde os precursores já haviam vencido a etapa de nucleação e estavam passando pela etapa de crescimento, foi inserido em série com o reator tubular um vaso expensor que permitiu aumentar o tempo de residência dos reagentes e também auxiliou a incorporar no produto parte dos vapores produzidos na tubulação do reator, pois a passagem dos elementos confinados do reator tubular para o vaso causou a expansão brusca do

volume, o que alterou o equilíbrio dinâmico líquido-vapor e, ao manter esses precursores no vaso, permitiu-se a captura de parte dos gases nitrogenados, evitando as descargas de gases observados no modelo anterior, também perceptível pela redução drástica do odor amoniacal. Sabe-se que esses elementos nitrogenados são indispensáveis para a ativação da nanopartícula quando se visa o uso agrícola.

Com isso, obteve-se um ganho duplo, alcançou-se a conversão satisfatória e aumentou-se o teor de nitrogênio na superfície da nanopartícula. A Figura 21-D detalha a disposição dessa associação, que passou a ser usada como o protótipo semi-industrial para a produção das nanopartículas e auxiliou na obtenção dos parâmetros do processo produtivo, principalmente na parte da cinética e da termodinâmica.



Figura 21. (A) reatores hidrotermais (23 mL e 120 mL), (B) panela de pressão utilizada com reator (CSTR) com aquecimento e agitação por chapa aquecedora e barra magnética, (C) tubulação de Teflon utilizada como reator PFR impulsionado por bomba peristáltica, (D) associação do reator tubular PFR com vaso expansor para acréscimo no tempo de residência do produto.

Com o protótipo construído, deram-se início aos ajustes cinéticos e termodinâmicos para o escalonamento do processo. O cálculo da mistura reacional manteve-se a mesma da utilizada no processo hidrotermal, mas com maior volume, atendendo a demanda do equipamento. A estequiometria é realizada de forma a não neutralizar os reagentes ácidos precursores, mas sim, para atingir a proporção da reação projetada. Manteve-se um excesso desses grupos orgânicos ácidos que intensificam em carga negativa na superfície da partícula, devido à característica dos C-dots de apresentarem a memória estrutural apresentando os grupos funcionais dos precursores em sua superfície.

O contato instantâneo dos reagentes através da junção JY-01 somado ao confinamento nas bolhas dentro das tubulações e o aquecimento constante da reação forneceram as condições solvotérmicas para a formação, superando a energia de ativação e resultando nos C-dots-N, em uma

única etapa, pois se inseriram as fontes de nitrogênio juntamente com a fonte de carbono na etapa inicial, contruindo a nanopartícula complexada com nitrogênio.

Assim o C-dot-N apresentou os grupos funcionais dispostos na superfície, em sua maioria grupos carboxílicos, hidroxilas, aminas e amidas, oriundos dos reagentes e do solvente, que ficam localizados principalmente em sua superfície, pois seu núcleo é composto basicamente por carbono e hidrogênio, formando o centro grafítico. As análises físico-químicas realizadas no material comprovaram as suposições de que o material apresentava um núcleo composto principalmente por um arranjo hexagonal dos átomos com hibridização sp^2 empilhados e interagindo através de forças de Van der Waals, característico do carbono grafite, que surgem nas imagens de microscopia como linhas paralelas dispostas nas facetas (002), outras caracterizações como difração de raios X e espectroscopia Raman convergem para a mesma conclusão. A superfície apresenta uma composição química distinta do interior, destacando os grupos funcionais orgânicos.

O solvente foi outro ponto importante, pois impacta diretamente na distribuição de tamanho das partículas, e como se buscava uma nanopartícula com dimensões 0D, e o solvente impacta diretamente nesse fator. Para essa função, seguiu-se utilizando água destilada, que além de fornecer uma distribuição de partículas com diâmetro médio menor⁴⁵. A água também é utilizada na diluição do material acabado para a aplicação na produção de alimentos. O solvente utilizado precisava ser compatível com a calda a ser aplicada e com a produção de gêneros alimentícios, por isso, deveria ser um elemento não tóxico. A molécula de água se enquadra perfeitamente nesse perfil. O solvente, além da necessidade de compatibilidade com a aplicação e com o resultado no produto, contribui na construção da partícula alterando a organização do núcleo, pois afeta a extensão dos processos de quebra (hidrólise), desidratação e carbonização que ocorrem nas etapas de formação das nanopartículas. Desde o início, utilizou-se água destilada nas sínteses, que é um solvente prótico polar, que permitiu a formação de partículas menores e menos agregadas e também auxiliou na biocompatibilidade do produto e na sinergia com outros agroquímicos que são aplicados em consórcio usando geralmente esse solvente.

O processo de síntese é endotérmico, por isso a reação recebeu o aquecimento constante fornecido pela estufa de ventilação forçada, que além de manter todo o conjunto (reator e vaso expensor) na temperatura desejada, forneceu a energia de ativação necessária para a reação se processar. A correta mistura dos reagentes solubilizados no solvente adequado e com a estequiometria desejada, submetidos ao fluxo contínuo e com a quantidade adequada de calor, propiciou as condições adequadas para que os produtos se formassem.

Após a estabilização térmica do equipamento, o protótipo foi alimentado seguindo um regime de escoamento empistonado com a formação das bolhas e vazão lenta que perturbou pouco a

temperatura do sistema, os vortex internos nas bolhas do ponto de vista operacional assemelha-se ao escoamento turbulento, podendo utilizar como hipótese para o modelo do perfil de velocidade radial uniforme. Mesmo sendo alimentados à temperatura ambiente, não causaram uma redução na temperatura do sistema total, como resultado da troca de calor eficiente, característico de sistemas tubulares. O fluxo de material no reator ocorre de forma descendente, favorecido pela gravidade e acelerado pela bomba. A rampa de aquecimento alta causado pelo elevado delta de temperatura que os reagentes são submetidos, superior a 160 °C, permitiu a transferência térmica pronunciada comparada com a quantidade alimentada no sistema. Isso pode ser validado acompanhando a temperatura da estufa que se manteve praticamente constante, diferente de quando o sistema foi alimentado com uma vazão mais alta. A mudança abrupta de temperatura auxilia na formação da nanopartícula principalmente nos processo de desidratação e carbonização. Caso haja alguma perturbação, existe a opção de refluxo no protótipo.

Durante a síntese não ocorreu à geração de resíduos sólidos. A pequena quantidade de elementos gasosos formados foi coletada na saída do trocador de calor. Essa fração gasosa é composta basicamente de vapor de água, amônia e gás carbônico que foram borbulhados em uma solução aquosa de 0,01 [M] do ácido triprótico precursor, para aprisionar possíveis gases nitrogenados, até iniciar a produção dos nanomateriais que alteram a cor dessa solução receptadora. Quando isso ocorre, esvazia-se o recipiente e o próprio produto formado aprisiona a amônia, o vapor de água é condensado pelo trocador de calor e o gás carbônico se desprende para a atmosfera. Essa configuração do protótipo semi-industrial permitiu a produção dos C-dots-N através de uma sequência de transformações físico-químicas e algumas operações unitárias, a depender da destinação do produto final outros processos precisaram ser aplicados, como secagem e moagem.

A rota produtiva pode ser considerada quimicamente verde, pois os reagentes utilizados, cerca de 80%, são de produtos renováveis. Busca-se chegar em breve à totalidade de produtos renováveis precisando apenas substituir um dos reagentes. Utilizou-se como solvente a água e em quantidade reduzida. Não foram utilizados solventes orgânicos e não foram gerados resíduos tóxicos oriundos da síntese. A fonte térmica para o aquecimento foi resistência elétrica, que futuramente será substituída por energia fotovoltaica.

A Figura 22 apresenta o modelo simulado para obtenção de parâmetros do processo, elaborado utilizando o software livre COCO[®]. O fluxograma ilustra o *layout* simples para a produção em fluxo contínuo de nanopartículas, mas devido à falta de alguns equipamentos, o protótipo não foi construído literalmente como o simulado.

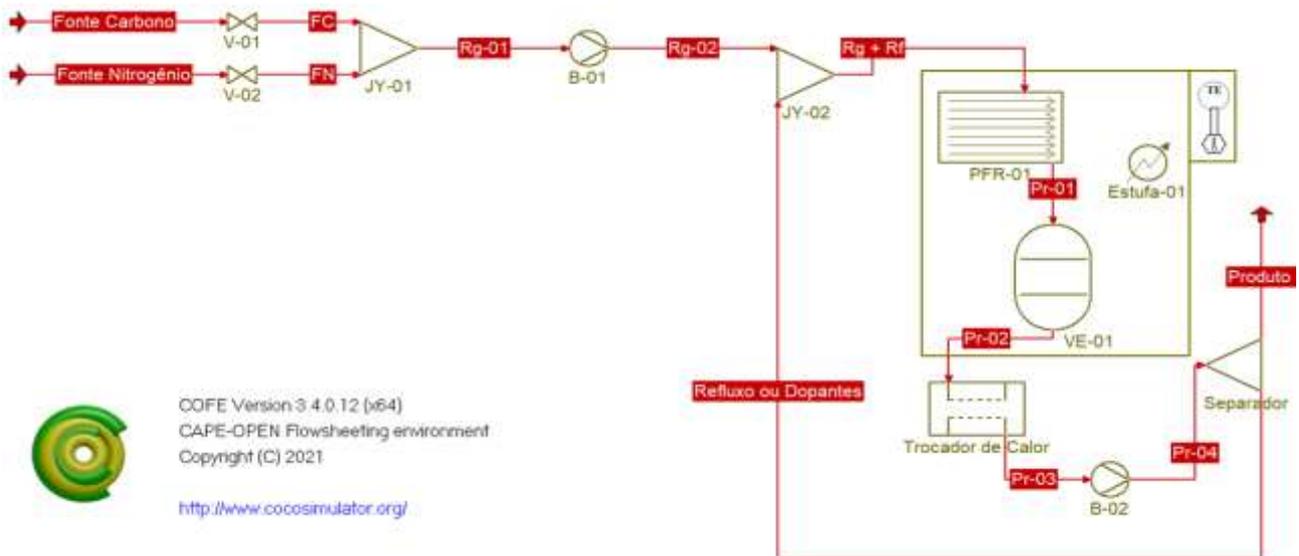


Figura 22. Fluxograma do processo construído usando software livre COCO®, alguns equipamentos foram ajustados.

No fluxograma projetado, as duas correntes de reagentes, uma delas a fonte de carbono e a outra a fonte de nitrogênio deveriam ser dosados quando bombeados por bombas independentes. Ao invés disso, utilizou-se uma bomba única (B-01) e uma conexão de duas vias em formato de “Y” que substituiu o misturador (JY-01) e sugou os dois reagentes. Utilizou-se a bomba para succionar os reagentes, mas como essa sucção advinda de uma única bomba, a pressão negativa proporcionada era a mesma para as duas correntes. Essa condição obrigou o uso de válvulas (V-01 e V-02) que foram as moduladoras de vazão. Foram utilizados *plugs* no lugar dessas válvulas devido a sua falta. Eles restringiram o fluxo, comprimindo a tubulação. Esse é um ponto fundamental, pois a fonte de nitrogênio quando em solução ficou menos densa e seria sugada com mais facilidade não mantendo a estequiometria da reação.

O outro misturador (JY-02) permite receber o reciclo de produtos em não conformidade, como também servir de via de entrada para outros elementos nutricionais que enriqueceriam sua composição ao complexarem. Para tal fim, foi acoplado ao conjunto a junção em formato de “T” que recebe o efluente das duas correntes de alimentação unidas pela junção anterior e se soma ao fluxo que alimenta o reator. Optou-se por utilizar uma conexão em “T” para reduzir a perda de carga no fluxo reacional e transferir para a região dessa sucção, que em grande parte do tempo operacional da máquina ficará fechada. Destaca-se que no uso dessa via, seja para refluxo, seja para enriquecimento da partícula, ela somente deve ser aberta após o preenchimento total da tubulação com as duas correntes provenientes da junção “Y”, para evitar prejuízos ao fluxo. A Figura 23 detalha essa parte do equipamento.

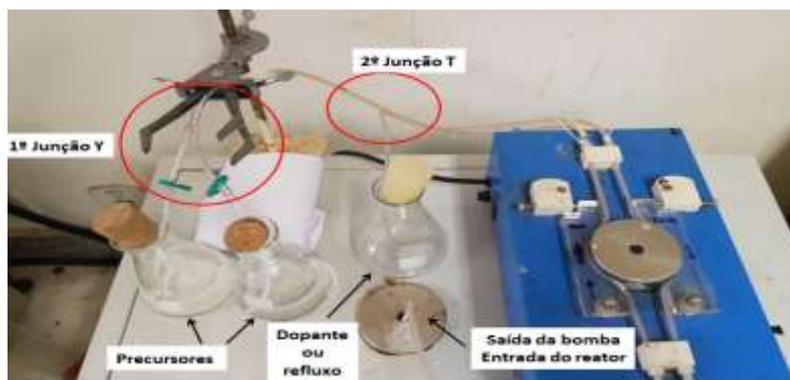


Figura 23. Detalha das junções das tubulações que levam os elementos até a entrada do reator.

Após as junções, os reagentes succionados passaram pela bomba, e receberam energia cinética, sendo empurrados em bolhas confinadas para o interior do reator [PFR-01], que está acondicionado dentro da estufa de ventilação forçada que garante a homogeneidade térmica em seu interior. O contato rápido dos reagentes, somado ao confinamento e ao aquecimento fornecem as condições necessárias para a interação efetiva e também para vencer a energia de ativação ultrapassando a barreira termodinâmica e começando a formação dos produtos.

Após o percurso do reator, são descarregados no vaso expensor [VE-01] para maximizar a conversão dos produtos, pois com o acréscimo de volume aumentou a permanência dos reagentes sob aquecimento, o ganho no tempo de residência, que em média passou a ser da ordem de 150 minutos para a conversão otimizada em produtos, necessitando apenas realimentar o sistema para uma produção contínua. A Figura 24 ilustra essa configuração, onde também é possível verificar os conectores de engate rápido utilizados na amostragem. Verificou-se que no equilíbrio do processo o volume do vaso expensor que ficou preenchido com reagentes líquidos na faixa de 480 mL, aproximadamente 95% do volume total.



Figura 24. Imagem do reator PFR disposto em série com o vaso expensor inseridos dentro da estufa.

Após os elementos reacionais percorrerem o trajeto sob aquecimento constante, eles saem da estufa e inicia-se a etapa de resfriamento, a queda de temperatura da corrente de saída dos produtos condensa os gases e vapores, que auxilia ainda mais na captura de elementos gasosos nitrogenados

devido a redução térmica sua liquefação faz com que sejam complexados nos grupos funcionais carboxilatos presentes na estrutura dos C-dots-N. O trocador de calor consiste de outra tubulação semelhante ao reator com mesma composição, mesmo diâmetro, porém, com comprimento de apenas 4 m, inserido em um banho de gelo e/ou água fria. Por fim, a diferença de densidade separa os produtos formados dos reagentes ainda em processo de conversão.

Na configuração inicial do projeto, antes do trocador de calor, seria usado um separador mais eficiente tipo hidrociclone que permitiria retirar o produto acabado no *overflow* (topo) e retornar a corrente de *underflow* (fundo) para o refluxo com energia térmica alta sem passar pelo resfriamento reduzindo o consumo térmico do processo, mas como não se dispunha de tal equipamento, foi primeiramente resfriada toda a solução através da tubulação do trocador de calor, que ao final, foi curvado e posicionado tangencialmente a lateral interna do kitassato, para fazer a separação do produto acabado dos reagentes precursores ainda em processo de conversão.

A tubulação que succionou o produto final foi posicionada em um nível acima do fundo da vidraria ($\Delta h = 2,5$ cm) representado na Figura 25-A. Após cerca de 150 minutos da inserção dos reagentes injetados com uma velocidade constante de 0,5 no inversor da bomba, garantiu-se uma vazão de 3 mL min^{-1} , verificando os primeiros indicativos da formação da nanopartícula, percebidos pela alteração na coloração do material descarregado como demonstrado na Figura 25-B. Uma alíquota do produto acabado foi adicionada sobre a solução precursora para ilustrar a diferença de densidade e de coloração, o que permitiu a identificação da formação do produto e a separação do produto por densidade, conforme ilustra a Figura 25-C.

Além disso, o resfriamento da corrente de produtos auxiliou na proteção da integridade física da bomba, que não suporta trabalhar com fluxos de correntes em altas temperaturas. Esse processo de troca térmica foi controlado manualmente adicionando gelo e água à temperatura ambiente mantendo a corrente de saída do produto a uma temperatura média de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, medido manualmente com termômetro de bulbo.

A sucção da solução em conversão de produtos realizada no fundo do vaso expensor foi realizada com auxílio da bomba, somente nas primeiras etapas do processo até que se forme o fluxo contínuo em seguida os efluentes percorrem o caminho usando a diferença de pressão imposta. Após realizar essa sucção dos produtos, desacopla-se esse canal da bomba, e os produtos fluíram por esse efeito permitindo que a bomba ficasse com a via livre para succionar o produto acabado que era descarregado no kitassato.

Para garantir maior qualidade do produto sintetizado, ele foi submetido a filtrações e ao processo de secagem para remoção do solvente e posterior acondicionamento em frascos plásticos.

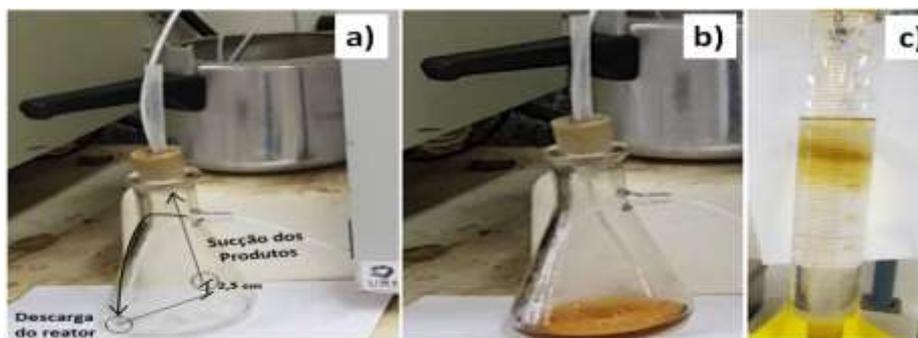


Figura 25. A) Destaca a diferença de nível entre a descarga do reator e a sucção do produto final e a curvatura aplicada na tubulação de descarga; B) ilustra o produto final formado com alteração de cor; C) detalhe da diferença de densidade do produto quando adicionado sobre sua solução precursora.

Depois de vencida essa etapa de funcionamento e produção dos nanoinsumos, começou-se a trabalhar no processo de otimização para obtenção da conversão máxima dos produtos em menor tempo (hora de máquina em funcionamento) e com geração mínima de resíduo, ajustando o equipamento e as condições cinéticas. Em cada experimento realizado, eram coletadas alíquotas dos produtos em intervalos de tempos e foram submetidas à caracterização avaliando os produtos formados. Observou-se que dentre todos os produtos formados, os melhores C-dot-N foram obtidos quando se trabalhou com uma temperatura próxima de 200 °C com um fluxo lento permitindo o tempo de residência adequado somado à alteração dos volumes dos equipamentos e resfriamento brusco ao final do processo.

A Figura 26-A detalha, de forma geral, como foi montado o protótipo para a produção das nanopartículas C-dots-N, trabalhando em sistema de fluxo contínuo. É possível observar os erlenmeyers com os reagentes, a bomba peristáltica de duas vias, o kitassato que recebe a descarga dos produtos, o recipiente (panela) que recebeu os 4 metros de tubulação de teflon disposta também em espiral e que funcionou como trocador de calor e o erlenmeyer que recebeu o produto finalizado. A Figura 26-B mostra quando o produto começou a ser produzido, podendo ser visualizando no kitassato, parte inferior esquerda da figura. O produto apresenta coloração mais clara, porque ainda não havia ocorrido nenhuma separação causada pelo vortex e pela diferença de densidade; foram os primeiros mililitros formados do produto, que após o equilíbrio foram separados para serem reprocessados, e assim não prejudicaram a qualidade do produto final. Após a estabilização e a formação do produto a separação ocorre utilizando os princípios do campo gravitacional e da densidade dos materiais descarregados no kitassato, como já havia sofrido uma leve separação por força centrífuga o conjunto permitiu que o produto fosse sugado pela bomba na parte superior da solução, com uma diferença de altura. Pode-se observar no erlenmeyer na parte superior da estufa o produto final com uma coloração bem mais intensa que os em processo de separação no kitassato, conforme detalha na Figura 26-C. A Figura 26-D ilustra o interior da estufa

com os dispositivos que ficaram sob aquecimento durante toda a síntese, o reator que foi dividido em duas partes para permitir coletar alíquotas de amostras durante o processo e o vaso expensor que também possui conexões de engate rápido para realizar as coletas, feitas para calcular a conversão e a cinética química do processo.

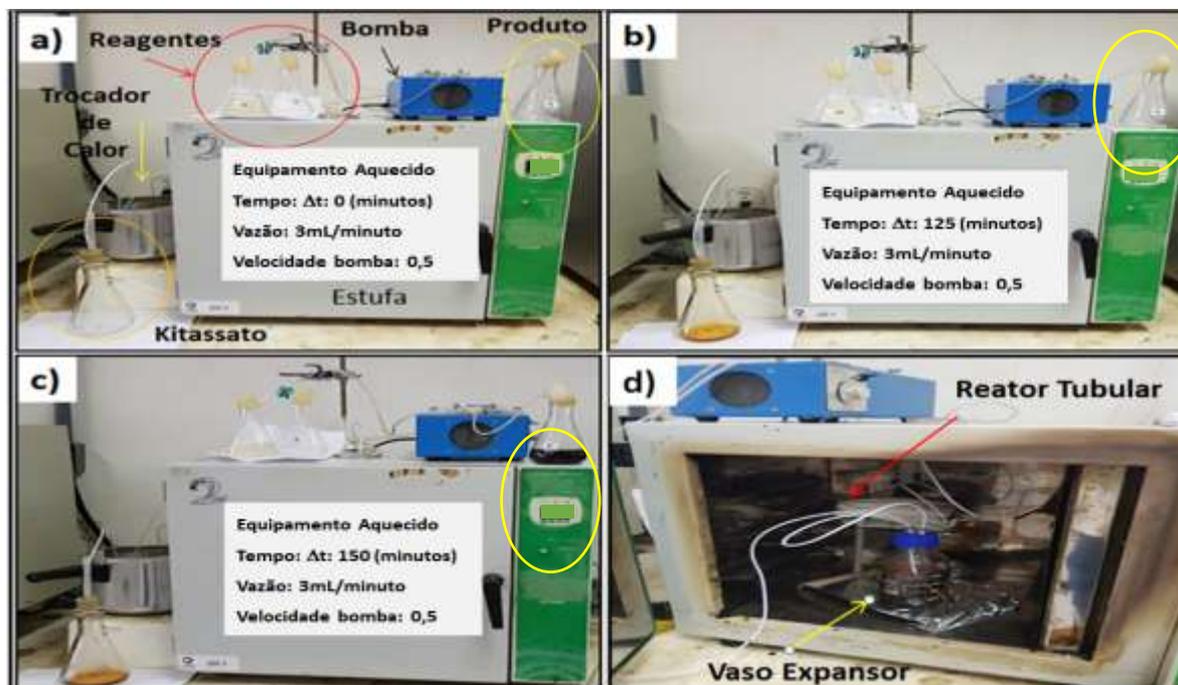


Figura 26. A) Configuração do Protótipo; B) Processo após 125 minutos produto começando a formar-se alterando a coloração; C) Processo após 150 minutos descarregando produto acabado; D) Detalhe do reator e do vaso expensor dentro da estufa.

O produto final apresenta uma coloração escura, marrom castanha, e por diferença de densidade ficou na parte superior dos efluentes produzidos. Mesmo com a alta conversão e quase total transformação dos reagentes em produto, o efluente sofreu uma pequena separação realizada succionando o produto acabado pela borda superior da vidraria com uma pequena variação de altura da tubulação. Apesar de miscível nos precursores, uma pequena separação foi realizada, fato que pode ser percebido pela diferença da coloração do produto acabado na parte superior da estufa do efluente recebido no kitassato. O corpo de fundo no kitassato foi retirado esporadicamente para garantir a separação eficiente e não superasse a altura da sucção.

O processo reacional utilizado possibilitou a formação dos C-dots-N em aproximadamente 2,5–3,0 h, tempo razoável para uma aplicação industrial. Passado esse período e com a alimentação constante dos precursores reacionais o processo se mantém constante produzindo nanomaterial em fluxo contínuo. Ao final do processo o produto apresentou uma consistência fluida pouco densa com coloração marrom escuro e inodoro.

Esse tipo de equipamento para produção em fluxo permite acoplar analisadores on-line para verificar a conversão dos produtos e controlador lógico programável (CLP) para o controle das

alterações do *set-point* com válvulas moduladoras de controle acopladas e os demais elementos da malha de processo que seria um aperfeiçoamento na malha de controle. Como, no processo piloto, não se dispunha de tais recursos, a checagem da conversão foi realizada periodicamente avaliando a alteração na coloração e a emissão quântica do material produzido. Coletou-se, também, amostras nos pontos de coleta instalados no protótipo, que posteriormente foi analisada e caracterizada via análise instrumental.

A migração para um protótipo permitiu obter dados e condições de operação para a etapa final do escalonamento de processos, que é a construção do polo industrial. Essas condições podem ser simuladas em alguns softwares, mas os dados experimentais alcançados com o protótipo para um *scale-up* da produção a nível industrial é muito relevante, pois vencer a barreira de transição entre os processos em batelada para o processo contínuo é considerado o maior desafio.

Assim, com o protótipo construído, esse desafio foi superado, sintetizando de forma eficaz nanopartículas de C-dot-N, apresentando-se como um método prático e versátil, fornecendo, em função do seu percurso, condições termodinâmicas para a conversão, e produzindo C-dot-N em quantidade satisfatória para sua validação agrícola.

4.2 Química de superfície: complexação da estrutura dos C-dots

A importância da química de superfície para o C-dot-N é um ponto chave para sua atividade químico-biológica, pois além de contar com mais de 60% dos átomos da nanopartícula localizados na superfície⁹⁰, e é nessa região que apresenta os diversos grupos funcionais presentes na partícula, dos quais destacam-se os ácidos carboxílicos, fenóis, metilas e hidroxilas e grupos nitrogenados que permitem a alta solubilidade dos C-dots-N em solventes polares, alta sinergia com o tecido vegetal e capacidade de complexação³⁸.

Outros grupos podem ser complexados à partícula por meio de funcionalização de superfície, ou, como é conhecido na literatura por meio de passivação, com ajustes na síntese e/ou equipamentos sob condições específicas como atmosfera oxidantes, dopagem com íons, por reticulação, ou outros pós-tratamentos⁴⁴.

Essas modificações podem apresentar interações covalentes quando ocorrem reações de acoplamento com a formação de grupos amida, imida, aminas, sililação, esterificação, sulfonilação e copolimerização ou apresentam interações não covalentes como as interações π , complexação/quelação ou interações eletrostáticas³⁹. A modificação da superfície dos C-dots influencia no comprimento de onda e no rendimento quântico³⁹, e também modifica a capacidade de complexação, pois ao alterar os grupos funcionais superficiais inserindo grupos mais reativos, como as carbonilas e as amidas, aumentam a quantidade de quelantes. Por isso ao sintetizar a

nanopartícula um cuidado é demandado com a química de superfície, pois pode alterar suas funções e atividades³⁰.

Os C-dots contruídos nesta Tese apresentam grupos nitrogenados em sua superfície além dos convencionais oxigenados, sendo carboxilas, carbonilas e fenóis. Esses grupos permitiram o aumento de fotoluminescência no C-dots-N devido ao seu papel duplo como precursor de nitrogênio dopante (*N-doping*) e como agente de passivação de superfície⁴⁴, além de ser uma fonte importante de nutrientes para as plantas.

Assim, a Figura 27 demonstra uma proposta do processo de acoplamento dos C-dots-N, produzidos neste trabalho, com os diversos nutrientes para as plantas. Os dopantes podem ser desde íons até algumas moléculas que apresentam carga, como é o caso de alguns fármacos, extratos vegetais e/ou praguicidas. Segue detalhando na figura os níveis energéticos e as transições eletrônicas que permitem a emissão luminosa e, por fim, detalha o desacoplamento dos dopantes causado pela fotodegradação. Tal fato, ilustra uma possibilidade para a liberação lenta de nutrientes para as plantas, devido o seu desacoplamento da superfície do C-dot-N, que pode ser resultado da interação com a radiação luminosa que vai fotodegradando o C-dot-N e liberando os dopantes e os fragmentos de sua composição, entregando os nutrientes dentro do maquinário celular. Esses nutrientes, já no interior da célula vegetal, são metabolizados em frações menores por foto-oxidação ou hidrólise fornecendo nutrientes as plantas sem o gasto energético para absorção e transporte ativos destes nutrientes do solo, ou para a captura de CO₂ e água que são liberados na degradação da nanopartícula.

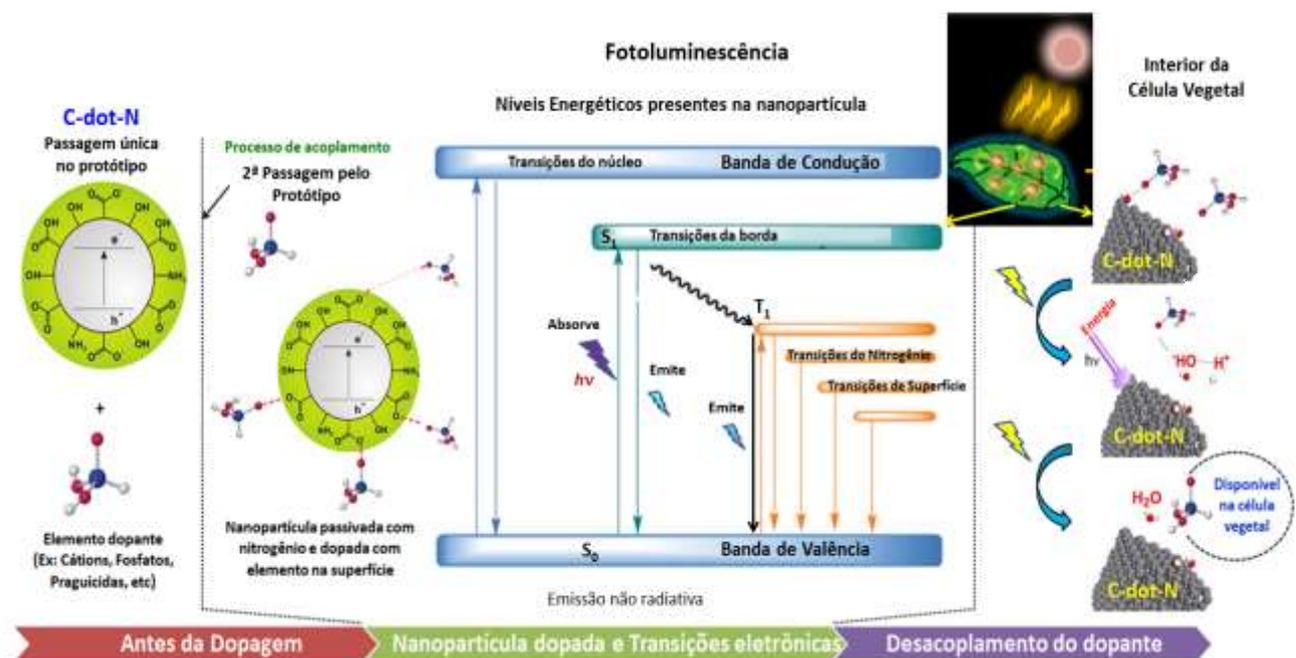


Figura 27. Etapas de dopagem, transições eletrônicas e desacoplamento do dopante. [Adaptada da referência Kang et. al.⁴⁸ e Lee et al.²⁴]

4.3 Cinética química da reação

Realizou-se os cálculos da cinética química baseando-se nos resultados experimentais obtidos pelos testes com o protótipo somado aos resultados da caracterização dos C-dots-N produzido. Utilizou-se o seu potencial de emissão frente aos dos seus reagentes precursores dispersos no mesmo solvente. Com essa medida obtiveram-se as curvas e com os rearranjos nas equações de estado para o cálculo de reatores, foi possível determinar a constante de formação, a porcentagem de conversão e o tempo necessário de reação. O volume dos equipamentos foi calculado por equações de volume tradicionais.

A primeira propriedade analisada dos C-dots-N, foi à conversão luminosa elevada que os C-dots-N apresentam, bem distinto dos seus reagentes precursores. Isso permitiu avaliar qualitativamente a conversão dos reagentes em produtos, porém não fornecia muitas informações, pois a excitação era realizada por lâmpada portátil com comprimento de onda fixo em 365 nm, mas, era um indicativo que a reação de formação dos produtos estava ocorrendo, pois os reagentes não apresentavam essa luminescência. Então, foram coletadas várias alíquotas no decorrer da reação utilizando as conexões rápidas dispostas por todo equipamento os pontos de amostragem, o que possibilitou obter várias alíquotas em diferentes pontos e diferentes tempos e seguiu-se para medidas utilizando um equipamento mais robusto, o espectrômetro de fluorescência. Por meio da análise das amostras coletadas em tempos progressivos da reação, foi possível calcular a cinética do processo de produção, usando o protótipo construído, coletando os parâmetros utilizados para obtenção da nanopartícula. O cálculo não foi realizado como de costume, avaliando o decréscimo da concentração de um dos reagentes com o passar do tempo, optou-se por trabalhar com a formação dos produtos, pois apresentaram elevada emissão sendo facilmente diferenciados dos seus precursores. Então para os cálculos considerou-se a crescente formação dos C-dots-N.

Para dar continuidade, é interessante descrever as etapas envolvidas na formação dos nanomateriais, via concepção *bottom-up*, envolvem-se pelo menos três fases distintas, que ocorrem no percurso do equipamento. A pré-nucleação é a primeira a ocorrer, remetendo ao protótipo essa etapa se dá na junção das duas correntes de reagentes que deve ser feita por conectores especiais; a nucleação, que ocorre logo após a junção com o acréscimo da energia de ativação provocada pelo aquecimento reacional que ocorre no reator, por isso, entre o primeiro contato reacional e a entrada deles na fonte de aquecimento deve ocorrer um intervalo muito curto de tempo, pois são limitados principalmente pela transferência de massa e calor⁶⁴. Com a solução saturada dos precursores, para originar núcleos pequenos a formação desses germes (sementes) precursores ocorre nas primeiras partes do reator e uma pequena parte ainda se forma ao caminharem pelo percurso restante do reator enclausurados nas gotas, que funcionam como reatores individuais, pois ficam confinadas entre as

bolhas de ar e vapor e aquecidas pelo calor transferido das paredes do reator. Por fim, a etapa de crescimento, que ocorre no decorrer da reação pelo percurso do reator e vaso expansor^{40,64}, nela as sementes vão incorporando os produtos formados com raio menor que o crítico e, que por isso ressovatam e se adsorvem a superfície dos germes realizando a etapa de crescimento. Também se forma nessa etapa a química de superfície com o grupos funcionais indispensáveis para a atividade dos C-dots-N.

Os C-dots-N possuem memória estrutural⁹¹, por isso, apresentaram em sua superfície os grupos funcionais dos seus precursores e do solvente processo intensificado na etapa de crescimento. Após atingir essa etapa, e com o processo mantendo-se controlado sem oscilações externas a formação das nanopartículas prossegue até que a concentração atinja um valor da solubilidade de equilíbrio termodinâmico, na qual, partículas em suspensão tendem a se redissolver e depositar sua massa em partículas maiores, minimizando a área interfacial e atingindo maior estabilidade termodinâmica⁴⁰. Ao atingirem essa etapa o processo fica em equilíbrio e pode-se cessar a reação.

Por isso, realizou-se um estudo avaliando o produto formado versus o tempo de síntese, foram coletadas amostras utilizando os pontos diversos pontos instalados no sistema com espaçamento de tempo. Em seguida, foram caracterizadas avaliando a emissão produzida, pois essa propriedade é bem distinta dos produtos formados frente aos reagentes precursores, permitindo assim acompanhar a formação dos produtos pela intensificação do pico de emissão entre 360 e 600 nm, conforme a Figura 28.

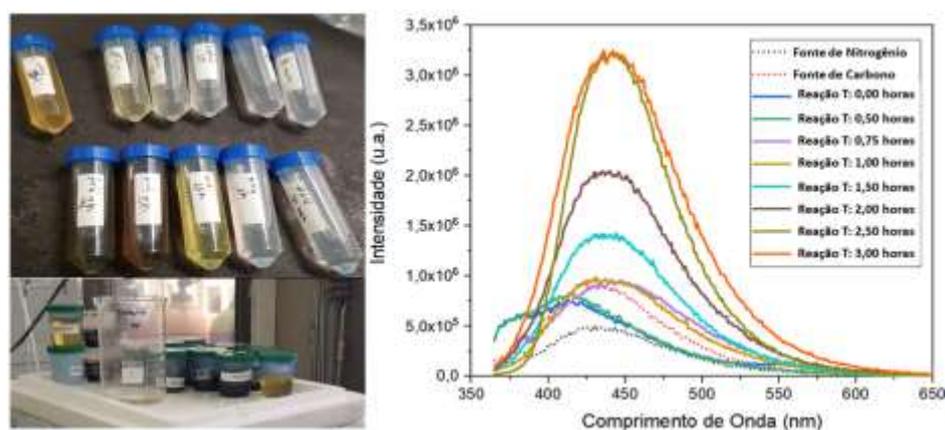


Figura 28. Espectros de emissão nanopartícula com excitação fixa em 340 nm.

Calculou-se a integral das áreas destes picos, representados na Figura 29-A, que apresentou uma curva em forma exponencial. Esse comportamento cinético é típico de reação de primeira ordem, lembrando que o cálculo está sendo realizado sobre o produto formado não sobre o reagente consumido, esta ordem de reação é semelhante a alguns trabalhos já publicados^{44,92}. Isto ajudou a entender um pouco mais sobre o processo e possibilitou usar métodos matemáticos para

acompanhar o andamento da reação. Os valores da integral das áreas foram submetidos ao fator matemático de logarítmico natural (ln), representados na Figura 29-B, que permitiu-se linearizar a reação e calcular o valor de K da reação de formação do produto, ou seja, a constante de equilíbrio da reação, que é obtido numericamente pelo coeficiente angular da equação da reta.

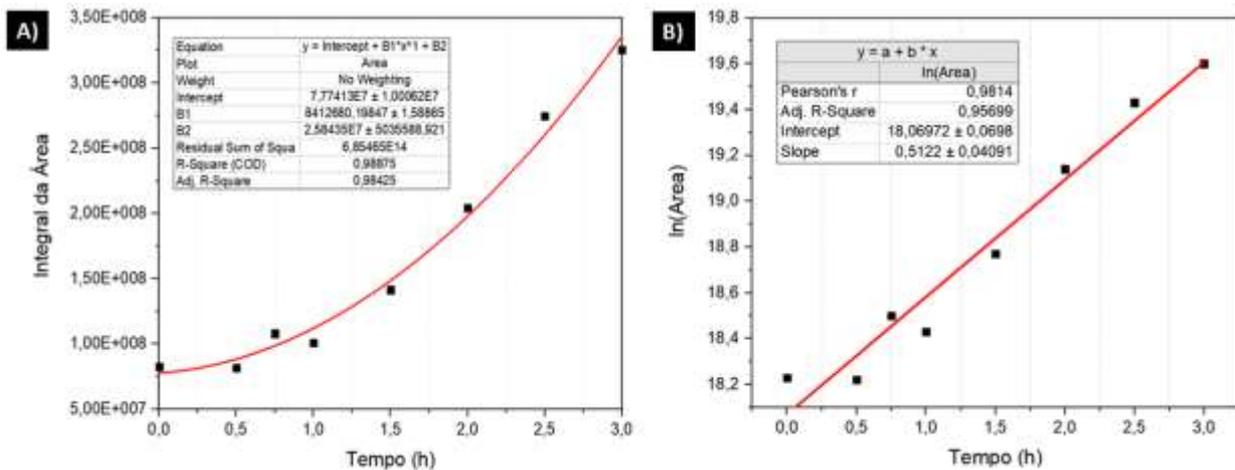


Figura 29. A) Integral da área dos picos de excitação por tempo em horas; B) Log-normal da área pelo tempo.

Utilizou-se a Equação 11 e igualou-a com a Equação 13, ambas obtidas através do cálculo de reatores e utilizou-se a constante “K” obtida com a linearização da integral das áreas do produto formado, alcançou-se a Equação 19, com o ajuste na equação para formação de produtos e não consumo dos reagentes. Pois, neste processo priorizou-se o alto sinal/resposta dos produtos convertidos, o que, permitiu calcular a conversão da reação, pois era conhecida a vazão, o volume do sistema, a constante de equilíbrio que foi obtida no gráfico, então para o cálculo da conversão não ficou faltando nenhuma variável e foi possível obtê-lo. Ressalta-se que foi necessário inverter o parâmetro avaliado, alterou-se de reagente consumido para produto gerado.

Equação 19

$$\tau = \frac{v_0}{V} = -\frac{1}{K} \ln(1 - X)$$

Foi medida, em quintuplicata, a vazão de saída do material que foi controlado pelo inversor de frequência da bomba, nesta etapa não se usou o refluxo ou inserção de íons dopantes. Iniciou-se os cálculos convertendo a vazão para horas totalizando 180,0 mL h⁻¹, o volume do conjunto reacional totalizou 542,83 mL, desconsiderando o volume do vaso expensor ocupado pelos gases, a constante de equilíbrio k foi determinada pela inclinação da reta $K = 0,5122$ [h⁻¹] e X_p é a constante procurada.

$$\tau = \frac{v_0}{V} = -\frac{1}{K} \ln(1 - X)$$

$$\frac{180 \left[\frac{mL}{h}\right]}{542,83 [mL]} = - \frac{1}{0,5122\left[\frac{1}{h}\right]} \ln(1 - X)$$

$$0,3316\left[\frac{1}{h}\right] = - \frac{1}{0,5122\left[\frac{1}{h}\right]} \ln(1 - X)$$

$$0,3316 = - 1,9524 \ln(1 - X)$$

$$-0,1698 = \ln(1 - X)$$

$$0,8438 = (1 - X)$$

$$X = 0,1561$$

$$\mathbf{X_p = 1 - X = 0,8438}$$

$$\mathbf{X_p \approx 85\%}$$

Ressalta-se que X_p corresponde a quantidade de produtos formados (conversão considerando 1ª ordem), de forma que $X_p = (1-X)$.

Isso quer dizer que matematicamente ainda restariam 15,61% do reagente A no produto, como a reação é de primeira ordem e ocorre a conversão de “A” formando “B”, ou seja, $A \rightarrow B$. A conversão em produtos pode ser obtida pela diferença do restante de “A” pelo percentual total, assim obtém-se que a quantidade convertida de nanomateriais é de 84,38%. Então, o rendimento de produção de nanopartículas seria próximo de 85%.

Para validar este resultado, realizou uma reação onde foi recolhido todo o material formado em um recipiente e devidamente pesado após ser submetido a um processo de secagem em temperaturas brandas (96h – 60 °C) para formação de pó e evitar a degradação térmica do produto formando gases e vapores. Pesou-se o material seco restante e comparou-se a medida da massa com à massa precursora dos reagentes sem acrescentar o peso do solvente. Neste levantamento, a formação do C-dots-N apresentou um rendimento de 74,50% em relação à massa seca dos reagentes. Essa diferença, quando comparada ao valor encontrado nos cálculos pode ser atribuída à perda de reagentes que formaram vapores/gases tanto no processo quanto na etapa de secagem, e também, porque parte do produto acabado ficou aderido aos recipientes quando submetido à secagem, mesmo com a raspagem.

Utilizando a equação de estado para reação com cinética de primeira ordem baseada no tempo de meia vida, encontra-se a Equação 20:

Equação 20

$$\mathbf{t_{1/2} = - \frac{\ln \frac{1}{2}}{k} = \frac{0,693}{k}}$$

Através do valor da constante K obtida pelo gráfico $K = 0,5122 \text{ [h}^{-1}\text{]}$ pode-se estimar a conversão baseada no tempo que os reagentes permaneceram no circuito reacional, utilizando a Equação 20 e convertendo o fracionado para minutos encontra o tempo de meia vida, conforme detalha a Tabela 6, o resultado se aproxima mais do valor experimental para o tempo de reação trabalhada, que gira em torno de 2,5 à 3 h com conversão em massa de produtos na ordem de 75%.

$$t_{1/2} = 1,35 \text{ h} \rightarrow 1 \text{ hora e 21 minutos.}$$

Tabela 6 – Tempo de meia vida e quantidade de produtos formados.

	Tempo	% Produtos
$t_{1/2}$	1 h 21 min	50,0%
$t_{1/4}$	2 h 42 min	75,0%
$t_{1/8}$	4 h 03 min	87,5%

Outra análise instrumental foi realizada sobre o produto final e os reagentes. Para avaliar essa conversão, ambos em estado sólido, foram pastilhados com KBr (Brometo de Potássio) e medidos. Pode-se verificar no espectro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier dos reagentes e do produto formado, apresentado na Figura 30, que realmente ocorreu a conversão em produtos, mas mantendo alguns picos característicos devido ao efeito de memória que os C-dots apresentam, como o pico da carbonila (região de 1710 cm^{-1}), da hidroxila e da amida/amina (região de $3600 \text{ a } 2900 \text{ cm}^{-1}$), ainda está representado a análise de emissão obtida por espectrofluorímetro com excitação fixa em 350 nm.

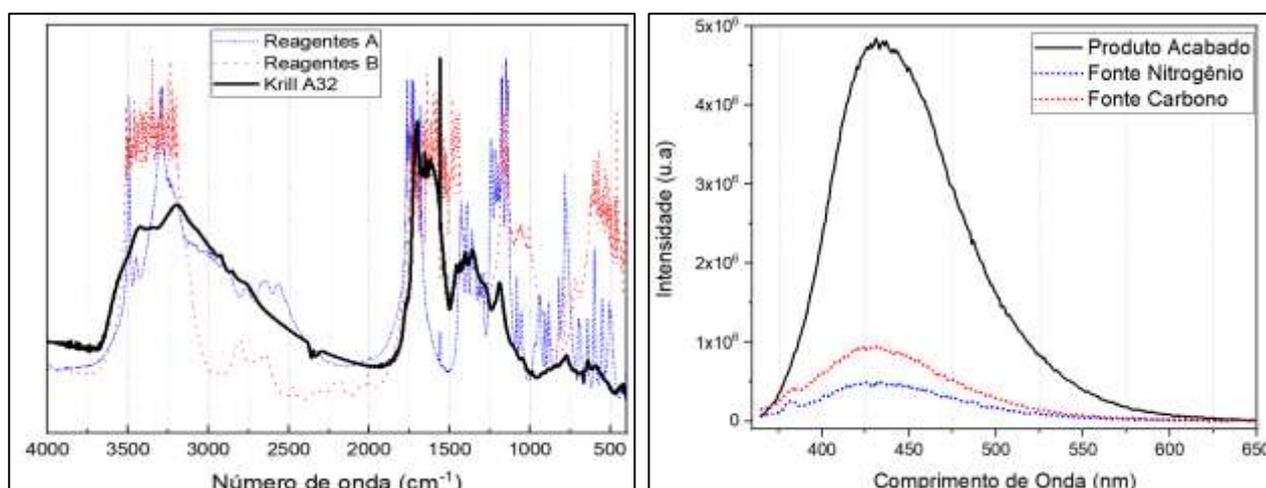


Figura 30. Espectrometro de infravermelho (FTIR) dos reagentes envolvidos na síntese e do produto formado (à esquerda) e espectros de emissão do produto acabada e dos reagentes precursores destacando a diferença significativa na emissão dos envolvidos.

4.4 Mecanismo fotoluminescente dos C-dots

Para explicar efeito de potencializador de fotossíntese que os C-dots-N apresentam deve-se basear-se na propriedade fotoluminescente que esse grupo de alótropos do carbono possui. A conversão luminosa retirando raios nocivos (UV) e disponibilizando radiação útil para a fotossíntese pode ser observada na Figura 31-A. Outro fator de conversão luminosa observado nos C-dots-N ocorre quando estão em soluções muito concentradas e são expostos à radiação luminosa com comprimentos de onda na região do verde, enfatiza-se que a luz verde é a janela óptica das folhas, ou seja, não sensibiliza a clorofila para realizar fotossíntese, mas para as nanopartículas ocorre uma conversão batocrômica emitindo na faixa do laranja/vermelho possibilitando ativar os receptores luminosos e facilitar a fotossíntese, podem também ser utilizados para a marcação celular com excitação nessa região da janela óptica vegetal. A Figura 31-B detalha essa conversão.

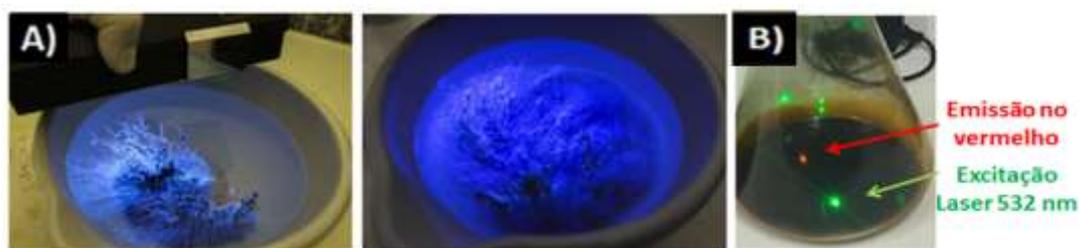


Figura 31. A) solução de nanopartícula excitada com raio ultravioleta (365nm), B) solução concentrada de C-dots-N excitada com laser point verde (532 nm) emitindo na região do vermelho.

O efeito de potencializador de fotossíntese está associado ao fenômeno de conversão luminosa dos C-dots-N e a proteção da clorofila que realiza agindo como protetor solar, blindando o tecido vegetal desses raios. Os C-dot-N realizam o chamado efeito antena associando com os pigmentos presentes nas folhas, às proteínas presentes nos tilacóide que compõem o cloroplasto e realizam o fluxo de energia para catalisar e promover a fotossíntese. Esse efeito antena ocorre semelhante ao realizado pelo caroteno para esses grupos fotossensíveis, o C-dot-N transfere parte da luz convertida através de um gradiente eletroquímico desempenhando um papel significativo no mecanismo de transporte de energia para o processo de fotossíntese⁷⁶, direcionam a energia até o centro da reação para a clorofila aceptora de elétrons que vão auxiliar na quebra da molécula de água para gerar oxigênio e liberar prótons [H⁺] que contribuem para todo o processo autotrófico geração de vários metabólitos. A Figura 32-A ilustra a solução de C-dot-N aspergida sobre uma folha e sob excitação de radiação UV emitindo luz na região do azul, na Figura 32-B ilustra a região onde se processa a transferência de cargas, e por fim, na Figura 32-C uma proposta de mecanismo de transferência similar ao realizado pelo caroteno, mas que ainda necessita de mais aprofundamento sobre as formas de transferência de cargas.

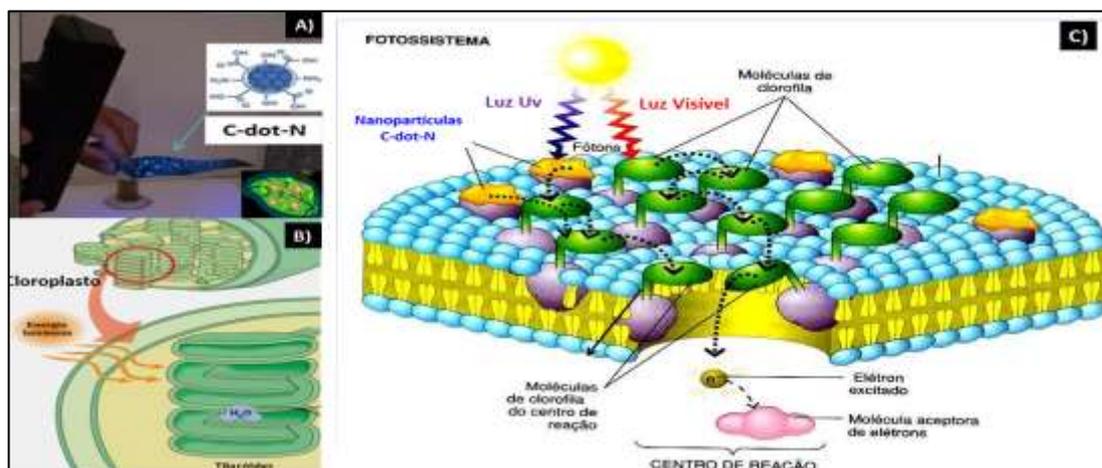


Figura 32. A) C-dots-N depositados sobre a folha e submetidos à excitação; B) Detalhe do cloroplasto onde estão presentes às proteínas de tilacóide; C) Ilustração do efeito antena realizado pelos C-dot-N convertendo radiação-UV e luz azul e transferindo para as proteínas do cloroplasto semelhante aos estudos com o β caroteno⁵⁴.

4.5 Caracterizações físico-químicas realizada sob o nanomaterial

A construção do protótipo permitiu produzir uma grande quantidade de C-dots-N que possibilitou a aplicação em campo e realizar uma série de caracterizações. Também foi possível adicionar nutrientes complexados a estrutura da nanopartícula, produzindo novos nanomateriais enriquecidos com elementos indispensáveis para a nutrição vegetal, mas precisava garantir que os materiais produzidos estavam em conformidade com as propriedades físico-químicas dos C-dots, então todo o material produzido foi amostrado e caracterizado pelos diversos equipamentos analíticos. Então, realizou-se a caracterização dos C-dots-N produzidos detalhando assim o seu perfil físico-químico, verificou-se que apresentaram parâmetros de qualidade repetíveis nas inúmeras sínteses realizadas, dentre eles a distribuição de tamanho e a composição química. Os dados das caracterizações permitiram conhecer as condições cinéticas e termodinâmicas que viabilizam a maior conversão dos reagentes em C-dot-N quando se analisou os materiais produzidos em diferentes condições de processo experimental.

Verificou-se que o produto acabado não sofreu degradação ou redução em suas propriedades quando submetido à evaporação do solvente da solução, que melhora a conservação, e também, e facilitar o acondicionamento e disposição final dos produtos, pois como o produto é biodegradável e uma fonte orgânica está suscetível a ataques fúngicos. Através de um processo de secagem branda e moagem foi possível transformá-lo em um pó, o que facilitou o seu manuseio. A Figura 33 ilustra uma amostra dos materiais confeccionados nas duas possibilidades de acondicionamento líquido e sólido.

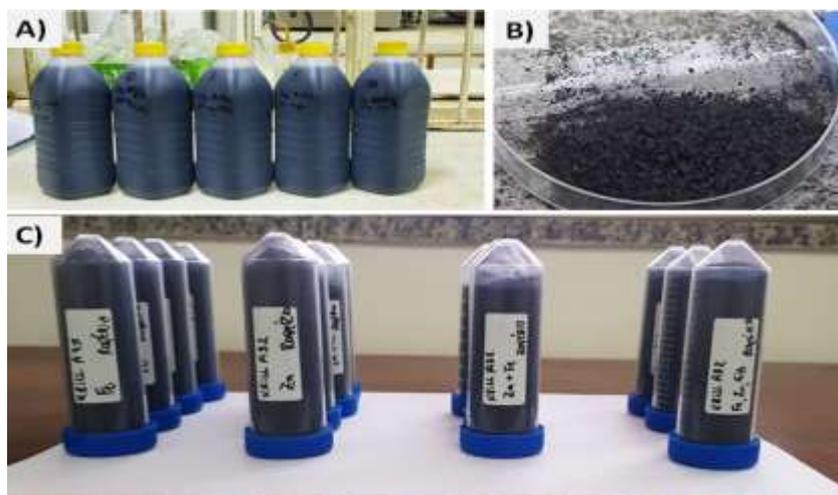


Figura 33. A) Produto acabado com solvente; B) Produto acabado sem o solvente; C) Produto acabado com adições.

Os C-dots-N apresentam grupos funcionais mistos e sobressaindo os grupos ácidos em sua composição que é fundamental para o setor agrícola, pois geralmente os fertilizantes líquidos comerciais apresentam pH em torno de 5, o que se assemelha ao pH dos nanomateriais produzidos. Isso permitiu dosá-lo em consórcio com outros agroquímicos na calda de aplicação sem incompatibilidade ou precipitação do meio. Outra vantagem disso é que esses grupos carboxílicos dispostos na superfície do material continuam tendo reatividade considerável, possibilitando uma posterior funcionalização (complexação) com outros cátions como, por exemplo, (Fe^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Cu^{2+}), que se ligam a esses grupos funcionais. E ainda permitem que os C-dots-N enriquecidos apresentem carga superficial mantendo-os com carga ativa, possibilitando sua solvatação e como também apresentam os grupos nitrogenados continuam com elevada afinidade com as culturas vegetais.

4.5.1 Distribuição de tamanho

Uma das qualidades identificada no C-dot-N construído é a sua dimensão reduzida, e para garantir que o produto sintetizado se enquadre na escala nanométrica, com dimensão 0D, como estão detalhadas na Figura 34-A, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução conforme ilustra a micrografia das partículas produzidas via fluxo contínuo e no histograma apresentado na Figura 34-B que detalha a distribuição de tamanhos das partículas acompanhado de uma distribuição gaussiana para avaliar o tamanho médio das nanopartículas, e observou-se que o diâmetro giram em torno de 3,672 nm.

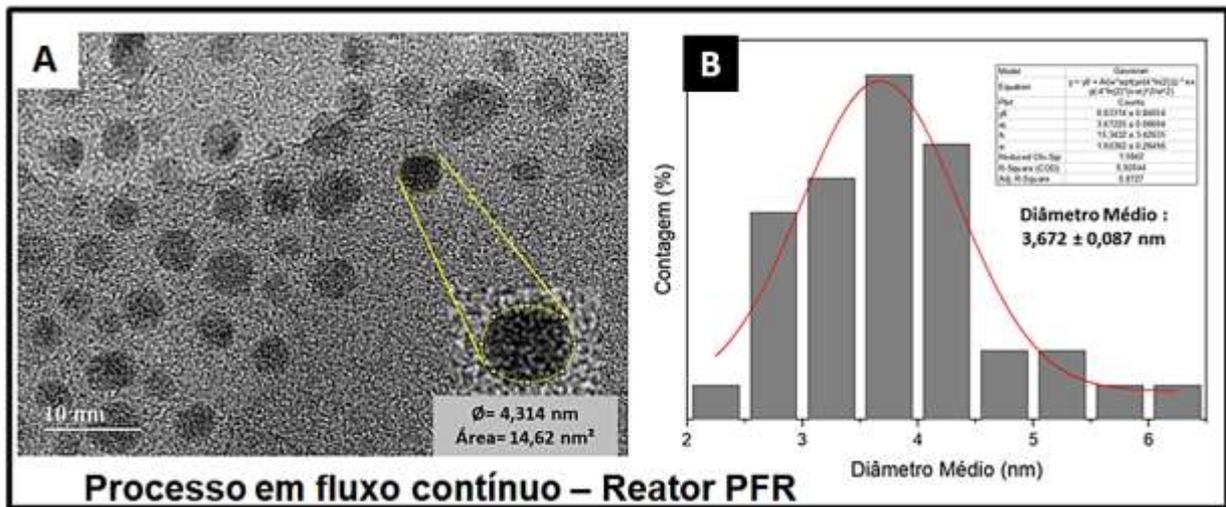


Figura 34. A) Micrografia dos C-dots-N realizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão pertencente à UFG-GO; B) Histograma com distribuição de tamanhos dos C-dots-N.

Com as condições adequadas e a energia necessária fornecida inicia-se o processo de nucleação, que ocorre no reator do tipo PFR, originando os primeiros germes que são basicamente formados por carbonos com ligações sp^2 entre eles, e que se orientam preferencialmente para o núcleo do C-dots-N. Esse efeito pode ser observado analisando as imagens da microscopia de alta resolução das partículas produzidas, apresentadas na Figura 35, destacando a presença de núcleos grafíticos (sp^2) que ficam dispostos em folhas grafíticas empilhadas unidas por interações de van der Waals e apresentam-se em forma de linha paralelas na imagem.

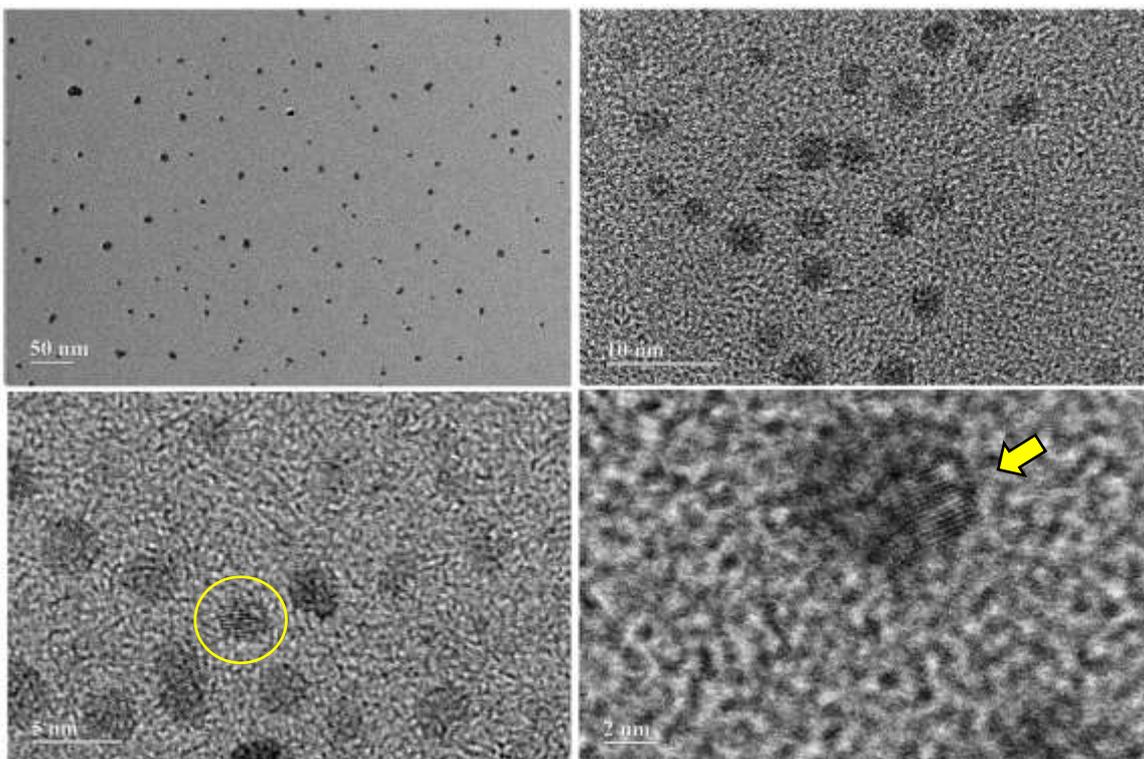


Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos C-dots-N, detalhando os núcleos grafíticos à esquerda com escala maior apresentam-se como pontos, à direita ao reduzir a escala e aumentar a resolução é possível verificar as pilhas dos núcleos carbônicos em linhas paralelas.

Analisando as micrografias dos C-dots-N, elas apresentam as duas fases do grafite, cristalina e amorfa, que pode ser observado na Figura 36. As franjas de rede estão bem resolvidas com um espaçamento do plano de rede adjacente médio de 0,21 nm que se enquadra com o plano de difração cristalográfico [d_{100}] uma das facetas do carbono grafítico indicando estruturas semelhantes ao grafite⁴⁷, e presente nos C-dots apresentados na literatura⁷¹, ressaltando o núcleo composto por carbonos com hibridização sp^2 , que apresentam grupos cromóforos que contribuem significativamente na emissão da partícula.

A grande influencia do(s) solvente(s) utilizado(s) na síntese propiciará a formação de grupos sp^2 conjugados de tamanhos diferentes no interior da nanopartícula, aumentando sua agregação no núcleo e, conseqüentemente, a associação de grupos cromóforos⁴⁷ que impactam diretamente na propriedade fotoluminescente dos C-dots.

A imagem em destaque na parte superior direita da Figura 36 detalha uma região esférica com a presença de uma parte amorfa e outra cristalina que indicam a possível conjugação entre as nanopartículas podendo formar os clusters e agregados.

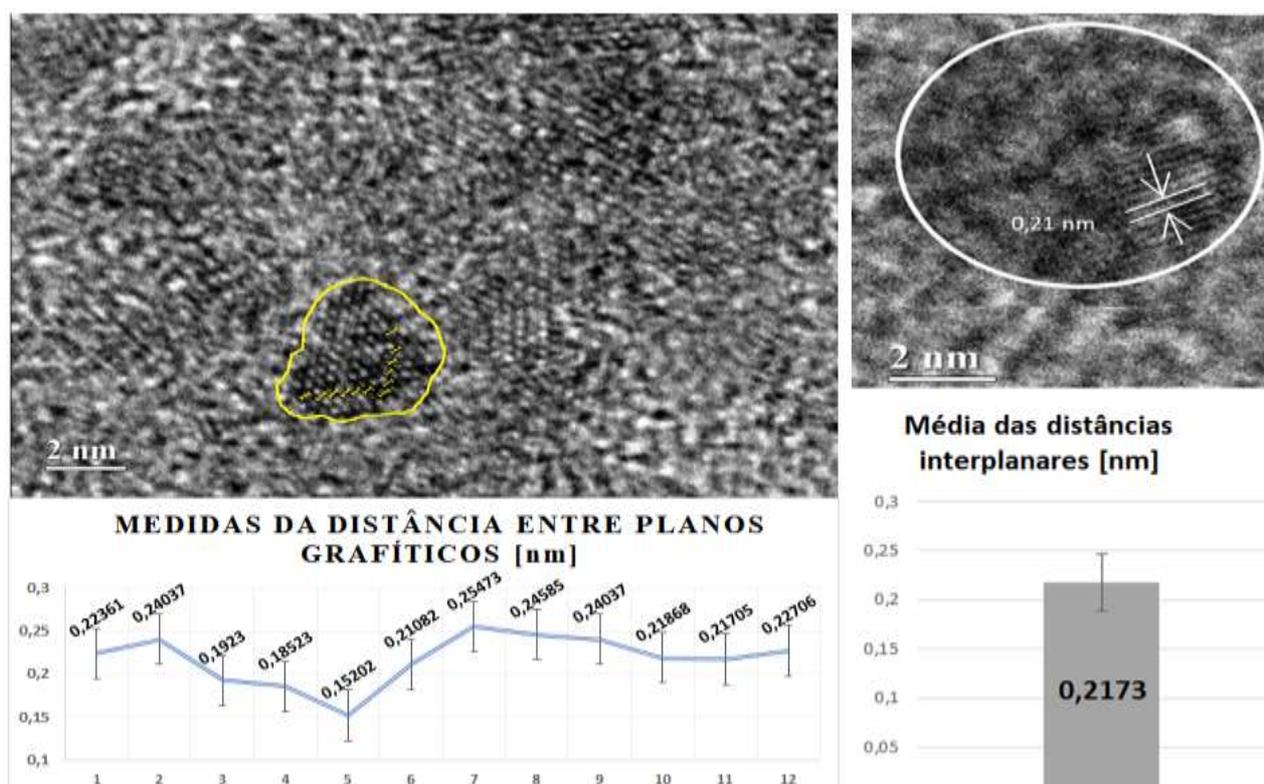


Figura 36. Recorte de imagens da microscopia HRTEM detalhando as franja e a distância entre elas no C-dots, detalha também a presença de uma parte amorfa e outra organizada em placas grafíticas.

A forma esferoidal dos C-dots com núcleo grafítico foi simulada por grupos de pesquisa em simulação também buscaram elucidar a estrutura e as propriedades dos C-dots e está de consonância com o observado nas microscopias. Simulações em dinâmica molecular, Monte Carlo

e semi-empíricas empregando potenciais interatômicos foram usados para obter estruturas realísticas, do ponto de vista físico-químico. Experimentos sugerem que as interações entre as camadas adjacentes das nanopartículas sejam mais complexas do que apenas ligações intermoleculares^{88,89}. Modelaram-se os C-dots por métodos semi-empíricos baseados na teoria orbital molecular (TOM) para fornecer uma compreensão de fatores que afetam suas propriedades eletrônicas. Utilizou-se o programa EMPIRE, que é capaz de calcular nanoestruturas de até 100.000 átomos, permitindo gerar estruturas quase amorfas periódicas e as aperfeiçoar. Concluíram que o carbono amorfo periódico puro com sua superfície dopada com nitrogênio e/ou oxigênio apresenta grandes lacunas de banda eletrônica. Essa diferença de *band gap* é regida pela rede de carbonos sp^2 e suas conjugações predominantes no núcleo. A composição elementar da partícula e o número de átomos de carbono sp^3 influenciam apenas fracamente na estrutura eletrônica. Os domínios grafíticos dos carbonos sp^2 em conjunto com os estados de armadilha (par buraco-elétron) são os principais responsáveis pelas propriedades fotofísicas⁸⁹.

Outros pesquisadores utilizaram simulações de dinâmica molecular (MD) e construíram um algoritmo, usando o software (VMD Builder), para gerar as nanopartículas adicionando grupos funcionais à superfície e ajustando o tamanho da partícula. Analisaram também o comportamento dos C-dots variando tamanho, grupos funcionais de superfície e graus de funcionalização em solução o que mostrou a influência da química de superfície na solubilidade, pois permitiram que as partículas ficassem estáveis em um ambiente aquoso por meio da formação de uma extensa rede de ligações de hidrogênio. Outro aspecto analisado foi à dinâmica das camadas internas individualmente dos C-dots e avaliou que grupos químicos interconectam as camadas vizinhas e diminuem a taxa de rotação interna⁸⁸.

Simularam mudanças na partícula para que apresentassem grupos carboxila ou grupos carbonila e ambos puderam ser modificados tanto na estrutura central por substituição parcial de carbono com outros elementos, ou seja, dopagem por nitrogênio, enxofre ou boro, ou por funcionalização de superfície adicionando grupos funcionais ou íons. A casca superficial pode conter vários grupos funcionais (carbonil, carboxílico, hidroxílico, amino, amida) e pode suportar uma carga líquida significativa que possibilita a interação com enzimas, o que modifica significativamente o destino dos C-dots em organismos, funcionando com *drug delivery*⁸⁸. A Figura 37 ilustra duas estruturas construídas pelos diferentes grupos de simuladores que mostram o núcleo mais denso e organizado com carbonos (sp^2) rodeado por carbonos com hibridação (sp^3) e vários grupos oxigenados que podem realizar ligações de hidrogênio com a água de solvatação. Essas configurações simuladas vão de encontro aos resultados apresentados nas micrografias.

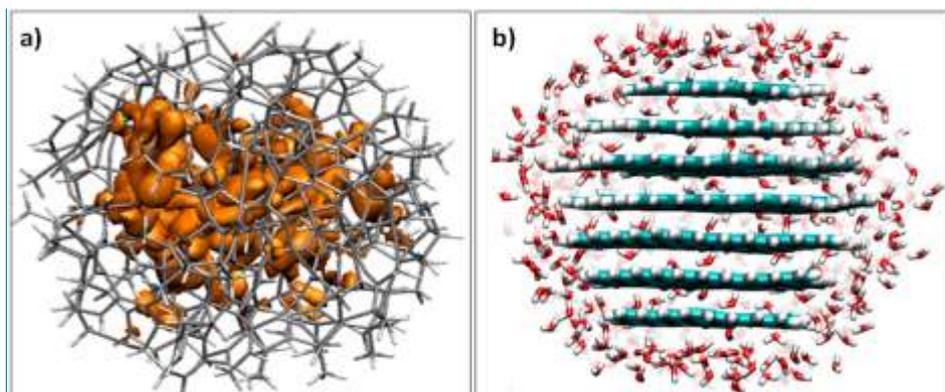


Figura 37. Simulação computacional dos C-dots: a) núcleo gráfico carbonos (sp^2) e casca carbonos (sp^2 e sp^3)⁸⁹; b) C-dots solvatados (nanopartícula: azul e branco e água: vermelho e branco)⁸⁸

4.5.2 Densidade

As medidas de densidade são importantes, pois orientam o processo de formulação do produto acabado influenciando diretamente na qualidade dos produtos manufaturados. Esse estudo foi realizado para avaliar se haveria necessidade de acrescentar mais uma operação unitária ao produto final que seria a moagem. Os resultados estão demonstrados na Figura 38. O teste também influencia nas dimensões das embalagens que irão acondicionar o produto, pois alterando sua densidade altera-se o volume e com isso altera as dimensões dos vasilhames. O resultado demonstra a diferença estatística com a moagem, cuja análise foi realizada por meio do teste de Tukey.

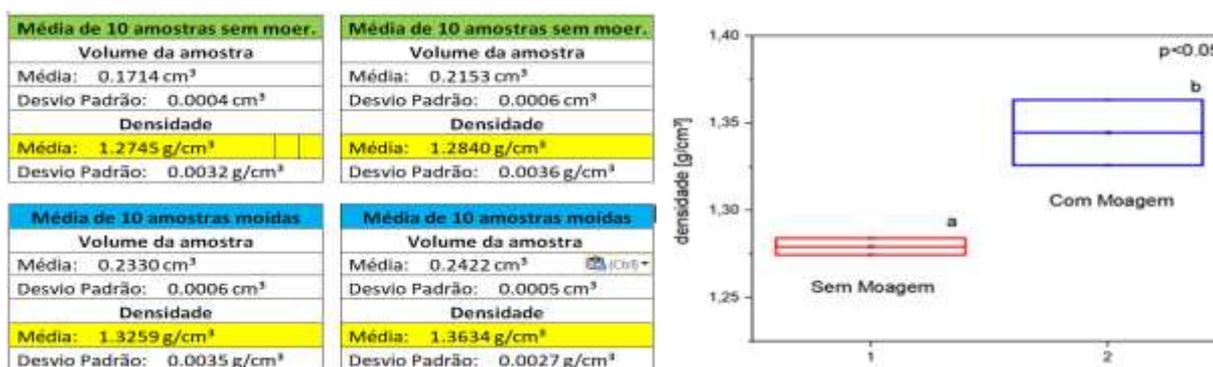


Figura 38. Resultados das medidas de densidade de pós da nanopartícula.

4.5.3 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma importante técnica de caracterização que permitiu avaliar a natureza cristalina dos C-dots-N. Como era esperado, não se obteve picos bem resolvidos, mas sim uma banda larga amorfa. No entanto, informações relevantes foram obtidas por meio desse difratograma, principalmente quando se tem a nanopartícula dopada com um íon metálico.

Obteve-se informações sobre o espaçamento cristalino dentro do núcleo (*core*) da partícula e estudando o pico de maior intensidade utilizando a equação de Scherrer foi possível calcular o

diâmetro médio das partículas, conforme ilustra a Figura 39. O padrão do difratograma relatou a baixa cristalinidade dos C-dots-N apresentando um pico amplo e nítido de alta intensidade na região próxima à $2\theta=26^\circ$, semelhante ao espaçamento da rede de grafite ($d_{002} = 3,34 \text{ \AA}$) semelhante a outros C-dots-N da literatura⁷⁵. Essa banda de base larga era esperada pois o material em sua grande maioria é composto por material amorfo orgânico, mas uma pequena quantidade do material se mostrou com organização semelhante a um cristalito, o que pode ser atribuído ao carbono inorgânico. Após a análise do software X'Pert nesse pico, foi possível retirar a banda amorfa e quantificar os dados somente dessa pico, que é referente a esse percentual mais cristalino, oriundo em grande parte do carbono inorgânico presente no nanomaterial, com distância interplanar de $3,34 \text{ \AA}$ e diâmetro médio desta parte da partícula na ordem de $11,57 \text{ nm}$. Usando o banco de dados do software e fazendo o refinamento de Rietveld a composição presente nessa banda se assemelha ao nitrato gráfico ($\text{C}_{16}\text{HNO}_3$).

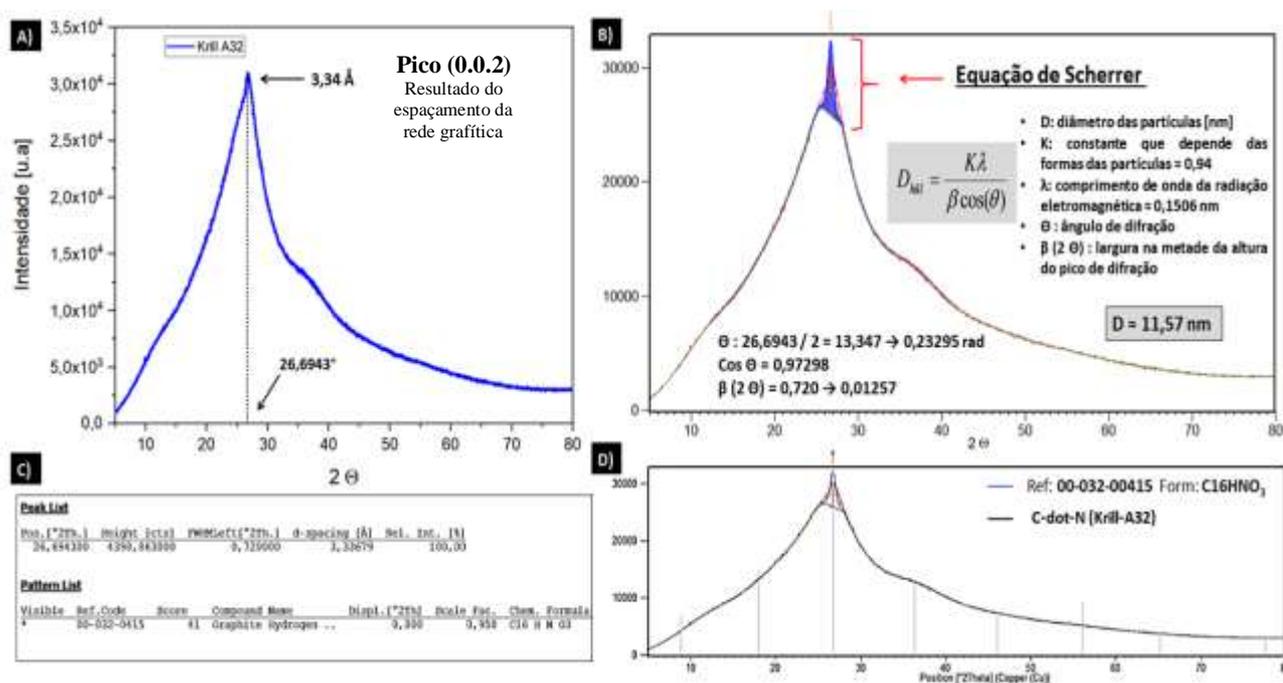


Figura 39. Difratograma de raios-X da nanopartícula apresentando pico único amorfo e análise pelo software X-pert para o refinamento de Rietveld apresentando similaridade com o nitrato gráfico.

Seguindo os estudos sobre a função complexante da nanopartícula para atestar o acoplamento foi analisado o difratograma do material funcionalizado com íons ferrosos, que através do refluxo do equipamento ligaram-se em sua estrutura, esses cátions metálicos apresentam melhor resolução no DRX por não serem amorfos, apresentando picos mais definidos, não somente uma banda larga como ocorreu com a nanopartícula pura, que terá além da função nutricional a de carreador de nutriente quando dopada.

A Figura 40-A detalha a redução da intensidade da banda amorfa do C-dots-N e a presença dos picos finos dos elementos formados com a complexação quando funcionalizado. Já a Figura 40-

B representa uma análise do composto formado usando o software *X'pert*, verificando a presença do cátion ligado à carbonila e/ou a amida que são os principais grupos funcionais presentes na superfície da nanopartícula. Com o acréscimo do cátion ferroso, verificou-se o aumento de 4,5 vezes no tamanho médio quando analisado pela equação de Scherrer.

Através das bibliotecas do software e fazendo o refinamento de Rietveld foi possível identificar a presença de dois cristalitos, sendo que em maior quantidade (72%) são cristalitos desse cation ligado diretos aos grupos carbonil e em menor quantidade (28%) estão ligado ao grupo amino carbonil, destacando o potencial complexante presente na superfície da nanopartícula de C-dot-N.

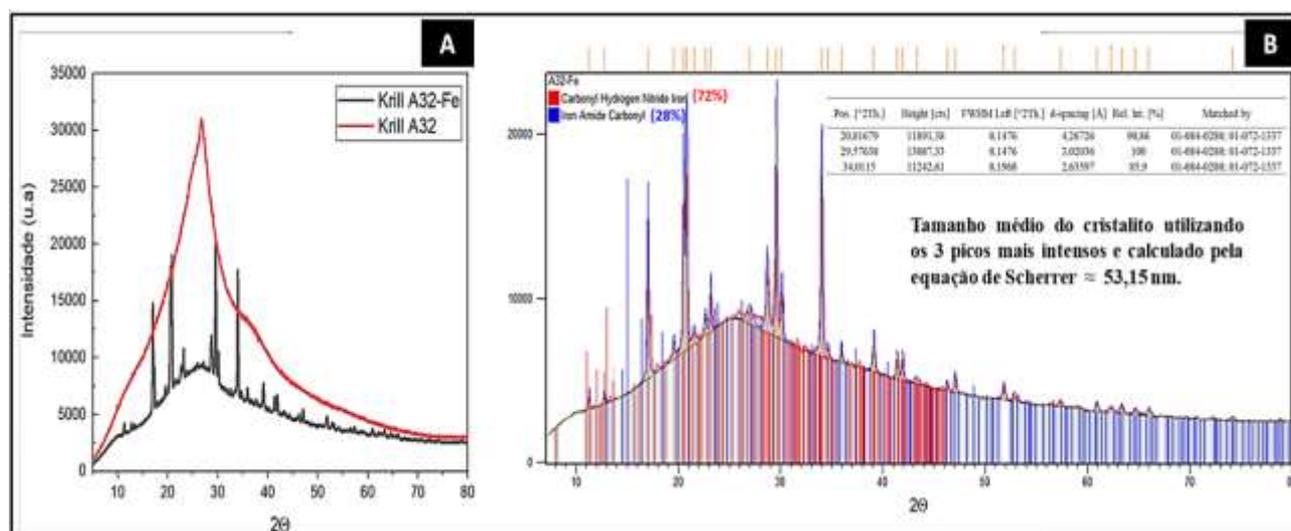


Figura 40. A) Difratograma da Nanopartícula funcionalizada com íons Fe^{2+} detalhando presença da parte amorfa do veículo com sua banda larga e os picos finos do cátion, junto foi adicionado a difratograma da partícula pura, B) Refinamento de Rietfiel usando software *X'pert* para verificar as fases formadas da partícula funcionalizada com o cátion.

4.5.4 Espectroscopia Raman

Para determinar as características estruturais da nanopartícula, principalmente para conhecer um pouco sobre a sua hibridização de carbono, o grau de desordem da estrutura e a configuração da rede cristalina realizaram-se as medidas de espectroscopia Raman.

O espectro Raman reafirmou que em sua grande maioria o C-dot-N é composto por carbono que pode apresentar estruturas organizadas com as do grafeno resultantes das ligações do tipo sp^2 , e também permitiu analisar as estruturas menos organizadas como as do carbono amorfo que estruturalmente podem ter ligações com todos os tipos de hibridização sp^2 , sp^3 e sp . Os espectros Raman apresentam bandas características na região entre 1000 a 1800 cm^{-1} (bandas de primeira ordem)⁷⁵, por isso, estas foram as avaliadas nesse estudo.

Analisando o espectro apresentado na Figura 41, obteve-se dois picos amplos, sendo um deles referente à banda D localizada em torno de 1379 cm^{-1} , essa banda corresponde a imperfeições

estruturais na rede cristalina, ou defeitos, oriundos da presença de grupos oxigenados e nitrados no plano do carbono. Pode-se atribuir a esse pico aos carbonos com hibridização sp^3 ; a redução dos defeitos aumenta a cristalinidade do nanomaterial intensificando a quantidade maior de carbono grafítico, efeito que faz reduzir a intensidade da banda D. Já o pico localizado em 1578 cm^{-1} representado pela banda G corresponde às vibrações no plano de átomos de carbono com hibridização sp^2 resultado das ligações duplas do carbono ($C=C$) a intensidade dessa banda é um indicativo da qualidade gráfrica do material, presente em uma rede hexagonal bidimensional²².

Outro resultado relevante da medida dos espectros Raman é a razão entre as intensidades das bandas D e G, (I_D/I_G), que é usado para avaliar qualitativamente propriedades estruturais principalmente o nível de desordem que pode ser considerado o inverso do grau de cristalinidade, e também, a abundância relativa de carbono no núcleo e na superfície, encontrou-se o valor da razão entre as bandas de $\approx 0,96$ indicando que o C-dots-N possui estrutura mais semelhante à do grafite, pois o valor está abaixo de 1 indicando quantidade de carbonos (sp^2) maiores mais organizados. O nível de defeitos estruturais é atribuído à oxidação parcial dos carbonos sp^2 , podendo ser ligações oxigenadas resultando vazios e carbonos com hibridização sp^3 nas redes. A desconvolução do espectro verificou dois picos na banda D resultado de ligações diferentes com o oxigênio, um pico único na banda G referente às ligações sp^2 do núcleo grafítico e no final na região de 1720 cm^{-1} aparece o pico da ligação dupla carbono oxigênio dos grupos carboxílicos.

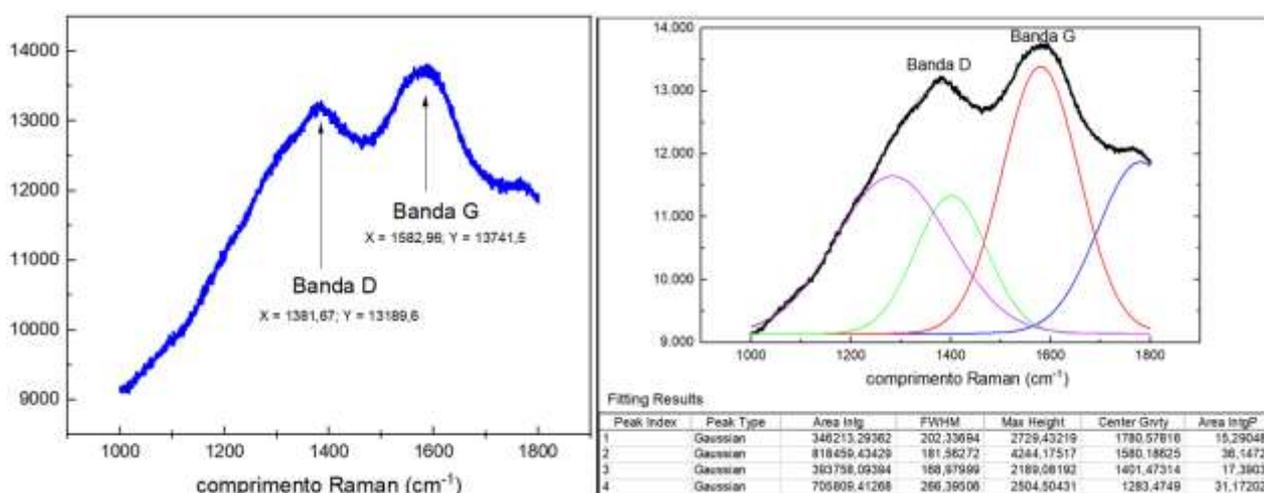


Figura 41. Espectro Raman com excitação de laser verde detalhando a Banda D e Banda G.

4.5.5 Análise elementar e carbono orgânico total (TOC) e laudo externo

A composição do C-dot-N foi analisada por três metodologias distintas, análise elementar, carbono orgânico total e ensaio baseado na instrução normativa do MAPA para quantificar o teor de carbono e nitrogênio.

Para avaliar a composição da nanopartícula foi realizada a análise elementar que apresentou como resultados de composição elementar média com 47,25% de carbono, 3,85% de hidrogênio, 16,90 % de nitrogênio e 32,00% de oxigênio, este último foi obtido pelo cálculo da diferença entre a soma de todos menos o total de 100%.

A análise de teor de carbono total (TOC) apresentou como resultado que aproximadamente 46% do material é composto de carbono, e que desse valor, cerca de 98% estavam na forma de carbono orgânico e o restante na forma de carbono inorgânico ou cinzas.

Como contra-prova uma alíquota desse material foi enviada para um laboratório externo certificado, para a quantificação desses elementos no nanomaterial. A amostra enviada foi diluída em água mili-q a uma proporção de 1:1, ou seja, essa diluição reflete na quantidade em porcentagem de elementos apresentada na nanopartícula que foi quantificada pelo laboratório apresentando valores pela metade, porque foi diluído e o resultado foi baseado em quantidade por mL de solução analisada.

A Figura 42 demonstra esses resultados e confirma que as análises realizadas nos diversos equipamentos estavam em consonância, conforme demonstra o quadro comparativo das análises presentes na lateral direita da mesma figura. Constatou-se que o teor médio de carbono em ~46,% e que para o nitrogênio o teor ficou em torno de 16,60% .

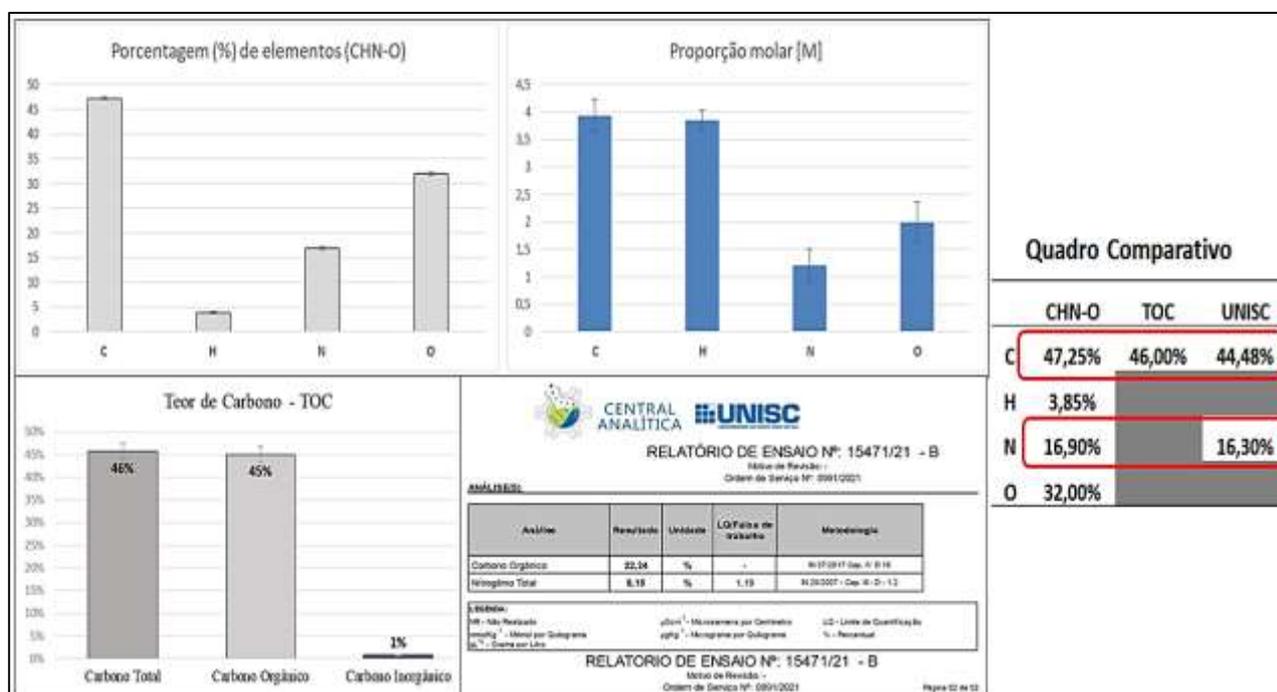


Figura 42. Resultado das análises sobre a composição do C-dot-N realizada por diferentes métodos e o quadro comparativos dos teores dos elementos presentes na nanopartícula.

4.5.6 Termogravimetria

O conhecimento das curvas de termogravimétricas TGA e DTG permitiu conhecer um pouco mais sobre a estrutura física da nanopartícula. Conhecer o teor de água de hidratação ligada à esfera de coordenação, o teor de voláteis que sofre dessorção sem oxidação devido à atmosfera redutora com nitrogênio, a quantidade de carbono fixo que é oxidado quando altera-se a atmosfera redutora usando ar sintético e por fim o teor de cinzas que estão presentes após a completa carbonização.

Observou-se 03 estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorreu à evaporação da água fisicamente adsorvida, onde determina-se a porcentagem de umidade presente na amostra, ocorreu na faixa de temperatura de 107 °C, permaneceu por 3 horas nesse estágio. Seguiu-se para o segundo estágio, onde ocorreu a dessorção dos voláteis com a decomposição de grupos nitrogenados, oxigenados além de elementos carbonáceos pertencentes a grupos carboxilatos e carbonilas ou fragmentos estruturais que se volatilizam devido à temperatura elevada, nesse estágio as temperaturas atingiram 950 °C, perdurou por 45 minutos. Por fim, no terceiro estágio, ocorreu uma queda abrupta na temperatura chegando até 600 °C depois voltando a subir e ficando no patamar de 750 °C, essa oscilação é atribuída à combustão do restante da amostra, pois nesse estágio altera-se a atmosfera de redutora para oxidante, avaliando nessa etapa, ocorreu uma perda desde iniciando a análise de mais de 95% em relação à massa original. Ainda no terceiro estágio, considerando as condições utilizadas, alterou-se novamente a atmosfera para ar sintético (oxidante), onde transformou todo carbono não volátil (carbono fixo) em gás carbono (CO₂), essa oxidação alterou a temperatura reduzindo-a, utilizou-se rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹, após essa redução térmica, para alcançar temperatura final de 750 °C, o último estágio teve duração de aproximadamente 3 horas. O restante da massa presente na balança eletrotérmica após todas as etapas são as cinzas.

A Figura 43 ilustra o gráfico da análise termoanalítica que acompanha a variação de massa da amostra em função da programação de temperatura e da atmosfera que a amostra está submetida. Avaliando o resultado obtido verificou-se o teor do carbono fixo, ou seja, que foi oxidado ficou em 25,91%, também apresentou um total de voláteis na ordem de 67,49%. Comparando com a análise realizada pelo equipamento de carbono total carbono (TOC) apresentou 46,62% de carbono total para o C-dot-N, então pode-se atribuir essa a diferença entre o valor obtido no TOC e o valor de carbono fixo uma diferença de aproximadamente 21% relativo aos compostos carbonados que se volatilizaram. Então como já havia se despreendido toda a água de hidratação nas primeiras horas da análise do TGA restou uma porcentagem de 46,78% de outros voláteis que são os compostos nitrogenados e oxigenados.

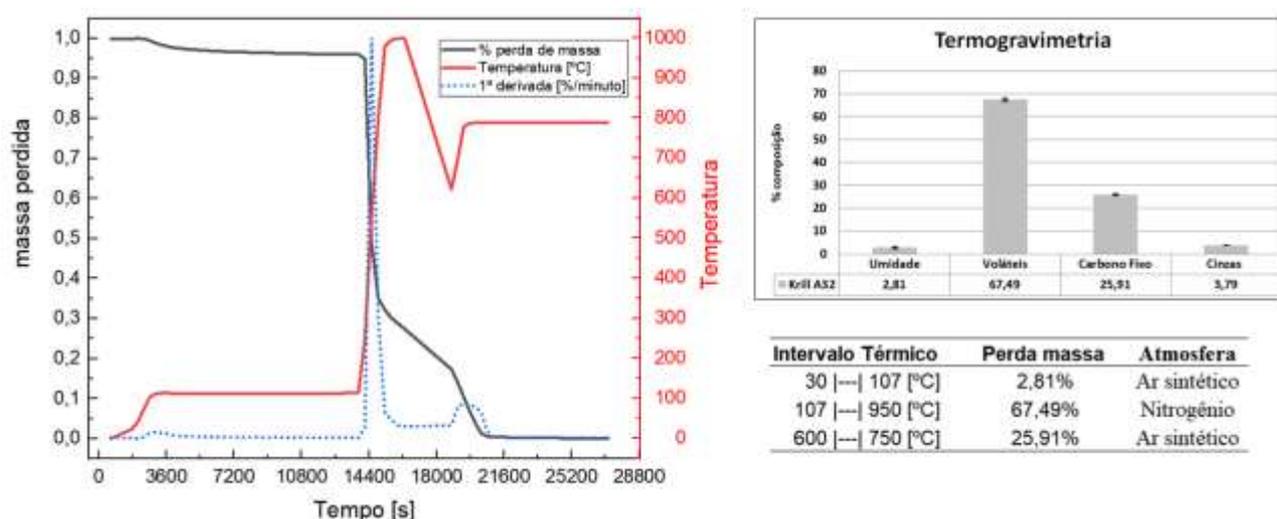


Figura 43. Resultados da análise de termogravimetria.

4.5.7 Análise de espectro do infravermelho (FTIR)

A análise com aparelho de infravermelho forneceu os espectros do C-dot-N em que sinais característicos dos grupos funcionais do produto se pronunciaram na primeira parte do espectro onde o número de onda é superior a 1500 cm^{-1} e os números de ondas mais baixos que esses forneceram a impressão digital da amostra, permitindo avaliar a similaridade entre as amostras, indicando à reprodutibilidade do material.

Os C-dots-N produzidos pelo processo em fluxo foram amostrados para uma análise de similaridade composicional e reprodutibilidade das sínteses. O critério de separação foi o intervalo temporal, o material fabricado em os anos de 2019 e 2020. Em todas as sínteses realizadas nestes períodos foram coletadas amostras, e ao final de cada ano foram juntadas e homogeneizadas. Após essa etapa, uma alíquota de cada ano foi submetida à análise. Também foi avaliada a similaridade entre o material produzido via hidrotermal com o material produzido em fluxo contínuo.

Por fim, outro estudo realizado via FTIR foi à comparação entre os C-dots-N enriquecidos com nutrientes, (íons), para avaliar se permaneceriam os principais grupos funcionais da partícula precursora. Trabalhou-se com nutrientes para a dopagem dos C-dots-N que pudessem favorecer as culturas vegetais entregando os nutrientes no interior celular; foram adicionados o boro(B^{3+}), o ferro(Fe^{2+}) e o fósforo(P^{5-}) associado ao potássio (K^+).

A análise dos espectros obtidos nos C-dots permitiu um estudo qualitativo. Nele ressaltaram-se vibrações de estiramentos das ligações O-H e N-H e C-H que estão entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, vibrações típicas de ligações C-H em 2900 cm^{-1} , e também foram observadas a faixa de leitura de banda entre $3000\text{ e }3200\text{ cm}^{-1}$, que indica a presença de dobramento amida e um pico intenso alargado referente a hidroxila (-OH) com ligações de hidrogênio. Os sinais presentes na região espectral entre $1712\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ são característicos de grupos funcionais C=O resultado da

presença do ácido carboxílico na superfície. Já o pico na região de 1590 (cm^{-1}) é significativo para ligações duplas de C=O e C=C vibração por estiramento. Uma banda entre 800 e 500 (cm^{-1}) pode ser atribuída à presença de grupos funcionais amida. O pico correspondente à região de 1400 (cm^{-1}) é de uma ligação simples entre C-OH. O pico correspondente à região de 1186 (cm^{-1}) é atribuído a um estiramento C-O.

Essa análise permitiu identificar alguns grupos funcionais presentes nos C-dots-N. Esses picos estão resumidos na Tabela 7 e representados na Figura 44-A que consta dos espectros do nanomaterial produzido por batelada e por fluxo contínuo. Já na Figura 44-B está pormenorizada a média de todas as sínteses realizadas no ano citado, ambas produzidas via fluxo contínuo.

Tabela 7. Regiões de absorção e sinais observados no infravermelho.

Região Espectral	Ligação	Tipo de vibração da molécula
Região entre 3500 - 2600 (cm^{-1})	O-H N-H C-H	Estiramento (ν)
Pico 1705 (cm^{-1})	C=O	Estiramento (ν)
Pico 1590 (cm^{-1})	N-H	Dobramento (δ)
Pico 1400 (cm^{-1})	C-H ₂	Dobramento (δ)
Pico 1357 (cm^{-1})	C-OH	Estiramento (ν)
Pico 1300 (cm^{-1})	C-N	Dobramento (δ)
Pico 1190 (cm^{-1})	C-O-C	Estiramento (ν)
Região entre 800 e 500 (cm^{-1})	N-H C-H	Dobramento (δ) fora do plano

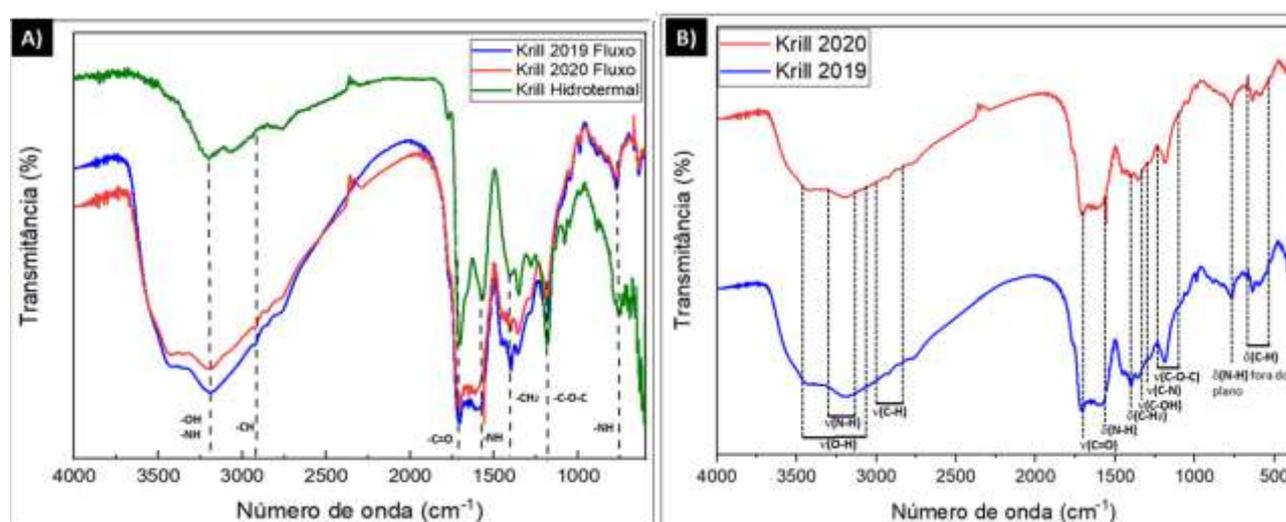


Figura 44. A) Comparativo entre C-dots produzidos por diferentes rotas sintéticas; B) Espectros de infravermelho (FTIR) da média dos lotes dos C-dots produzidos em 2019 e 2020 com indicação das principais grupos funcionais.

A análise do material complexado com os nutrientes foi representada na Figura 45 que ilustra a permanência dos principais grupos e a similaridade entre os materiais, o que ocorre devido à pequena quantidade de dopante inserida frente à quantidade de nanopartícula e/ou a baixa a possibilidade de esses elementos apresentarem picos na região fora do infravermelho médio.

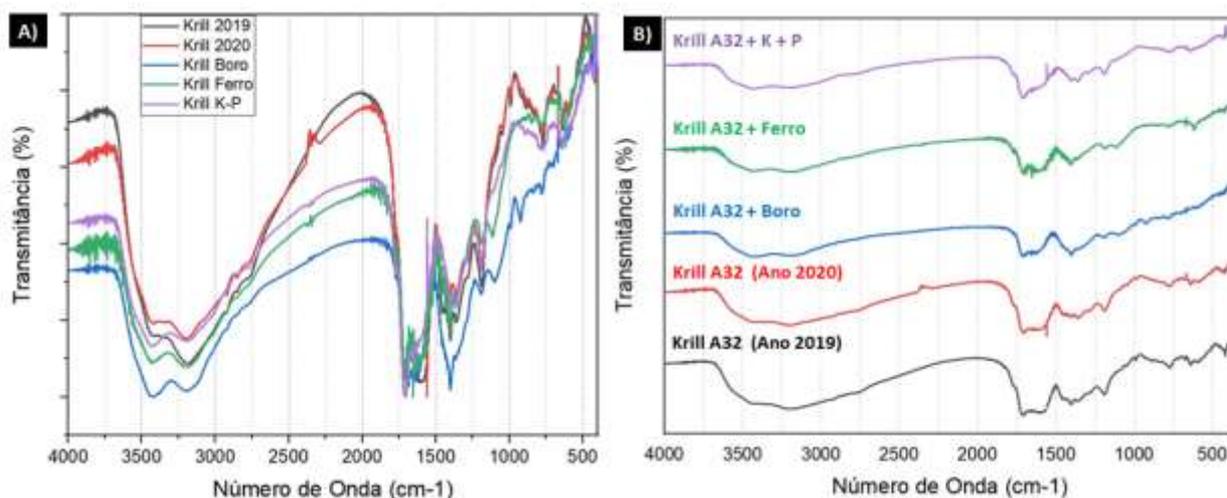


Figura 45. Espectros de infravermelho (FTIR) dos C-dots puros e com os dopantes (Boro, Ferro e Fósforo/Potássio). **A)** sobrepostos; **B)** escalonados.

4.5.8 Análise de espectros do ultravioleta visível

Os nanomateriais dessa classe são conhecidos por suas características espectroscópicas únicas. Apresentam geralmente duas bandas de absorção na região do ultravioleta e podem apresentar emissão em diversos comprimentos de onda a depender de seu tamanho e química de superfície. As propriedades fotofísicas do C-dots-N foram investigadas e os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram adquiridos em soluções aquosas com diferentes concentrações.

As soluções aquosas da nanopartícula em várias concentrações apresentaram bandas de absorção centradas em 240 e 340 nm, que são oriundas das transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ respectivamente⁹³. A primeira banda de absorção ficou mais acentuada nas concentrações mais baixas (20, 40 mg L⁻¹) que acabaram se sobrepondo nas concentrações mais elevadas. Essa banda confirma a existência de um sistema π conjugado⁴⁵, $\pi \rightarrow \pi^*$, do núcleo resultado das interações cromóforas dos carbonos sp^2 o que é frequentemente encontrado em nanopartículas de carbono⁷². Nas concentrações maiores, os grupos funcionais da superfície se sobressaíram apresentando maior influência na banda de absorção para as interações $n \rightarrow \pi^*$, conforme demonstra a Figura 46-A.

A conversão da absorção de comprimento de onda para energia (eV) usando o método de Kubelka-Munk e nota-se uma redução na energia de absorção causando principalmente por efeitos recombinantes entre as nanopartículas, conforme ilustra a Figura 46-B. Utilizando o valor da energia e a concentração da solução foi possível linearizar e permitindo determinar a energia usando a equação da reta.

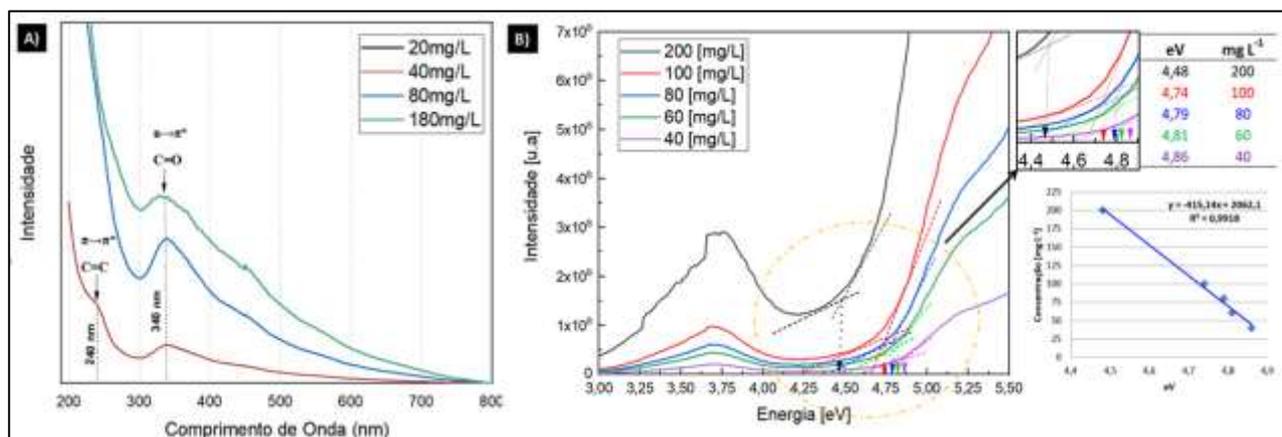


Figura 46. (A) Picos de absorção (Uv-Vis) de soluções da nanopartícula em diferentes concentrações; (B) Valor da energia necessária para promoção dos elétrons por concentração de solução.

Observou-se que para a concentração de 40 mg L^{-1} ocorreu a formação nítida dos dois máximos de absorção, as bandas em 240 nm e 340 nm. Essa concentração é bem próxima da concentração aplicada posteriormente às análises nos campos de testes para a agricultura (a melhor curva resposta para a nanopartícula ficou em torno de 50 mg L^{-1}). Por isso, os estudos apresentados aqui serão relativos à concentração da nanopartícula naquela concentração citada e complexada com os dopantes semelhante às porcentagens apresentadas nas análises de FTIR.

Então analisaram as soluções que resultaram nas curvas de absorção ultravioleta e somou-se as emissões obtidas no espectrofluorímetro, ambos representados na Figura 47 que foi normalizada para facilitar a visualização. Todos apresentaram picos de absorção semelhantes aos do C-dots-N puro com as duas bandas de absorção visíveis e emissões próximas entre 410 e 440 nm.

O nanocomposto enriquecido com [K] e [P] foi o que apresentou menor intensidade de absorção e também de emissão. Já os nanocompostos enriquecidos com cátion de ferro [Fe] apresentaram índices intermediários em ambos os estudos, e os que apresentaram maior absorção e também emissão ficaram por conta da nanopartícula pura e também dopada com boro [B], apresentando emissão de quatro a cinco vezes maiores que os dois citados anteriormente.

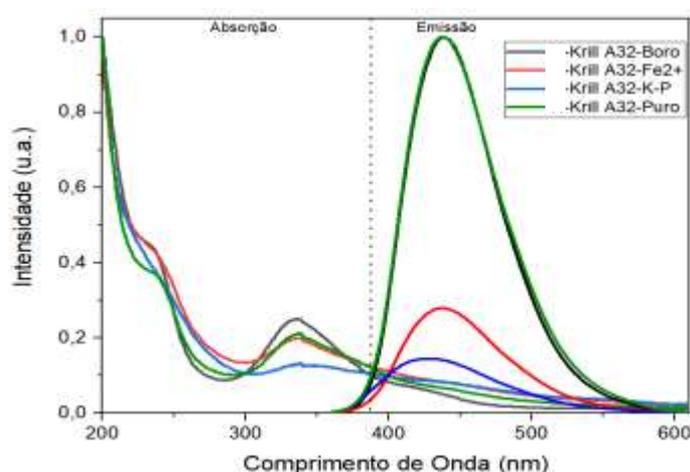


Figura 47. Resultados de absorção (Uv-Vis) e de emissão da nanopartícula pura em concentração de 40 mg L^{-1} e com dopantes com excitação fixa em 340 nm região onde todos apresentaram pico de excitação medidas emissão realizada no fluorímetro.

4.5.9 Análise de espectros de fluorescência

A análise da fluorescência permitiu verificar uma das principais propriedades físicas dos C-dots que é a conversão luminosa resultado do confinamento quântico oriundo do seu tamanho nanométrico. Nessa caracterização, avaliaram-se em quais faixas de excitação luminosa os C-dots-N apresentariam melhor resposta de conversão luminosa, ou seja, uma intensa emissão.

A soluções de concentração 40 mg L^{-1} do C-dot-N exibiu espectros de excitação mais intenso em 350 nm e emissão centrada em 440 nm, Figura 48-A. Uma análise abrindo a fenda de saída para 2 nm, antes todas as fendas estavam com 1 nm de abertura, varreu-se os comprimentos de excitação variando os comprimentos de onda de 300 a 450 nm e apresentaram os máximos de emissão com deslocamento batocrômico em média de 100 nm ficando os picos entre 440 a 530 nm, resultado da coexistência de nanopartículas de diferentes tamanhos na amostra e devido à ocorrência de diferentes estados superficiais produzidos por diferentes distribuições de grupos funcionais nas superfícies⁹³, representado na Figura 48-B.

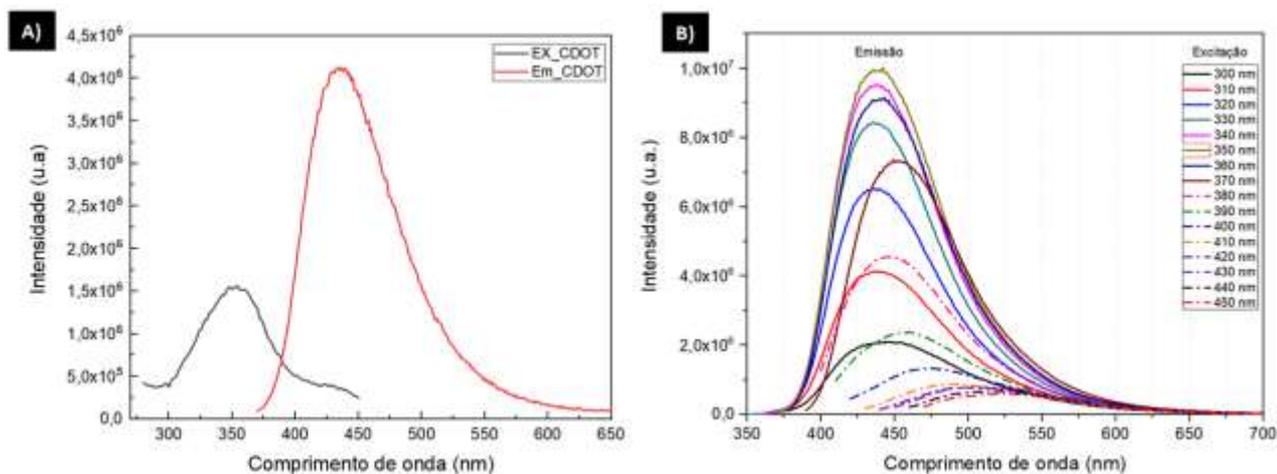


Figura 48. Espectros de emissão da nanopartícula quando excitado em diferentes comprimentos de onda.

Essa análise identificou o comprimento de excitação máximo centrado em 350 nm, então avaliou-se a emissão do produto variando a concentração de nanopartículas na solução. A variação na concentração da nanopartícula na solução aquosa permitiu verificar o efeito da supersaturação (*quenching*), que resulta na supressão da emissão. Para esse estudo foram feitas soluções variando de 20 a 400 mg L^{-1} , verificou-se que a concentração em torno de 40 mg L^{-1} apresentou maior efeito de conversão fotoluminescente. A figura 49-A ilustra os picos de intensidade de emissão batocrômica e a Figura 49-B a linearização da integral destas áreas de picos, que permitiu prever uma emissão pela interpolação destes pontos com a concentração ou determinar a concentração desconhecida de uma solução desse material, a linearização não apresentou um R^2 muito ajustado, pois apresenta tendência maior para uma hipérbole, mas permite uma estimativa, caso esteja-se

buscando determinar uma concentração desconhecida da nanopartícula pura ou prever uma intensidade luminosa.

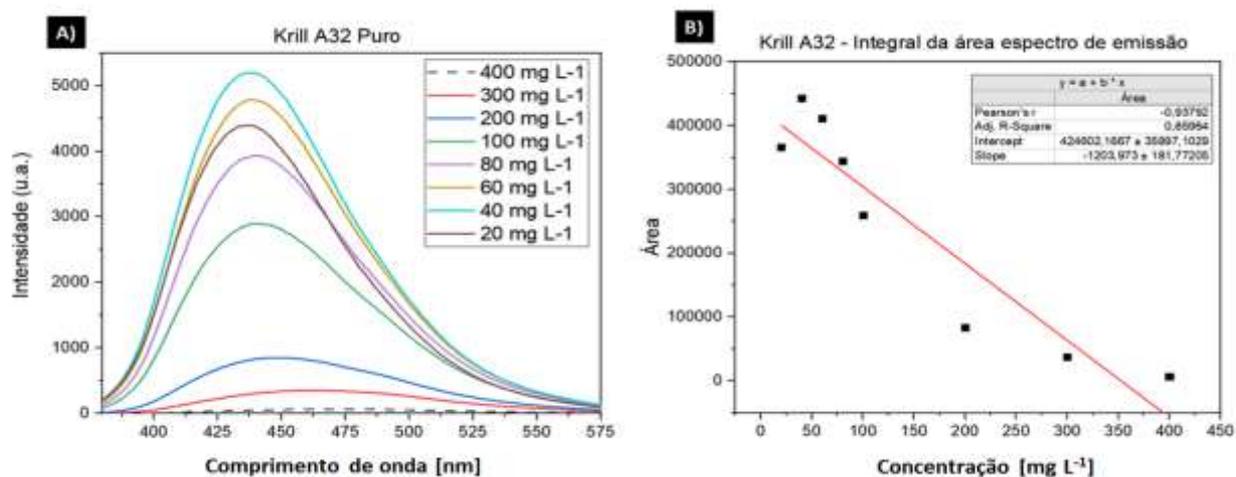


Figura 49. A) Emissão da nanopartícula variando a concentração; B) e linearização da integral da área.

4.5.10 Análise do efeito complexante

A versatilidade de funcionalização das nanopartículas é uma das características que pode ser explorada, tanto para a nutrição vegetal quanto para a remediação e estimulação, por isso, estudos voltados para o potencial complexante dos C-dots-N foram realizados. Como apresentam seus grupos funcionais dispostos na superfície e pelo efeito memória apresentaram grupos oxigenados e nitrogenados oriundos dos precursores que agem como elementos quelantes formando complexos com os elementos adicionados que se ligarão à superfície das bordas da estrutura⁴⁵.

Trabalhou-se, com dopagem por íons ferrosos [Fe²⁺], com a finalidade tanto de enriquecer os grãos quanto de fortificar as plantas contra ataques de patógenos, como o fungo *Fusarium verticillioides*⁹⁴ que é enfraquecido com a presença de íons de ferro e boro, funcionando com fortificantes/estimulantes.

O resultado do acoplamento do elemento [Fe] à estrutura da nanopartícula resultou em um decréscimo na intensidade de emissão. A estabilidade dos C-dots-N complexados pode ser explicada porque ocorre a formação de dispersões coloidais estáveis, devido ao seu tamanho nanométrico que facilita o movimento browniano e contrabalança a força gravitacional evitando a precipitação. Os grupos funcionais de superfície também são indispensáveis para essa estabilização, pois as cargas superficiais da nanopartícula causam a repulsão eletrostática, os chamados efeitos estéricos, que beneficiam a formação do colóide.

Buscou-se determinar o valor de K de complexação do C-dot-N para esse cátion. Analisando os resultados anteriores de emissão, verificou-se que o pico de maior emissão ficou centrado em 430nm quando sofreu excitação com comprimento de onda de 350 nm, por isso, para determinar o

valor da constante considerou-se a supressão luminosa causada pela inserção do dopante. O processo de dopagem foi realizado por refluxo das nanopartículas produzidas com a solução dopante inserida antes da entrada no reator. Determinou-se a constante K , ou melhor, $\log K$, que é o valor da constante de complexação usualmente utilizada no ramo agroquímico.

A Figura 50 ilustra esse resultado, a emissão da partícula pura sem adição em que apresenta maior intensidade de emissão junto com os picos de emissão das nanopartículas complexadas com variações do teor de Fe^{2+} adicionado em uma concentração fixa de 50 mg L^{-1} de C-dot-N e submetido a mesma excitação de 350 nm . Verificou-se que uma variação de $0,1 \text{ mmol}$ resulta em uma redução de 900 u.a na intensidade de emissão. Analisando esse parâmetro de intensidade luminosa, verificou-se que ainda é possível uma adição maior desses íons metálicos, pois a intensidade de emissão luminosa ainda está elevada.

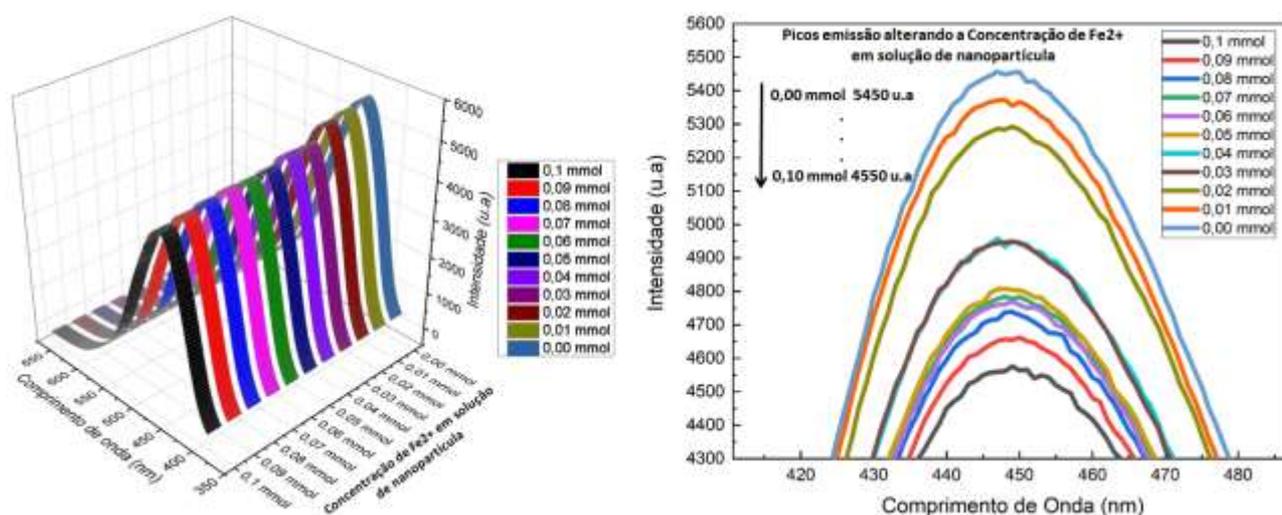


Figura 50. Gráfico de emissão de soluções de C-dots dopado com diferentes concentrações de Fe^{2+} .

Seguindo-se a análise com o objetivo de encontrar o valor da constante K , plotaram-se os gráficos usando a divisão entre as intensidades de emissão do material puro e do material dopado com os íons pela concentração ajustou a unidade da concentração para $[\mu\text{mol}]$. A redução causada na emissão pelo dopante permitiu linearizar uma reta usando a equação de Benesi-Hildebrand que pelo inverso da diferença entre a emissão pura versus o inverso da concentração dos íons permitiu-se quantificar a constante de complexação K usando a equação da reta linearizada, ficando na faixa de $\text{p}K = 3,2 \pm 0,15$ calculado na Figura 51. Comparando com o complexante comercial mais utilizado, o EDTA que possui $\text{p}K \approx 14,3$ para esse elemento. Apesar de apresentar um potencial quelante 4 vezes maior, quando é utilizado o EDTA na agricultura como quelante para os fertilizantes, as culturas que o recebem precisam realizar um gasto energético para excretá-lo⁹⁵. Uma substituição desse componente por uma nanopartícula que nutrisse e estimulasse as plantas

além de entregar os íons necessários resultaria em um ganho duplo. É o caso do C-dots-N que age como um nanofertilizante orgânico que carregam os nutrientes.

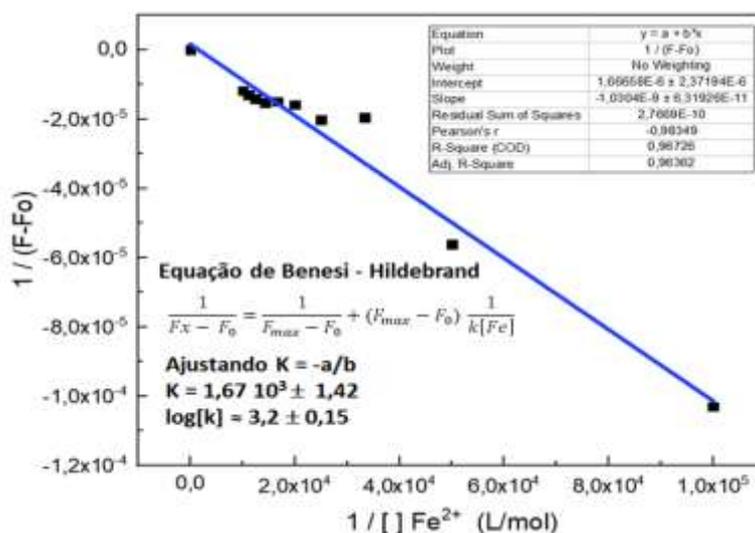


Figura 51. Determinação da constante de complexação K usando equação de Benesi Hildebrand.

Para checar o máximo de complexação possível para esse cátion, usando esses espectros de emissão com as concentrações de dopante fez-se a integral da área dos picos e os plotou em função da concentração para buscar uma linearização que permitisse a extrapolação para estimar a quantidade máxima de inserção do íon ferroso ou determinar uma concentração desconhecida desses cátions quando complexado, um controle de qualidade ou análise exploratória de material desconhecido. Chegou-se à conclusão de que para cada 50 mg de nanopartícula foi possível capturar $6,4797 \pm 0,7578$ mmol de íons ferrosos ou $36,18 \pm 4,23$ mg de ferro [Fe] em uma solução aquosa de 1000 mL, pois a saturação máxima do C-dot-N ocorreria quando fica-se nulo o valor do eixo “y”, desconsiderando os efeitos de recombinação e usando a equação da reta fornecida pelo Origin 2019, chegou-se a essa conclusão que o C-dot-N poderia suportar em torno de 70% do peso para complexação com cátion ferroso. Conforme demonstra na Figura 52.

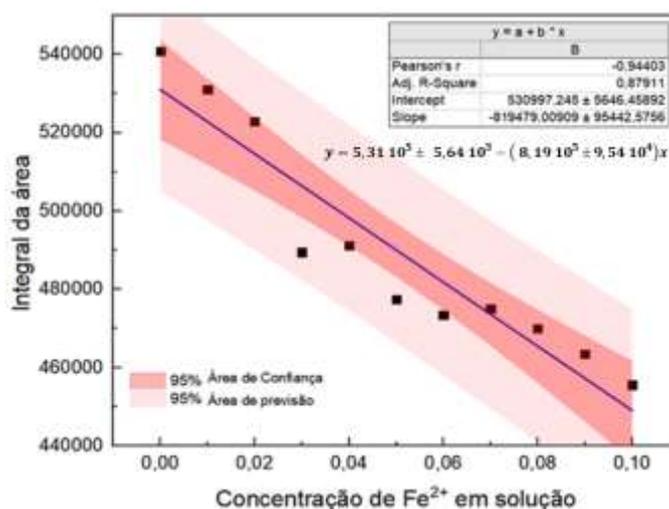


Figura 52. Linearização da área dos picos de emissão para quantificar o máximo de metal complexado na partícula.

4.5.11 Potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico

A busca por identificar as propriedades do C-dots-N levou à análise da carga superficial da nanopartícula, cuja medida foi realizada quantificando o valor do seu potencial zeta (ζ). Outra medida realizada simultaneamente foi o ganho no diâmetro hidrodinâmico que a partícula sofreu ao ser solvatada. Avaliou-se também o efeito da dupla camada ao adicionar íons monitorando a variação do potencial zeta, pois ao sofrerem a complexação, reduzem a carga superficial.

Os resultados obtidos na análise por meio deste equipamento determinam os parâmetros de tamanho, o potencial zeta, a condutividade e o índice de polidispersão dos C-dots-N e enriquecidos foram por meio do espalhamento dinâmico da luz, (*Dynamic Light Scattering – DLS*), que é uma técnica comumente utilizada para determinar o tamanho das partículas em dispersões coloidais, baseia-se na medição de nanopartículas suspensas em movimento browniano aleatório que alteram o índice de refração. Os valores obtidos pela variação das refrações são convertidos em tamanho e na distribuição deles por meio da equação de Stokes-Einsten.

Esta análise permitiu avaliar a estabilidade para a complexação, pois valores muito próximos de zero indicam baixa eficiência no processo de quelação realizado pela nanopartícula, a validação do acoplamento de elementos dopantes na estrutura da nanopartícula foi realizado primeiramente medindo o potencial da partícula pura em diversas concentrações, escolheu-se a de concentração 40 mg L⁻¹ de C-dots-N, onde foi adicionada os íons dopantes e avaliada as variações causadas pelo acréscimo dos nutrientes, permitindo, assim, avaliar a estabilidade do complexo formado entre os envolvidos garantindo a estabilidade coloidal. O equipamento causa perturbações na solução com adição de ácidos e bases para realizar suas análises.

A carga superficial, quando em solução, é fundamental para aplicação no campo, pois caso os C-dots sejam neutros não irão apresentar atividade como bioestimulante⁹⁶, e não sendo ativos para estimular as plantas, funcionando apenas como uma fonte de carbono. Pesquisas sobre a atividade de substâncias carregadas interagindo com as plantas indicam que superfícies carregadas positivamente são absorvidas por endocitose, na qual a planta precisa fazer uma invaginação da membrana plasmática para absorver a substância, enquanto que as substâncias com superfícies carregadas negativamente são mais propensas a serem transportadas através de tecidos vasculares por um processo mais simples e com menor gasto energético²⁰, essa é a carga presente no C-dot-N.

Os valores do potencial zeta são informações relevantes, pois deseja-se aplicar a substância para estimulação vegetal e conhecer a sua carga de superfície e até os limites que se pode trabalhá-la inserindo outras substâncias. Por isso, primeiramente foram feitas análises somente do C-dot-N puro variando a concentração, e posteriormente, analisou-o com a inserção de alguns elementos que são considerados nutrientes essenciais para diversas culturas. Verificou-se a oscilação na carga e no

diâmetro hidrodinâmico devendo ter maior atenção para a nanopartícula dopada com cátion e ânion simultaneamente, pois reduziu bastante a carga superficial. É desejável que fique com carga de superfície acima de -15 mV para a estabilidade coloidal evitando precipitações e desacoplamento. A Tabela 8 traz os valores obtidos para o C-dot-N puro.

Tabela 8. Resultados da análise das soluções em diferentes concentrações da nanopartícula pura equipamento ZetaSizer

C-dots-N (mg/L)	Potencial Zeta (mV)	Condutividade Zeta (mS/cm)	Diâmetro Hidrodinâmico (nm)	PdI	Densidade (g/cm ³)	pH
0	-3,85	0,00313	-	-	0,99682	6,98
20	-32,20	0,01030	397,4	0,608	0,99825	6,03
40	-32,10	0,01040	598,2	0,466	0,99826	5,76
80	-34,30	0,03170	995,4	0,593	0,99829	4,92
180	-32,90	0,05400	765,1	0,514	0,99832	4,61

Os resultados acima indicaram que os grupos químicos remanescentes dos precursores estavam presentes na superfície dos C-dots-N, pois variando a concentração da nanopartícula em solução o pH diminuiu indicando que a partícula apresenta potencial ácido com carga negativa, efeito do processo de síntese que não neutralizou todos esses grupos, conferindo estabilidade às partículas e permitindo que elas se coordenassem, demonstrando seu potencial complexante quando associadas aos nutrientes submetidas à uma etapa de refluxo no protótipo oferecendo as condições termodinâmicas necessárias.

Utilizando deste potencial complexante do C-dot-N alguns nutrientes de interesse foram acoplados a sua superfície. Realizaram-se medidas do potencia zeta, do diâmetro hidrodinâmico, entre outros parâmetros. Utilizou-se para o estudo os C-dots-N na concentração de 40 mg L⁻¹ porque será uma concentração de solução amplamente utilizada nas culturas.

O diferencial no processo de acoplamento está em facilitar e entrega de nutrientes para as plantas. A grande maioria dos íons nutrientes vegetais apresenta carga positiva, ou seja, são cátions, que quando no solo são facilmente captados pelas frações coloidais do solo e evitam que sejam lixiviados, diferente dos ânions que são negativos e acabam sendo repelidos pelas cargas negativas da argila e arrastados pela ação da água, por isso a disponibilidade destes elementos tornou-se um ponto relevante para a nutrição de qualquer cultura, como facilitar a entrega de elementos de carga negativa para as plantas, principalmente o fósforo (P⁵⁻). Na natureza, ele apresenta-se como fosfato (H₂PO₄⁻ e HPO₄²⁻), um dos macronutrientes essenciais às plantas com reservas reduzidas e as jazidas concentradas mais de 90% em um único país o Marrocos. Por isso, alternativas para melhor utilizar esse nutriente devem ser exploradas como feito nesta Tese.

As nanopartículas de C-dots-N possuem a mesma propriedade de captação dos cátions com facilidade devido à atração de cargas opostas, como visto nas frações coloidais do solo, mas ao submeter ao processo termodinâmico no protótipo possibilitou a ligação em carbonos da superfície.

Os resultados desta análise estão descritos na Tabela 9, o C-dots-N complexados com o par fósforo e potássio reduziu bastante a sua carga de partícula, deixando-a a níveis inferiores que o estipulado de 15 mV, mesmo assim, o conjunto manteve-se estável sem precipitação mesmo em repouso por 10 semanas. Busca-se manter mais elevada essa carga para evitar a precipitação e ainda manter a atividade elevada com as células vegetais facilitando sua captura pelas plantas por processo menos energéticos e caso o elemento complexado possua algum canal próprio de transporte como os canais de aquaporina para o elemento ferro, esse canal de transporte poderá ser utilizado.

Tabela 9. Resultados da análise das soluções de nanopartícula 40 mg L⁻¹ pura e com dopantes no equipamento ZetaSizer

C-dots-N 40 mg/L	Potencial Zeta (mV)	Condutividade Zeta (mS/cm)	Diâmetro Hidrodinâmico (nm)	PdI	Densidade (g/cm ³)	pH
Puro	-32,10	0,0104	598,2	0,466	0,99826	5,76
+ Boro	-31,27	0,0270	647,1	0,686	0,99827	4,47
+ Ferro	-27,07	0,0370	762,3	1,000	0,99823	4,30
+ K e P	-10,51	0,0598	734,5	0,736	0,99822	4,38

Um último estudo realizado nesse equipamento foi utilizando uma solução nutritiva hidropônica sem a presença do quelato de ferro, mas com um mix de nutrientes para verificar o potencial de complexação e carregamento que o C-dot-N apresentaria foram medidos o potencial zeta e o tamanho hidrodinâmico para verificar a estabilidade. O resultado está demonstrado na Figura 53, que permitiu, por extrapolação utilizando as curvas do gráfico, sugerir um limite de dopagem. A métrica utilizada foi o prolongamento das retas nos percursos onde os resultados se mostraram mais lineares assim o ponto de encontro das retas que seguem a tendência de estabilização do diâmetro hidrodinâmico com a inclinação do potencial zeta resultou no ponto de intersecção destas retas e com esse ponto prolongando até o eixo “x” foi possível encontrar o valor de 1,62 mL de solução nutritiva para essa concentração de nanopartículas, ou seja, para cada 10 mL de C-dots-N ($\rho \approx 1,19 \text{ g cm}^{-3}$) pode-se inserir aproximadamente 1,62 mL de solução um percentual de 16,20% v/v.

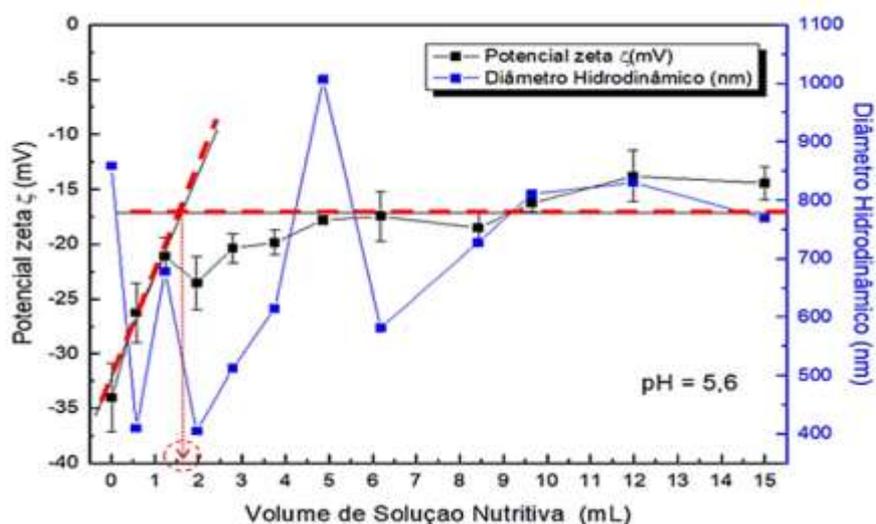


Figura 53. Curvas de potencial zeta com diâmetro hidrodinâmico avaliando o potencial quelante da nanopartícula pela adição de solução nutritiva hidropônica para alface.

4.5.12. Rendimento quântico (QY)

O rendimento quântico (QY) dos C-dots-N foi calculado para quantificar a porcentagem da conversão luminosa do fóton absorvido pela emissão gerada. Utilizou-se o padrão de quinina como referência e considerado sua emissão em 100% para indicar um valor de rendimento quântico da nanopartícula. Esse dado é importante quando se deseja sua aplicação como bioestimulante para os processos fotossintéticos, sabendo do efeito positivo da luz com tonalidade azul para esse processo.

Utilizou-se o método comparativo para determinar esse rendimento usando como padrão referência o rendimento do sulfato de quinina que apresenta rendimento quântico tabelado igual a 0,54 que representa 54% esse valor foi usado como padrão comparativo. Ambos solventes utilizados apresentam índices de refração iguais ($n = 1,33$), nessas concentrações e temperatura da análise 20 °C, por isso podem ser usados com solventes para o estudo.

Utilizaram-se as medidas de absorbância realizadas no equipamento de espectroscopia de ultravioleta-visível e também a integral da área de emissão fotoluminescente medida no espectrofluorímetro com comprimento de onda de excitação fixado em 340 nm, referente ao pico $n \rightarrow \pi^*$, para obter o coeficiente angular da reta tanto para o sulfato de quinina quanto para a nanopartícula.

Para tal fim, utilizaram-se as concentrações de 0,008 até 0,04 [g L⁻¹] e as mesmas concentrações foram utilizadas para o padrão. Calculou-se a integral da área desses picos e plotou-os juntamente com a absorbância obtendo a linearização das retas para C-dot-N e para o sulfato de quinina que possibilitou encontrar o coeficiente angular de cada uma delas, que na equação é representado pelo “*m*”, e no gráfico está representado com *slope*. Essas etapas estão demonstradas na Figura 54-A e 54-B. Nas Figuras 54-C, 54-D e 54-E estão representadas as emissões do sulfato

de quinina presente na água tônica e do C-dot-N onde a emissão é bem parecida, centradas no azul, quando excitadas com comprimento de onda luz portátil em 365nm.

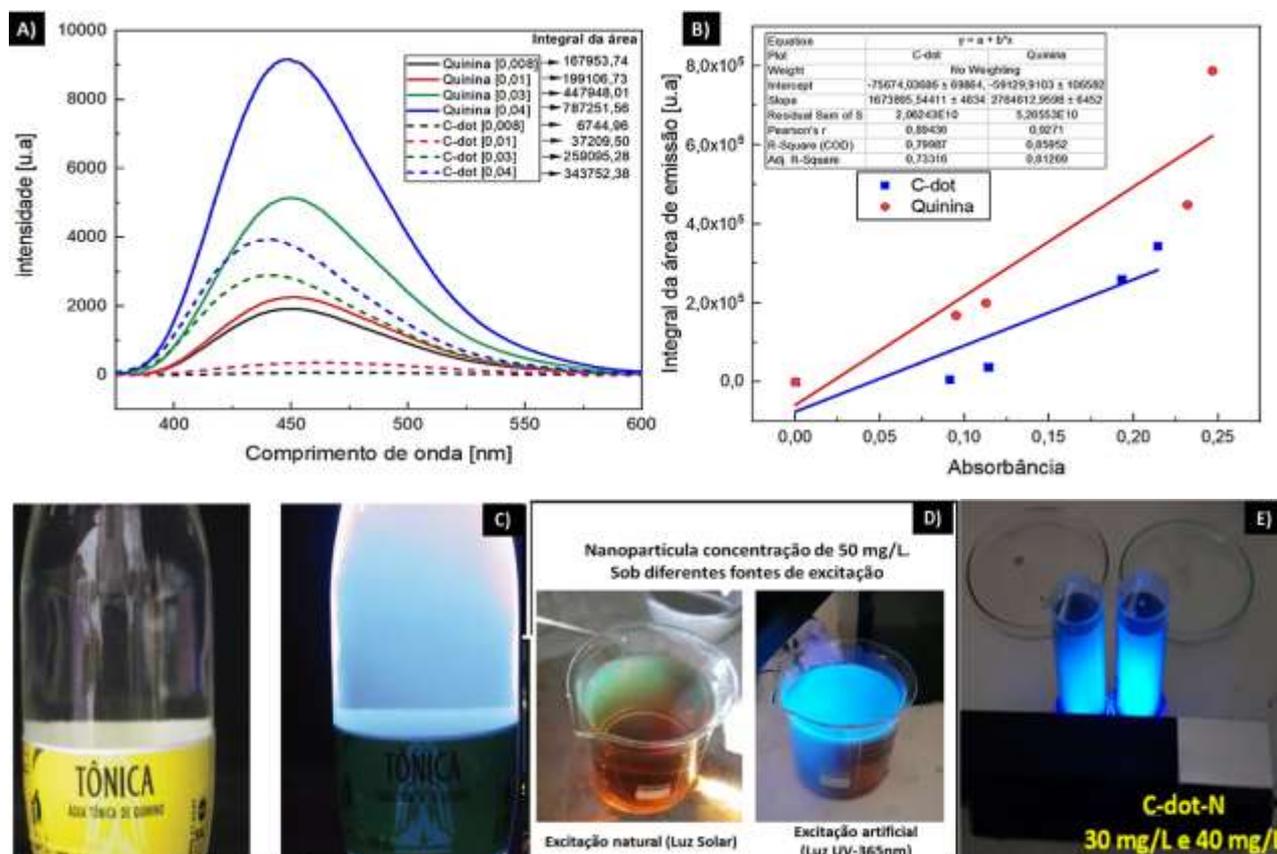


Figura 54. A) Emissão do C-dots-N e Sulfato de Quinina com excitação fixa em 350 nm; B) Linearização da integral da área de emissão pela absorbância; C) Sulfato de Quinina (água tônica)⁹⁷; D) C-dot-N sob diferente fontes de excitação, E) C-dot-N em diferentes concentrações sob excitação fixa em 365 nm.

A seguinte equação foi utilizada para o cálculo do rendimento quântico dos Cdots:

$$\Phi_x = \Phi_{ST} \left(\frac{m_x}{m_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right)$$

$$\Phi_x = 0,54 * (1673895,54 / 2764612,95) * (1,33 / 1,33)$$

$$\Phi_x = 0,3269 \rightarrow \Phi_x = 33\%$$

Onde:

Φ_x : é o rendimento quântico a ser determinado

m : é a inclinação do gráfico (absorbância x integral da intensidade de luminescência)

η : é o índice de refração do solvente

ST: (*standard type*) corresponde ao padrão quinina

X: corresponde à amostra analisada

O valor encontrado para o rendimento quântico representa aproximadamente 60% do valor da emissão do padrão de sulfato de quinina índice considerado bom, permitindo ser explorado aplicando a propriedade de fotoluminescência (PL) para diversas finalidades podendo substituir, em alguns casos, a utilização dos materiais de grafeno, pois se comparado aos pontos de grafeno dopados com nitrogênio, eles apresentam intensidades aproximadamente 90% do valor da intensidade apresentada pelo grafeno⁹⁸. Os rendimentos são muito similares, com a vantagem de os C-dots-N terem um processo de fabricação mais simples e menos oneroso.

Também foi realizado esse estudo nos laboratórios da Embrapa Cenargen para verificar se com o passar do tempo da produção do C-dots-N ainda apresentaria a eficiência quântica, ou se o material iria reduzir essa propriedade. Os testes foram realizados com os C-dots-N produzidos em 2019, então na época da análise havia se passado mais de 18 meses da síntese seu armazenamento foi feito em estado sólido. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados de emissão e absorvância do sulfato de quinina e de nanopartícula de C-dots-N.

Amostra	Área de emissão integrada	Absorvância em 350 nm	Índice de Refração
Quinina1	5,49E+06	1,5045	1,33
Quinina2	5,42E+06	1,565	1,33
Quinina3	5,34E+06	1,4399	1,33
C-dots-N A32_1	1,07E+06	0,4822	1,33
C-dots-N A32_2	1,08E+06	0,5471	1,33
C-dots-N A32_3	1,09E+06	0,6947	1,33

Utilizando a equação e as médias dos valores usando o mesmo valor do rendimento quântico padrão $\Phi_{st} = 0,54$, e o valor dos índices de refração semelhantes ($n = 1,33$).

$$\Phi_x = ((1,08E+06 / 5,42E+06) * (1,5031 / 0,5747) * (1,33^2 / 1,33^2)) * 0,54$$

$$\Phi_x = 0,2814 \rightarrow \Phi_x = 28\%$$

A diferença entre na porcentagem do rendimento quântico realizado nas duas instituições pode ser atribuída à validade dos reagentes em estudo, principalmente à do padrão que foi comprado recentemente pela Embrapa diferente do utilizado nos laboratórios da Universidade de Brasília, à diferença entre equipamentos e, por fim, à perda de propriedades das nanopartículas. Todos esses fatores podem ter influenciado na diferença de 4,5%. Mas ainda assim, apresentou rendimento superior a 50% do valor padrão de quinina.

4.5.13. Análise da composição da superfície XPS

A análise de composição superficial dos C-dots-N foi realizada por medidas de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X) uma técnica de caracterização de materiais não-destrutiva, extremamente sensível utilizada com objetivo de investigar a composição da superfície do C-dots-N puros e do C-dots-N enriquecidos com fósforo e potássio. A importância da natureza da superfície das nanopartículas é que além da capacidade de complexação realizada por meios dos grupos funcionais, também auxiliam nas interações biológicas ativando proteínas da membrana que realizam a absorção. A ratificação do potencial de complexação com íons de mesma carga na partícula foi possível com essas medidas, uma das técnicas mais robustas para a investigação das ligações formadas em sua estrutura superficial externa.

Para elucidar essas ligações a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi aplicada e permitiu verificar a composição da superfície dos C-dots-N, na qual se identificou a presença dos grupos carboxílicos, hidroxilas, carbonilas, amidas e aminas, já para os C-dots-N enriquecidos com íons K^+ e P^{5-} possibilitou verificar como esses elementos com cargas opostas se ligaram a nanopartícula. Verificou-se que os cátions $[K]$ ligam-se aos grupos carboxílicos e os ânions ligam-se ao carbono da superfície e também aos carbonos do núcleo quando ocorre a clivagem ou a formação de clusters devido o fornecimento energético proporcionado pelo protótipo, esse resultado validou o efeito complexante do C-dots-N até mesmo para os íons com mesma carga, desde fornecidas as condições cinéticas e termodinâmicas.

A Figura 55 exibe o espectro de XPS das nanopartículas de C-dots-N pura, que foi obtido pela varredura da amostra em seu estado sólido. Os resultados mostram que a superfície da nanopartícula pura é composta por 67,4% de Carbono, 21% de Oxigênio e 11,6% de Nitrogênio, obtidos pelo software XPSCasa. Esses resultados estão de acordo com os relatos de materiais similares⁷⁴.

Uma análise por meio de deconvoluções permitiu atribuir as ligações presentes na superfície da partícula baseado na energia envolvida para cada ligação com os três elementos envolvidos. Os picos desconvoluídos foram obtidos após ajuste da linha de base e utilizando a opção análise XPS já pré-definida no software, os componentes do procedimento de encaixe são descritos pelos parâmetros Shirley e com isso todos os picos puderam ser ajustados usando o método dos mínimos quadrados.

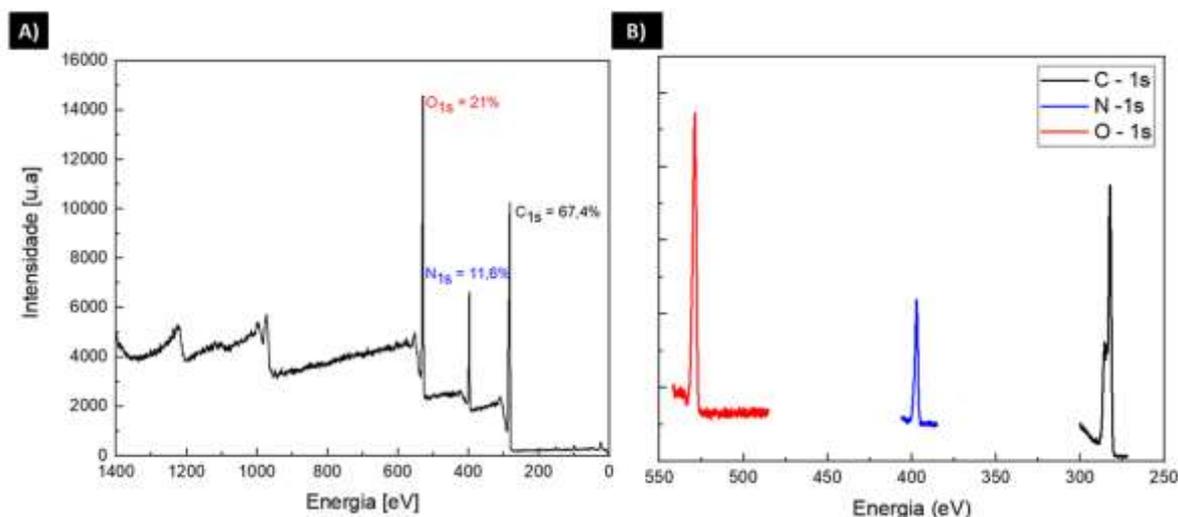


Figura 55. A) Espectro de XPS do C-dots-N (Krill-A32) com o background; B) Picos os elementos separados em destaque.

Então, analisando a energia de cada pico e buscando na literatura pôde-se atribuir qual ligação seria referente à banda energética desconvoluída, conforme está representado na Figura 56. Ao pico C_{1s} pode ser atribuído três picos sendo eles: ligação carbono/carbono [$C=C/C-C$] representado em vermelho com energia $\sim 282,3$ eV, ligação simples carbono oxigênio e carbono nitrogênio [$C-O/C-N$] representado em verde com energia $\sim 284,2$ eV e ligação dupla carbono oxigênio [$C=O$] representado em azul com energia $\sim 285,6$ eV. Esse resultado apresentado no pico do carbono pôde ser confirmado nos pico do oxigênio e nitrogênio. Ao pico de O_{1s} pôde ser atribuído três picos: pico [$C=O$] representado em azul com energia $\sim 528,9$ eV, pico [$C-OH$] representado em verde com energia $\sim 530,6$ eV e pico [$C-OOH$] representado em vermelho com energia $\sim 531,1$ eV. Por fim, ao pico de N_{1s} pôde ser atribuído dois picos: pico [$C-N$] representado em vermelho com energia $\sim 397,2$ eV e pico [$N-H$] representado em azul com energia $\sim 398,9$ eV.

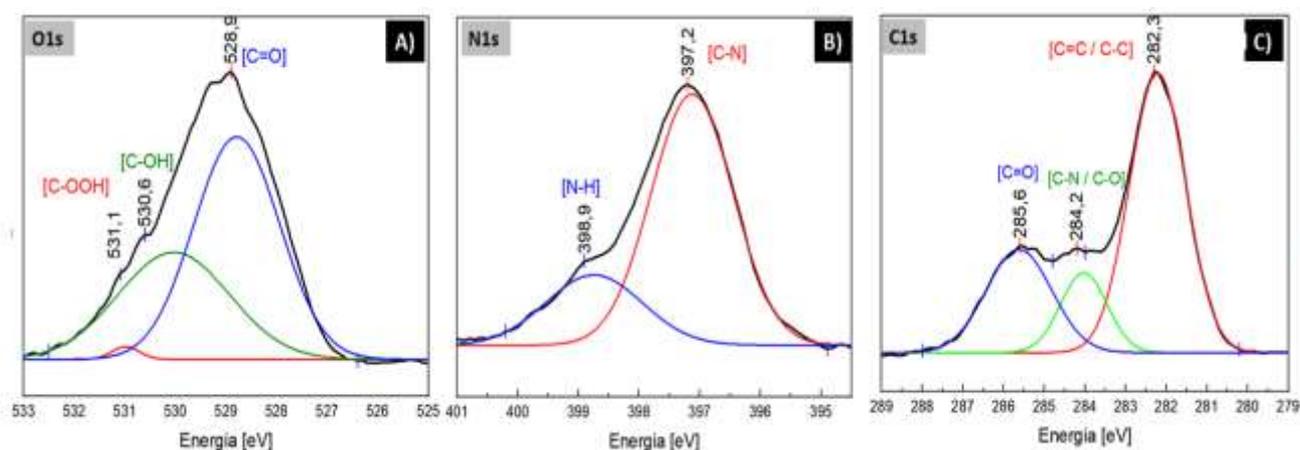


Figura 56. Picos de XPS desconvoluídos usando o software OriginLab 2019.

Após conhecer as principais ligações presentes na superfície da nanopartícula pura, analisou-se a nanopartícula com íons acoplados. Como o número de análise era restrito escolheu-se a amostra mais complexa, composta por íons de cargas opostas ligados na superfície da partícula validando a eficiência como carreador de nutrientes para as plantas. Uma amostra do C-dots-N dopada com íons Potássio de carga positiva (K^+) e também íons Fósforo de carga negativa (P^{3-} e/ou P^{5-}), foram acoplados utilizando o protótipo e a opção do refluxo. Esses elementos foram escolhidos porque somados ao nitrogênio, formam o conjunto conhecido por [N-P-K] dos fertilizantes convencionais, que são os nutrientes vegetais mais importantes, os três macronutrientes puderam ser ligados à nanopartícula formando C-dots-[N-P-K] uma potente biofertilizante e ainda fonte de carbono somado ao grande potencial de bioestimulante auxiliador na fotossíntese e nos estresses sejam hídricos ou químicos.

O resultado do espectro desse conjunto nutricional está ilustrado na Figura 57-a que exibe a composição desta nanopartícula enriquecida detalhando a composição percentual dos elementos de sua composição e dos macronutrientes em sua superfície, porcentagem obtida pelo mesmo Software CasaXPS, citado anteriormente. A Figura 57-B demonstra que o fósforo foi incorporado diretamente na matriz carbonácea. Estse era um dos elementos mais complicados de ser acoplados à superfície por apresentar a mesma carga, ambos com cargas negativas. Realizando a desconvolução dos picos para este elemento encontraram-se duas bandas um centradas em 131,25 eV e outra em 132,25 eV que corresponde aos grupos $-C_3-PO$ e $-C-PO_3$ respectivamente comprovando que mesmo assim ele se liga à estrutura carbônica do C-dot-N.

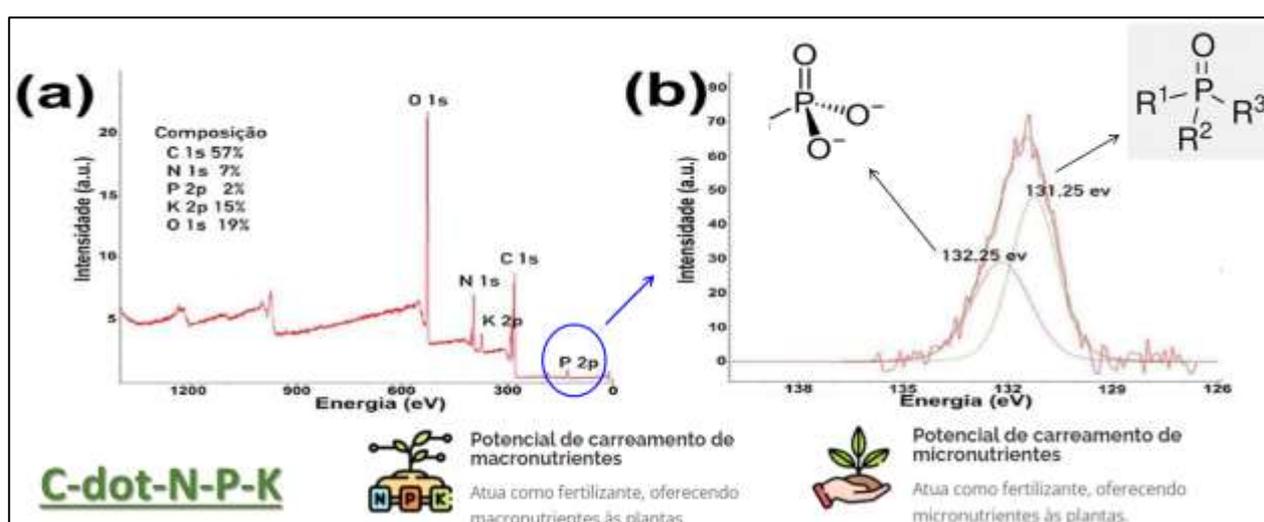


Figura 57. A) Mostra o espectro de XPS e a composição do bioestimulante acoplado com os macronutrientes nitrogênio, fósforo e potássio (N, P, K); B) Desconvolução do espectro de alta resolução do fósforo.

Esse resultado indica que o fósforo (P) e o potássio (K) podem ser entregues diretamente ao maquinário celular da planta quando acoplado à nanopartícula e que o processo de biodisponibilização dos nutrientes será similar ao do nitrogênio que é dependente da metabolização do nanomaterial pela planta e também se assemelha às substâncias húmicas devido a grande presença de carbono orgânico e nitrogênio na estrutura do C-dots-N, o grande diferencial é a estabilização na partícula do fósforo facilitando a entrega e disponibilização para as plantas, podendo ser utilizado via radicular ou foliar reduzindo os desperdícios de insumos que é usado de forma excessiva para permitir que as plantas absorvam pelo menos uma fração antes que as intempéries da natureza impeçam.

4.5.14 Influência da fotodegradação relacionada com a variação no pH

Entender a dinâmica de degradação do material é importante, pois permite verificar se o material é persistente, ou se cumpre o seu ciclo sem deixar resíduos, seja na sua produção seja no campo. Para estimar essa degradação realizaram-se ensaios fluorimétricos avaliando a intensidade de emissão variando o pH da solução de C-dots-N em diferentes pHs (5, 6, 7, 8 e 9) e expondo-as à radiação luminosa artificial. A fim de verificar a estabilidade da nanopartícula frente a variações de pH que ocorre na calda, pois o nanomaterial pode ser adicionado em caldas de nutrientes para realizar a aplicação conjunta. Por isso, verificar sua estabilidade em diferentes condições é relevante. No mesmo experimento avaliou-se a fotodegradação; as soluções com pHs diversos foram expostas a luz contínua por alguns dias (0, 7 e 14 dias) e verificou-se a intensidade de emissão comparada as que não receberam a radiação luminosa.

A importância agroeconômica deste ensaio reflete-se na aplicação em conjunto e na interação que a nanopartícula apresenta, pois os agricultores evitam fazer muitas reentradas no campo para aplicação devido ao elevado custo deste processo. Por isso, o nanomaterial deve ser estável para a associação com outros compostos agrícolas, pois quando se manipula a calda de insumos para aplicação no campo, misturam-se inúmeros elementos como praguicidas, estimulantes e fertilizantes essa micelânea de compostos altera significativamente o pH do meio. Dessa forma, então conhecer a estabilidade da partícula em determinados potenciais hidrogeniônicos garante a eficiência do C-dots-N e a não interferência nos demais insumos. Outro ponto avaliado foi a interação com a luz, mais especificamente voltado para a fotodegradação. Concluiu-se que a embalagem de acondicionamento deve ser opaca para evitar a interação catalisada pela luz. Verificou-se também que há facilidade de fotodegradação, além da biodegradação do produto garantindo a sua baixa persistência no ecossistema agindo sem deixar marcas permanentes.

Conhecer o tempo que as nanopartículas persistem sem se degradar e quais as condições ideais de acondicionamento são dados importantes para o setor industrial, pois ainda que seja um produto atóxico, caso ocorra algum acidente, como o transbordamento do material, quem manufaturou o produto deve tomar as medidas para remediar o impacto causado, acelerando a sua eliminação. As Figuras de 58 a 60 ilustram as medidas de emissão da partícula em diferentes condições, passando de pH ácido para pH neutro e finalizando com pH básico.

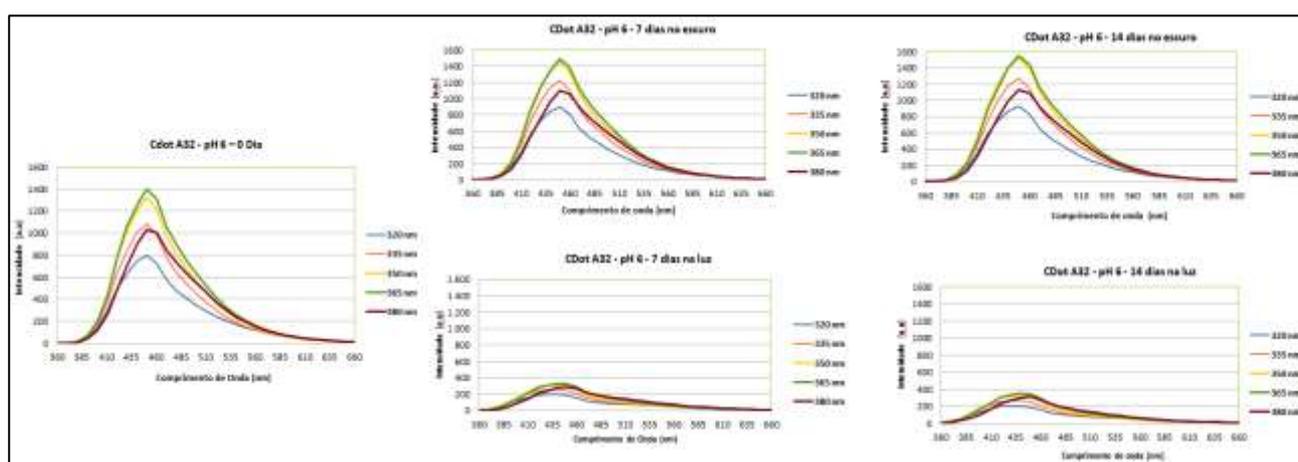
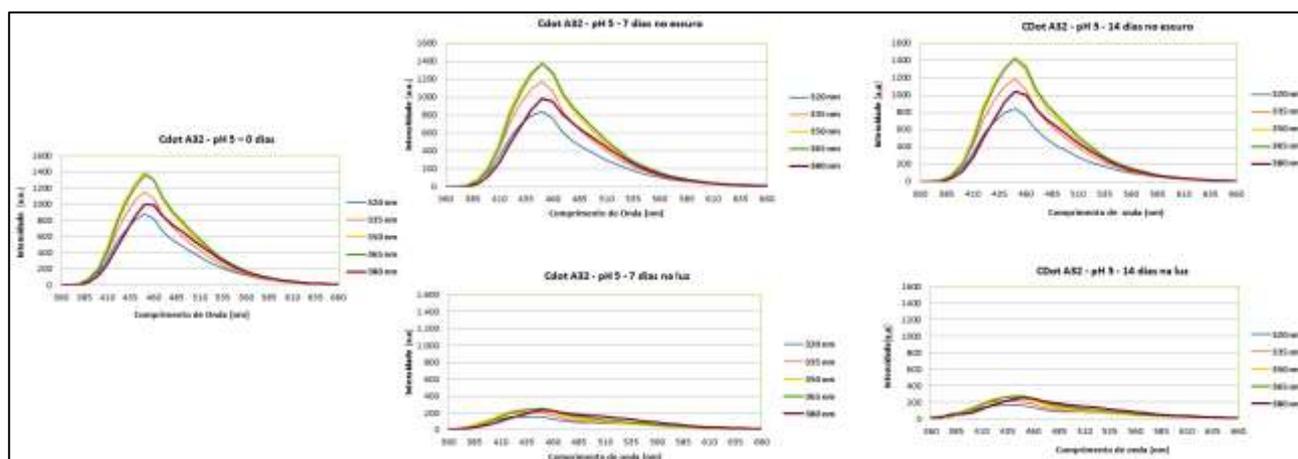


Figura 58. Influência do pH ácido na emissão e fotodegradação

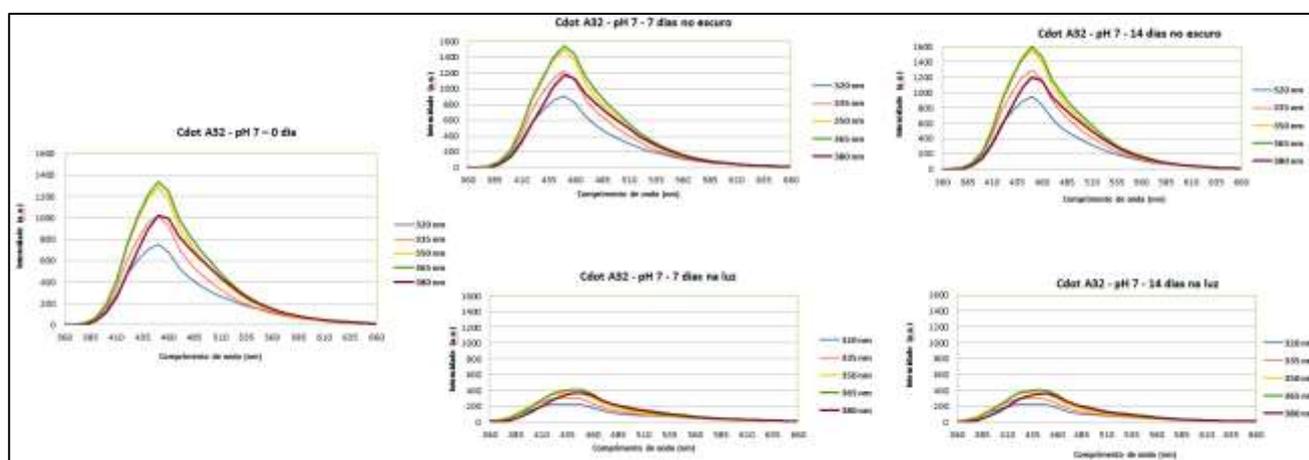


Figura 59. Influência do pH neutro na emissão e fotodegradação.

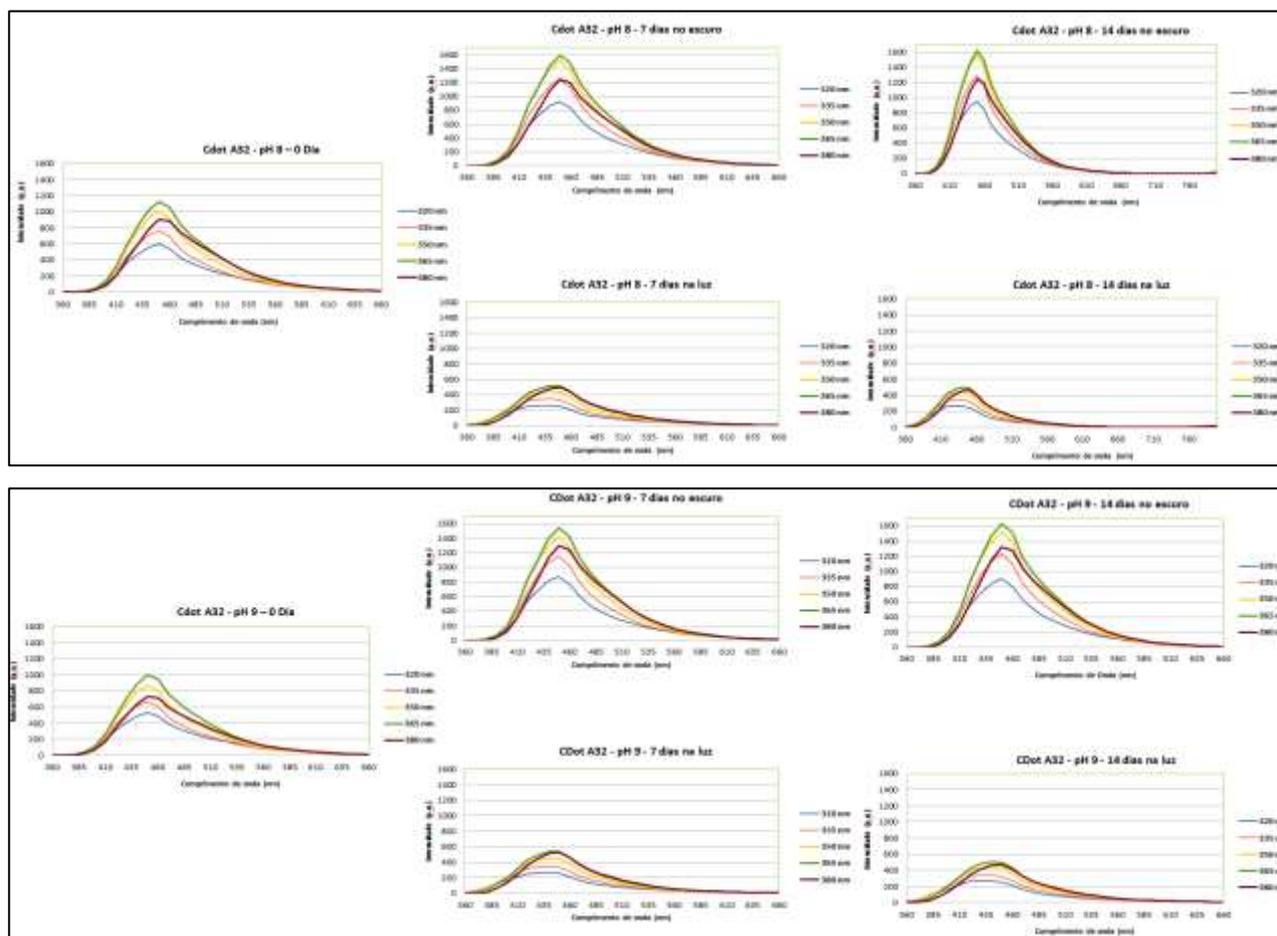


Figura 60. Influência do pH básico na emissão e fotodegradação

O efeito visual da fotodegradação da nanopartícula em suspensão aquosa quando exposta a radiação luminosa foi nítida, reduziu a coloração típica castanha se tornou mais clara, resultado também verificado pela redução na intensidade fotoluminescente podendo ser avaliado nos gráficos expostos acima, mas também na Figura 61, na qual, os frascos de borossilicato foram expostos à incidência luminosa, por meio de lâmpada de bulbo usada para germinação de algas, os frascos foram mantidos fechados e não houve a geração de gases que fossem perceptíveis ao abrí-los. Esse experimento foi conduzido por 14 dias, no qual foram feitas medidas de emissão de fluorescência com excitação em cinco comprimentos de onda distintos. Verificou-se que para soluções mais ácidas o comprimento de excitação mais proeminente permaneceu em 350nm, porém para soluções mais básicas ocorreu um desvio batocrômico para região de 365nm resultado da interação dos grupos de superfície com o hidróxido de sódio.

Os frascos foram mantidos a uma distância fixa de 15 cm da fonte luminosa, e verificou-se uma redução de pelo menos 50% na intensidade quando sofreram 7 dias de exposição luminosa⁹⁹, isso indica que os C-dots-N foram fotooxidados utilizando como catalisador a luz incidente, proposta abordada para o desacoplamento dos íons quelados à nanopartícula para o *delivery* dentro da célula

vegetal. A redução na fotoemissão foi fruto da fotooxidação que a partícula sofre quando em concentrações baixas em solução e com atmosfera oxidante (os frascos foram fechados contendo ar atmosférico) e exposta à radiação luminosa, o que indica que a nanopartícula não ficará persistente no ecossistema quando aplicada, depositada ou transbordada o material que não for absorvido pelas plantas e/ou metabolizado pelos fungos, ela será fotodegradada quando estiver solubilizada e sob efeito da luz solar, apresentando um tempo de vida curto nessas condições, diferente da classe de nanopartículas inorgânicas oriundas de metais, que são resistentes e permanecem vários ciclos de vida no meio ambiente, tropificando a cadeia alimentar.

Prepararam-se 05 soluções matrizes de 50 mL que foram divididas ao meio, ficando uma parte exposta à luz e a outra parte protegida; as amostras protegidas permaneceram visualmente semelhantes à solução matriz. A Figura 61 demonstra a evolução da fotodegradação do material ilustrando a diferença na coloração e na tabela representa a perda de intensidade de emissão quando exposto à radiação UV, essa redução é resultado da degradação luminosa que o nanomaterial é suscetível.

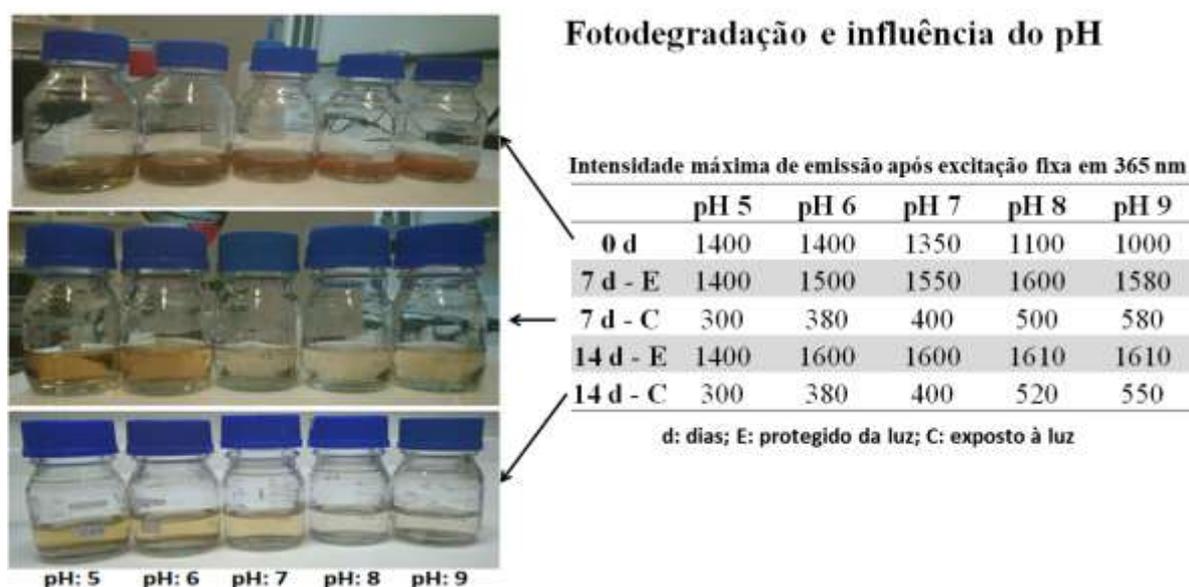


Figura 61. Resultados de fotodegradação das soluções em diferentes pHs expostas a luz branca de 250W representadas à direita e na tabela o valor das intensidades máximas medidas em comprimento fixo acompanhando a evolução da fotodegradação.

Os resultados indicaram que o pH altera o perfil da fluorescência, o que pode ser causado pela existência de grupos carboxilatos na superfície que são neutralizados quando trabalham-se com pHs básicos. Além disso, ocorre a fotodegradação das nanopartículas, que ocorre de forma mais intensa nos sete primeiros dias, reduzindo a intensidade após esse período, e o processo de fotocorrosão continua ocorrendo.

4.6 Resultados Agronômicos

As primeiras aplicações dos C-dots-N na agricultura foram realizadas em pequenas escalas, em busca de resultados como fertilizante, bioestimulante ou potencializador de fotossíntese. O produto foi aplicado em algumas poucas culturas em laboratórios e casas de vegetação dos centros de pesquisa da UnB, Embrapa e UFRJ, de onde se obtiveram os primeiros resultados agronômicos.

Em seguida, serão detalhados alguns dos resultados da aplicação da nanopartícula em culturas, tanto em laboratórios e casas de vegetação quanto em condições naturais de plantio em campos abertos que ratificam o uso contínuo da nanotecnologia no campo para a produção de alimentos fomentando a sustentabilidade e o alto rendimento produtivo.

A função nutricional dos C-dots-N agindo como nanofertilizante está ligada à sua composição química, e foi demonstrada nos resultados físico-químicos e atestada e aprovada pelo Ministério de Agricultura e Pecuária (MAPA) com número de registros BA 001066-9.000001 FERTILIZANTE ORGÂNICO ORGANOMINERAL CLASSE A. Esse registro considerou a composição simples do material, como fonte de carbono orgânico e nitrogênio em dimensões nanométricas disposto em solução para aplicação foliar.

Os C-dots-N mostraram resultados agronômicos promissores também podendo ser explorado como nanobioestimulante, carreador de macronutrientes e de micronutrientes e potencializador fisiológico para estresses hídricos.

4.6.1 Resultados em laboratórios e casas de vegetação

Os ensaios preliminares foram realizados nos laboratórios, utilizando sementes de girassol e de cacau para avaliar o aprimoramento da arquitetura radicular das plantas, ou seja, se os C-dots-N, à concentração de 50 mg L^{-1} , induziram o lançamento de raízes laterais, aumentando da quantidade de pelos absorvedores e promovendo o alongamento e o ganho no diâmetro da copa radicular. A Figura 62 detalha o resultado no ganho na estrutura das raízes onde o controle foi feito somente com água, o tratamento “raiz” foi feito com um fertilizante comercial destinado para o crescimento dessa parte do vegetal e os demais tratamentos foram feitos com as nanopartículas produzidas neste trabalho, tanto na forma pura rica apenas como nitrogênio e carbono orgânico quanto na forma complexada enriquecida com todos os principais macronutrientes nitrogênio, fósforo e potássio ou conhecido NPK mais a fonte de carbono orgânico tudo em escala nanométrica. Esse resultado preliminar permitiu projetar um alívio na pressão ambiental oriunda de algumas práticas da agricultura convencional, permitindo anemizar a perda dos insumos aplicados causada pela

lixiviação, pois, a quantidade extra de raízes formadas captou uma quantidade maior dos sais nutricionais aplicados que anteriormente seriam arrastados pelas chuvas. Esse ensaio foi apenas qualitativo não realizando o ensaio quantitativo, pois ainda eram ensaios preliminares, mas que já evidenciavam o efeito benéfico no aprimoramento da arquitetura radicular.

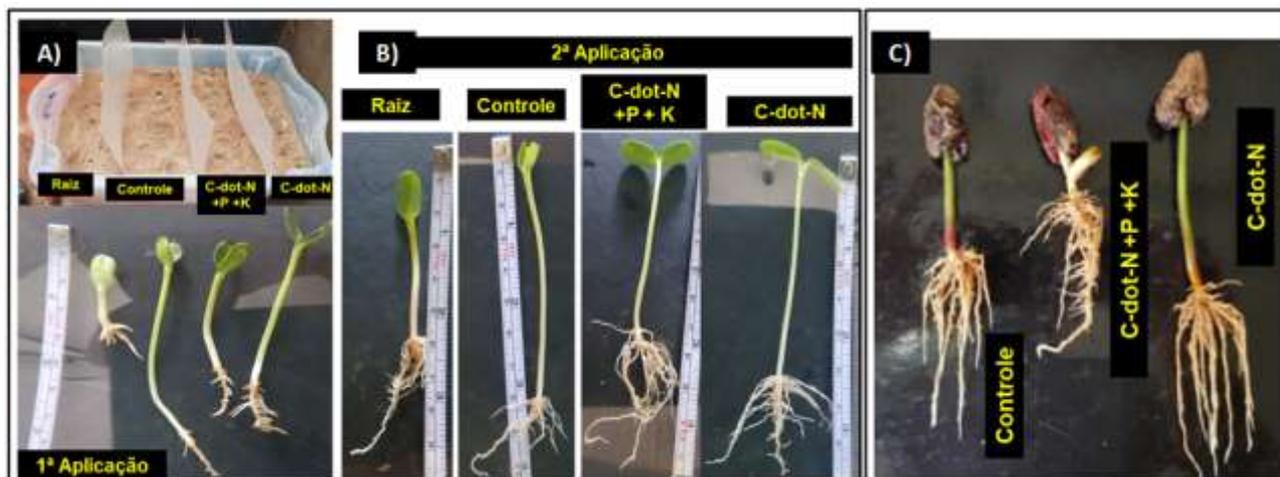


Figura 62. A) Sementes de girassol germinadas na areia com 14 dias de experimento e passados 7 dias da 1ª aplicação dos tratamentos; B) Sementes de girassol germinadas na areia com 28 dias e passados 7 dias da 2ª aplicação dos tratamentos; C) Sementes de cacau germinadas na areia com 60 dias de experimento e 3 aplicações dos tratamentos.

Em seguida, o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Daniel Zandonadi, agrônomo fisiologista, professor e pesquisador na UFRJ-Macaé, realizou uma investigação bioquímica sobre o aumento da atividade relacionada à enzima transmembrana ($H^+ATPase$), que está ligada ao maior desenvolvimento radicular. A estimulação dessa enzima resulta no aumento de raízes laterais e na melhoria da absorção de nutrientes, pois aprimora as estruturas e pelos radiculares, que devido à grande área superficial que apresentam, realizam melhor a absorção de nutrientes. A aplicação dos C-dots-N aumentou a atividade enzimática que está diretamente ligada ao aumento da produção de hormônios vegetais, principalmente as auxinas, o que foi um bom indício de que os C-dots-N apresentavam atividade estimulante para as culturas.

A partir disso, seguiram-se outros estudos referentes à fisiologia vegetal. Durante a etapa de germinação verificou-se a modificação na arquitetura das raízes, especialmente o aumento da quantidade de raízes laterais, o calibre das raízes e também a redução no abortamento de sementes. Essas melhorias resultaram em maior produção de massa seca de raiz, e raízes mais fortes propiciam o desenvolvimento precoce e uma nutrição eficaz, além de boa sustentação para a parte superior vegetal. A base radicular forte é indispensável para formar porta-enxertos que possam receber os clones que são muito usados nos setores da fruticultura e jardinagem.

Outras culturas que foram avaliadas quanto ao ganho radicular devido à aplicação dos C-dots-N foram as culturas de tomate (*Solanum lycopersium*), de milho (*Zea mays*) e de *Arabidopsis*

thaliana para investigar o aumento na área radicular das plântulas submetidas ao tratamento. Foram germinadas sementes das culturas e tratadas plântulas em etapas iniciais submetidas ao tratamento e também das que receberam apenas água (controle negativo). Esse experimento foi conduzido pelo Prof. Dr. Zandonadi, cujo resultado está tabulado na Figura 63-A, apontando a massa seca de raiz. Destacou-se nos experimentos que todas as culturas obtiveram ganhos entre 15% e 130% apresentando raízes com mais pêlos absorvedores que resultam em maior área para a nutrição e desenvolvimento precoce dos cotilédones saudáveis.

Outro estudo de fisiologia vegetal com aplicação da nanopartícula foi realizado na cultura de tomate conduzido pelo pesquisador da Embrapa Hortaliças (Brasília-DF), Dr. Juscimar Silva, e na cultura do milho conduzido pelo Dr. Jader Busato, professor pesquisador do curso de Agronomia da Universidade de Brasília-UnB. Os testes desenvolvidos apresentaram resultados positivos, o que alavancou a pesquisa, demonstrando a eficácia no uso agrônômico da nanopartícula. Os resultados ressaltaram a atividade estimulante para os processos de fotossíntese, que já esperado, e acrescentou a eficiência no consumo de água pelas plantas tratadas, demonstrando que além de ativar as enzimas de crescimento, as nanopartículas também intensificam processos de conversão autotrófica e influenciam na abertura dos estômatos e na dinâmica do fluxo de massa.

Os efeitos fisiológicos positivos proporcionados pelo C-dot-N fortaleceram a planta contra estresses hídricos, resultado da eficiência no consumo de água e redução na perda por transpiração, potencializando os processos de conversão energética sem a necessidade de consumir a mesma quantidade de água utilizada na cultura sem aplicação das nanopartículas, sendo uma alternativa para as plantas suportarem os períodos de estiagem.

O ensaio na cultura de tomate (*Solanum lycopersium*) foi avaliado com o uso do equipamento de análise de gás infravermelho IRGAs, que permitiu analisar a taxa de fotossíntese, conforme ilustra a Figura 63-B. Obteve-se um ganho fotossintético de aproximadamente 1/3 comparado ao obtido no controle negativo, gerando um resultado interessante, pois a planta converte mais gás carbônico em carboidratos e açúcares utilizados em sua nutrição, aumentando a produção de frutos, sementes, folhas e talos. O resultado apresentado na Figura 63-C demonstra a eficiência no consumo de água realizado pela planta. As medidas foram realizadas em ambiente controlado nas primeiras horas da manhã.

Por fim, para confirmar a estimulação na absorção de nutrientes avaliou-se a cultura do milho. Analisaram-se as plântulas que se desenvolveram todas iguais sem uso de insumos e, então, associou-se à cultura em desenvolvimento o C-dot-N e um substrato rico em nutrientes (solução de Hoagland). O controle negativo recebeu somente o substrato com os nutrientes. Ao final de um ciclo de crescimento das sementes de milho, as plântulas foram submetidas ao tratamento para a análise e foram quantificados os nutrientes. Esse estudo foi resumido na Figura 63-D, em que o

valor zero (0) ilustra o controle negativo que recebeu apenas a solução nutritiva, já os histogramas mostram o experimento com a aplicação dos nutrientes associados aos C-dots-N. Verificou-se um ganho significativo em absorção de nutrientes pela cultura, indicando que a associação de fertilizantes convencionais (substrato/solução nutritiva) com a nanopartícula, mesmo após a germinação, o que significa que não agiram somente na arquitetura das raízes, potencializaram também a absorção de quase todos os macros e micronutrientes presentes através de absorção radicular. Apenas o magnésio (Mg) foi absorvido em menor quantidade, o que pode ser atribuído a outro efeito que os C-dots-N realizam que é a proteção contra radiação ultravioleta⁷⁶ para os tecidos vegetais. A proteção da fotodegradação solar, por consequência da clorofila, que contém em seu centro de coordenação o magnésio e pode ter sido menos degradada e, por isso, a planta não precisaria absorver a mesma quantidade de magnésio para repor as células vegetais, como ocorreu com as plantas que não receberam tratamento.

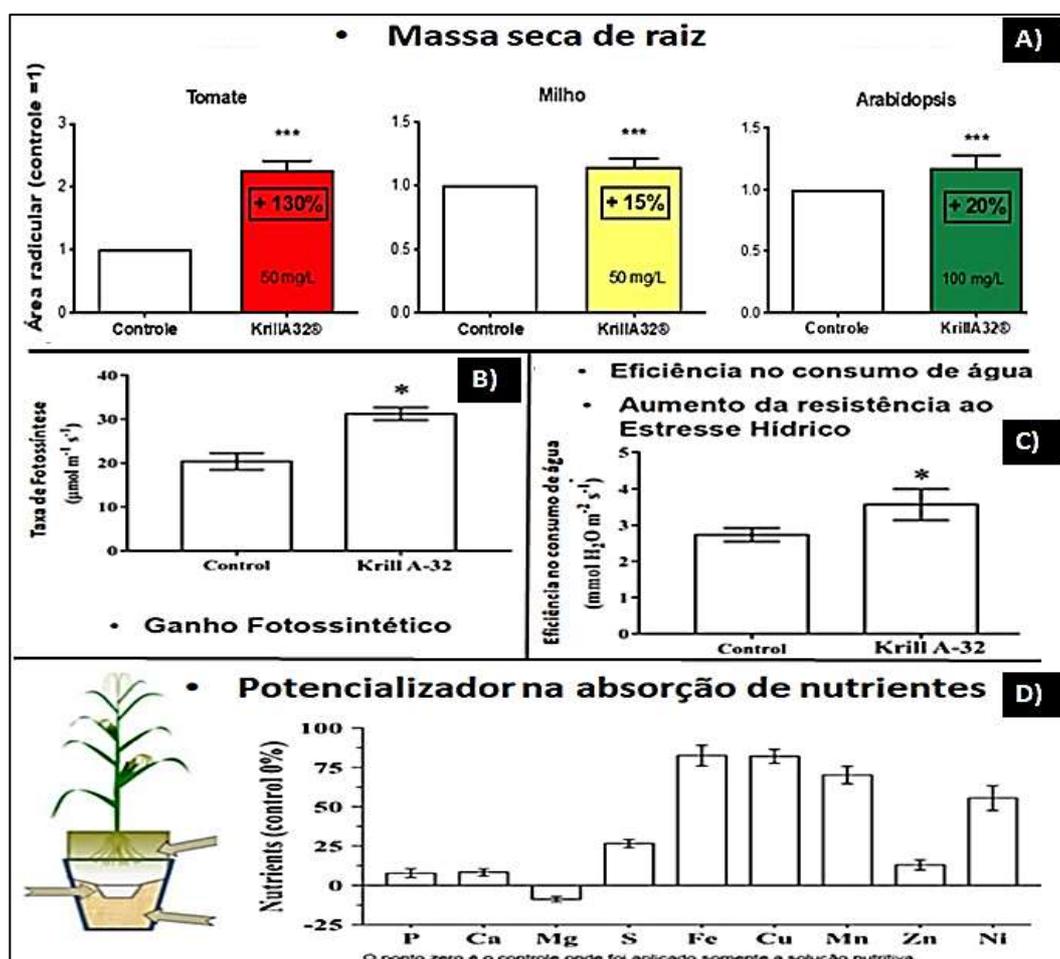


Figura 63. Resultados preliminares: **A)** Massa Seca de Raiz; **B)** Ganho Fotossintético; **C)** Eficiência no consumo de água; **D)** Potencializador na absorção de nutrientes (solução de Hoagland) sem o quelato de ferro. No controle marcado como zero as plântulas receberam a solução pura. Os picos detalham a absorção da planta quando se aplicou a solução de nanopartícula 50mg L⁻¹ associada aos nutrientes. As colunas com asterisco indicam uma diferença significativa com relação ao controle, com $p < 0,05$ para o teste de Dunnett).

Mesmo com todos esses resultados positivos, era necessário aprofundar no conhecimento sobre a sinergia do material com os organismos vivos, ou seja, o mecanismo de atuação e da

interação da nanopartícula no meio celular vegetal. Então, após o estudo do ganho na arquitetura radicular e a potencialização na absorção de nutrientes, realizou-se um ensaio bioquímico para estudar a atividade enzimática relacionada à atividade na rizosfera da estrutura radicular. O teste realizado para verificar a intensificação na atividade bioquímica das raízes foi o colorimétrico que determinou a hidrólise de ATP. Utilizou-se como indicador vanadato-sensível, que altera a coloração quando aumenta o teor de liberação de fósforo inorgânico (Pi). A liberação do Pi é fruto da hidrólise da molécula de ATP que resulta em ADP, energia livre e Pi. Essa energia que fica disponível com a hidrólise aumenta a atividade celular radicular que absorve mais e também forma mais tecidos radiculares. O tom amarelado é indicativo da acidificação da rizosfera, que é resultado da exsudação das raízes, isto é, a alteração da cor ocorre quando grupos ácidos são lançados devido ao crescimento das raízes, então quanto mais amarelado o entorno da raiz maior é a atividade enzimática e o crescimento das raízes.

As Figuras 64-A e 64-B detalham esse experimento sendo o controle negativo representado à esquerda (A) e o tratamento à direita (B). Foram coletadas parte dessas raízes tratadas com o C-dots-N e analisadas com microscópio de fluorescência, pertencente ao Laboratório de Fisiologia Vegetal da UFRJ-Macaé, sob supervisão do Dr. Zandonadi. Nesse aparelho foi possível aplicar a luz ultravioleta para excitar a partícula no tecido vegetal e capturar uma imagem do tecido, onde se pode verificar a alta permeabilidade da nanopartícula na raiz. Os resultados estão registrados na Figura 64-C e 64-D. Outro resultado obtido através de rota bioquímica avaliou a atividade enzimática das raízes que permitiu quantificar a atividade da H^+ ATPase nas culturas estudadas, foram tabulados na Figura 64-E, onde a linha pontilhada é o controle.

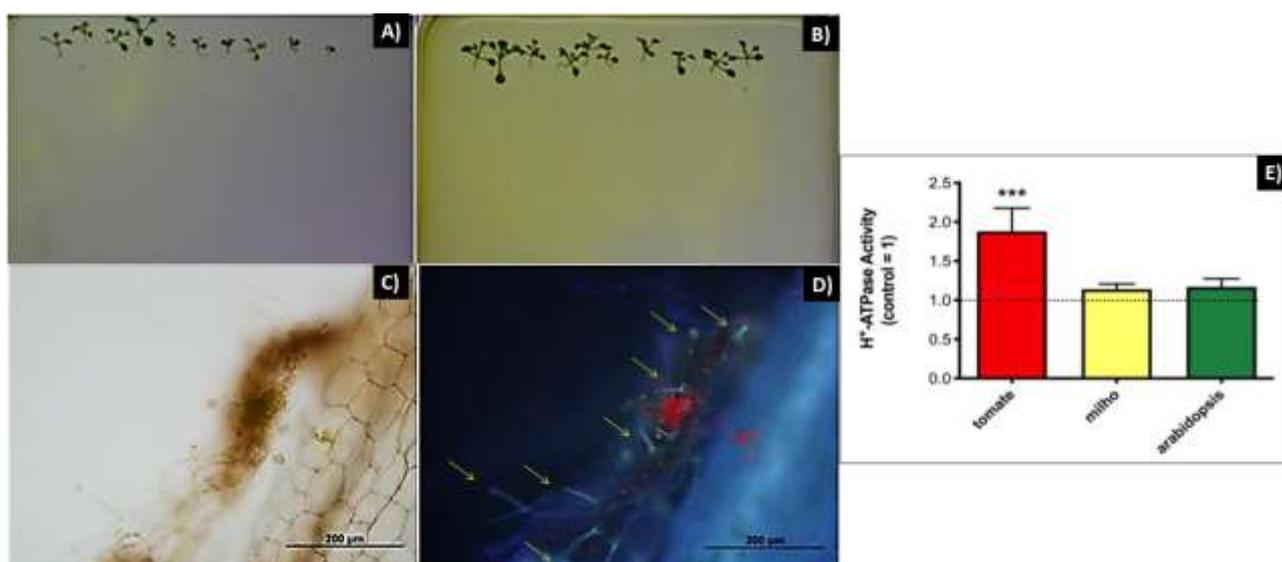


Figura 64. (A) Sementes de *Arabidopsis* germinando sem adição de nanopartículas; (B) Sementes de *Arabidopsis* germinando com adição de nanopartículas destacando a alteração de cor do entorno, resultado da acidificação da rizosfera; (C) Raiz analisada em microscópio com luz branca, (D) Raiz analisada em microscópio com luz Uv, (E) Resultado da atividade enzimática sobre a taxa inicial de hidrólise de ATP de vesículas da membrana plasmática derivadas da raiz sensível ao vanadato, colunas com asterisco indicam uma diferença significativa com relação ao controle, com $p < 0,05$ (teste de Dunnett).

Seguindo os estudos sobre a atuação na melhoria do desenvolvimento fisiológico vegetal, decidiu-se investigar o seu resultado em mitigar os efeitos causados por substâncias danosas para as culturas, seja atuando como antagonista na absorção deste elemento nocivo, seja fortalecendo e estimulando as plantas a metabolizar e eliminar essas substâncias prejudiciais atuando como bioestimulante. Nesse estudo, aplicou-se a nanopartícula e em consórcio dosou-se a substância nociva para a cultura; utilizou-se o arsênio (As)¹⁰⁰, elemento que pode estar presente no solo e afetar negativamente o crescimento e a produção das plantas (sementes, frutos, talos ou folhas). Escolheu-se esse elemento porque ele tem a carga negativa semelhante ao fósforo, elemento essencial para o desenvolvimento vegetal, e essa similaridade faz com que a planta acabe absorvendo também o arsênio, caso ele esteja presente no solo. Nesse ensaio aplicou-se arsênio isolado na cultura de tomate e ele associado à nanopartícula. Os experimentos foram realizados em casa de vegetação, e os dados foram obtidos usando equipamento IRGAs. Obtiveram-se resultados positivos, em todas as análises, comparado ao antagonista aplicado. Porém, não foi possível afirmar se ocorreu a fitorremediação, pois não foram analisados os tecidos vegetais para checar a dosagem de arsênio presente. Contudo, foram avaliadas as condições físicas das plantas que se mantiveram mais vigorosas sem sinais de fitotoxicidade, juntamente com os parâmetros fisiológicos medidos pelo aparelho IRGAs validaram o efeito de bioestimulante da nanopartícula. A Figura 65, detalha esse experimento

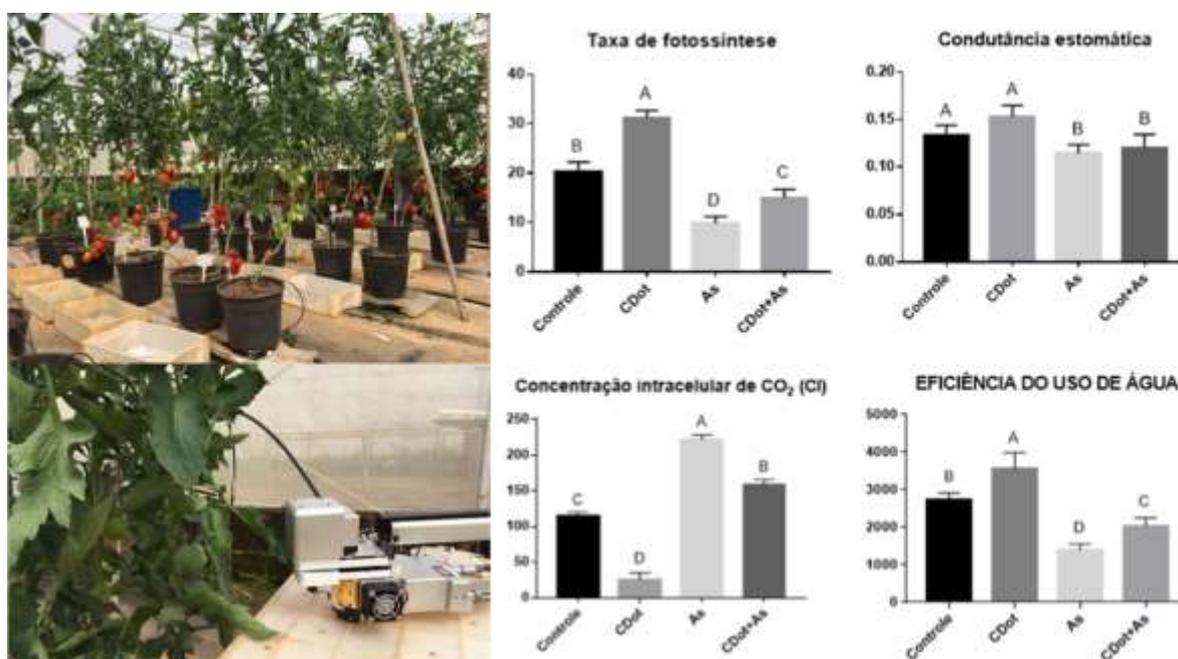


Figura 65. Avaliação da partícula para amenizar efeitos de substâncias nocivas aplicadas nas plantas. Letras diferentes indicam diferença estatística com relação ao controle, com $p < 0,05$ (teste de Dunnett). [Fonte: Dr. J. Silva - Embrapa-DF]

Esses resultados abrem uma vertente que ainda será explorada a da fitorremediação usando os C-dots-N, como é atóxico, não traz outros efeitos colaterais e pode amenizar os danos causados pelas substâncias nocivas na planta, que geralmente causam a redução na taxa de absorção da raiz, teor de água, condutância estomática, potencial osmótico e hídrico foliar. Esses efeitos resultam na estagnação do crescimento e até na morte de algumas plantas.

4.6.2 Germinação de sementes de cacau e avaliação do fortalecimento porta-enxerto

Uma empresa do ramo de chocolates teve interesse em testar a nanopartícula aplicada na produção de mudas de cacau. Avaliou-se, principalmente, o grau de abortamento e o fortalecimento do porta-enxerto, pois tornando-o mais resistente com quantidade maior de raízes poderá suportar e nutrir os enxertos clonais dos cacaus desenvolvidos pelos grupos, assim antecipando a liberação das plantas das encubadas para o plantio no campo.

Receberam-se alguns frutos cablocos de uma fazenda do grupo situada em Eunápolis-BA, para realizar os ensaios e começar a avaliação da germinação de sementes nativas com uso do nanomaterial, sem nenhum outro tratamento, para a produção de mudas mais desenvolvidas e precoce devido à ação bioestimulante dos C-dots-N já nos primeiros estágios. O teste de germinação foi realizado com o controle negativo recebendo apenas água tratada, pois a semente já possui em sua estrutura os componentes necessários à germinação só faltando às condições externas e água. Para avaliar o desempenho do C-dot-N, também se realizou um teste comparativo aplicando outro bioestimulante com composição orgânica, conhecido como hidrochar obtido por conversão de biomassa.

A Figura 66 ilustra as etapas envolvidas no experimento, desde o recebimento dos frutos até a etapa de germinação das sementes do cacau.

A Figura 67 mostra as raízes seccionadas das sementes, passados os 10 dias de experimento. Antes do processo de desidratação, algumas enrolaram devido à falta de inclinação das caixas nos três primeiros dias, o que resultou em uma curvatura nos primórdios das raízes. Esperava-se que com o acondicionamento nos charutos esse problema fosse resolvido, porém, como continuou ocorrendo nas etapas seguintes e, em todos os experimentos optou-se por continuar o estudo, mesmo com as raízes com tendências a se enrolarem.



Figura 66. Etapas para a germinação das sementes do cacau para avaliar o ganho na arquitetura radicular.



Figura 67. Raízes germinadas cortadas antes de serem colocadas na estufa para secagem.

Para cada um dos tratamentos, foram escolhidos ao acaso os charutos pertencentes ao grupo estudado que foram separados em três partes totalizando 10 raízes em cada saco. Esse processo foi feito para realizar os cálculos estatísticos como a média e o desvio padrão, ao final, juntaram-se essas três alíquotas das amostras de cada teste e as pesou para quantificar o peso total e mensurar o ganho incremental de cada tratamento tomando como referência o controle, conforme mostra a Tabela 11.

Tabela 11- Valores de massa seca de raiz (g) das sementes de cacau nos diversos tratamentos.

Massa seca de raiz [g]	
Controle	1,7031
Hidrochar	2,1333
C-dot-N	2,9489
Hidrochar + C-dot-N	2,3091

A Figura 68 demonstra os resultados e a análise estatística das massas de raízes. Foi usado o índice de Dunnett ($p < 0,05$) para avaliar a diferença estatística, que mostrou influência tanto do C-dot-N quanto do hidrochar, mas quando o C-dot-N foi aplicado sozinho com concentração de 50 mg L^{-1} os resultados foram mais pronunciados.

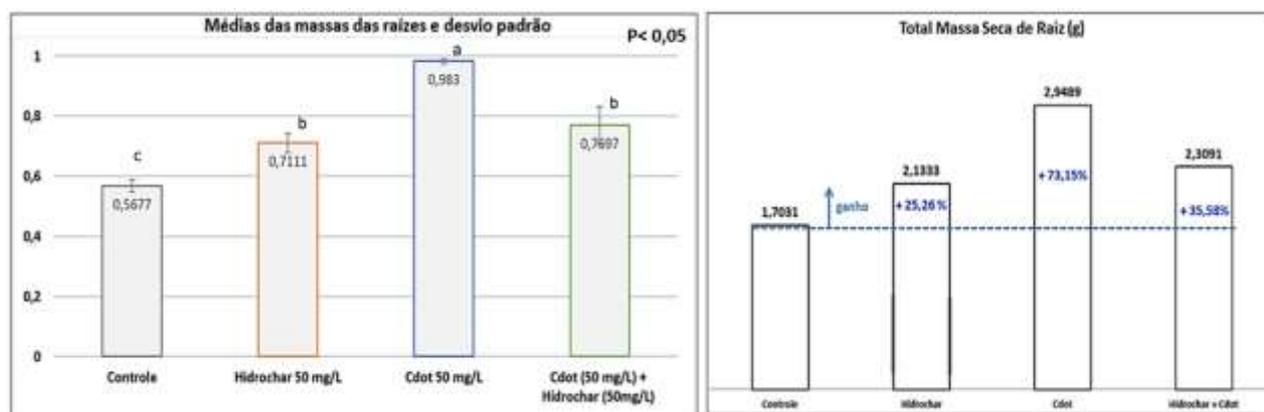


Figura 68. Gráfico das médias das massas e da massa total. Letras diferentes indicam diferenças analíticas segundo teste de Tukey.

A avaliação sobre o abortamento das sementes foi conduzido de outro modo, germinando diretamente na areia. A Figura 69 ilustra o andamento do experimento, em que se obteve como resultados 98% de germinação das sementes tratadas com o C-dot-N dosagem de 50 mg L^{-1} sendo que sobreviveram 49 das 50 sementes testadas e um valor abaixo de 50% para as sementes não tratadas totalizando 11 germinadas das 32 estudadas.

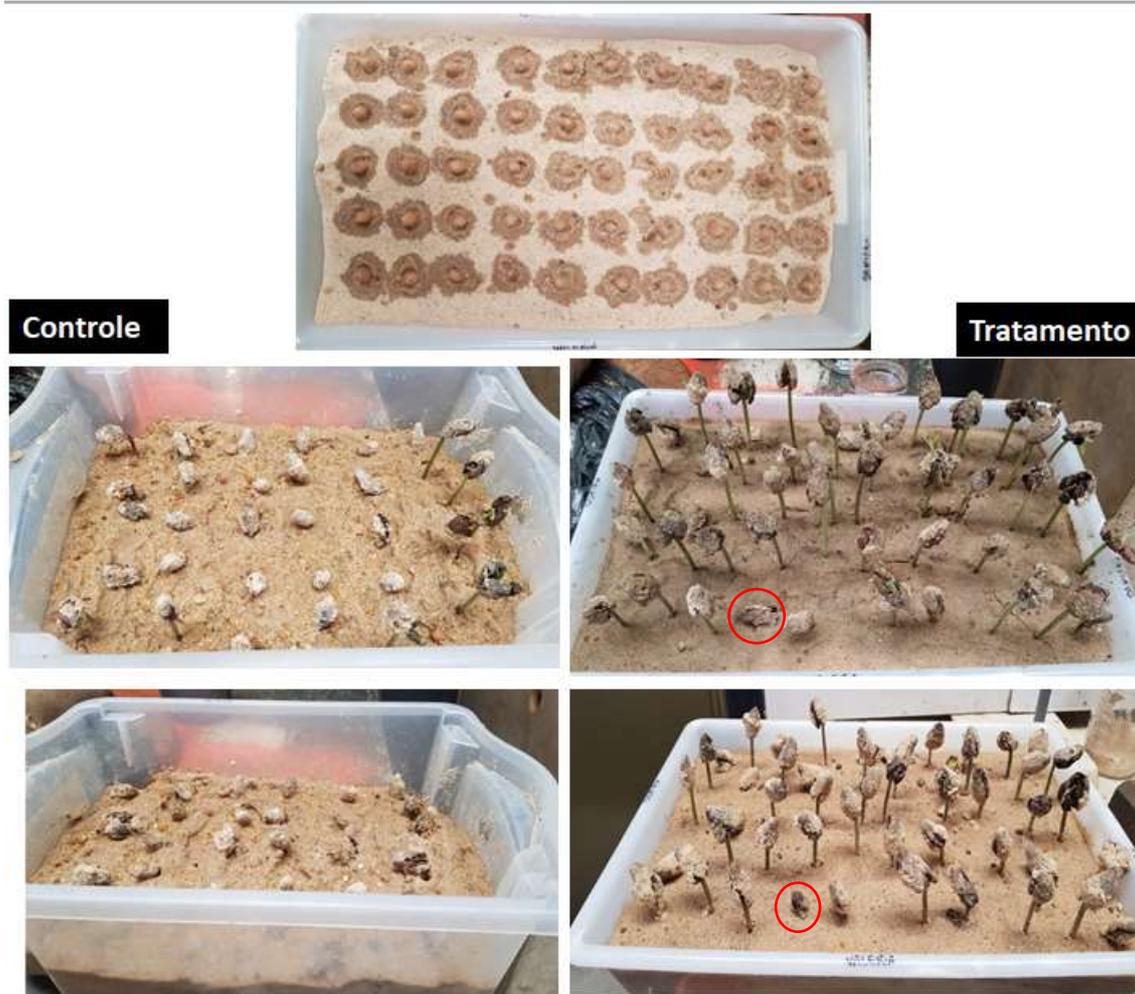


Figura 69. Etapas da germinação de sementes de Cacau, em destaque no círculo à única semente que não germinou quando submetido ao tratamento com o C-dot-N.

Em seguida, as plantúculas foram transplantadas para sacos com substrato adequado para o crescimento do porta-enxerto, onde continuaram a receber o tratamento quinzenalmente, aumentando para 10 mL de solução por plântula, além de receber água mais duas vezes por semana na mesma quantidade totalizando 30 mL de líquidos por muda por semana. Nas etapas iniciais, manteve-se a diferença no desenvolvimento, conforme mostra a Figura 70, mas com o passar do tempo às plantas visualmente igualaram-se no desenvolvimento, mas devido à pandemia de COVID-19, o experimento foi interrompido. A próxima análise teve por finalidade mensurar as raízes e espessura do caule. Essa padronização no crescimento pode ser atribuída principalmente ao substrato transplantado, rico em nutrientes, e ao fato de a quantidade da aplicação de solução de nanopartículas não ter sido suficiente para o arranque de crescimento das etapas iniciais pós transplântio. Esse estudo está sendo revalidado nos campos experimentais do grupo solicitante no interior da Bahia, principal estado brasileiro produtor do fruto.



Figura 70. Plântulas replantadas no substrato para receber os enxertos produção de mudas de cacau.

4.6.3 Cultivo de microalgas para produção de biomassa

O estudo com microalgas é interessante para a produção de biomassa que pode resultar em ração para nutrir diversos animais e também para extração de bioprodutos os quais podem ser utilizados para produção de biocombustíveis, biofertilizantes, suplementação humana, pigmentos naturais e cosméticos. Os testes foram realizados no crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* Embrapa|LBA#39 cultivada em microplacas de 96 poços. O interesse por esses microrganismos ressalta-se quando se avalia seu curto ciclo de produção, alta produtividade e a possibilidade de ser cultivada em água salgada não sobrecarregando as áreas produtivas de solo e o uso de água doce¹⁰¹.

O resultado obtido foi interessante para a cultura de algas e microalgas, que pode ser projetado para uma escala maior, realizada em aquários ou tanques, onde a propagação luminosa no meio de cultivo é crucial, ou seja, deve-se evitar que ocorra a turvação do meio impedindo que a luz se propague até o centro do tanque ou aquário, esse efeito pode ser amenizado utilizando a nanopartícula de C-dot-N que é excitada por radiação ultravioleta, a qual por ser mais energética tem a capacidade de penetrar uma quantidade de meio celular bastante denso, a cortina de algas formadas nas paredes ou na superfície, e através da sua absorção seguida da emissão fotônica pela nanopartícula possibilita a fotossíntese em regiões mais centrais, além de ser fonte de nutrientes.

Testou-se a nanopartícula, C-dots-N, na produção das algas da espécie *Chlorella sorokiniana* Embrapa|LBA#39 visando o aumento de biomassa¹⁰¹. Obteve-se como resultado mais promissor um incremento de 6% no crescimento da microalga, ou seja, em massa que por consequência aumento na biomassa produzida e dos bioprodutos que podem ser extraídos. As

medidas foram realizadas por absorção luminosa, que permitiu quantificar a quantidade de material produzido, e notou-se que ao aplicar uma dosagem muito baixa de 50 ng L⁻¹, foi a que apresentou o melhor resultado, o que norteia a aplicação para experimentos em escala maior¹⁰¹. O resultado mais promissor está representado na Figura 71.

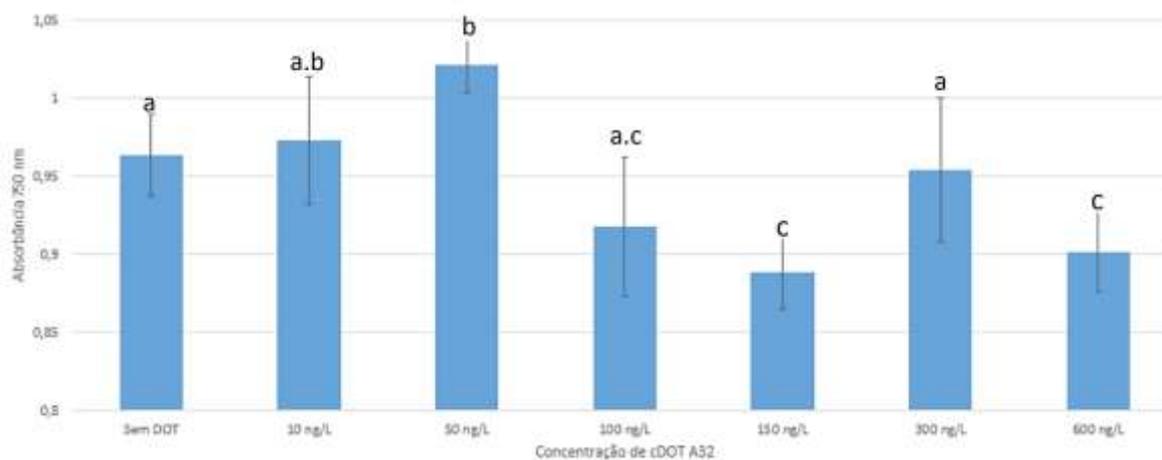


Figura 71. Crescimento da microalga *C. sorokiniana* Embrapa|LBA#39 no 9º dia de cultivo, na presença de Cdots em concentrações finais de 0, 10, 50, 100, 150, 300 e 600 ng/L. Letras iguais não diferem estatisticamente, enquanto letras diferentes diferem com nível de significância de 5% ($p < 0,05$)

4.6.4 Ensaios com hortifrutis realizados na Embrapa Hortaliças

O consumo de hortaliças na nutrição humana é elevado e apresenta um agravante, seu pequeno ciclo de prateleira. Unir a produtividade à qualidade das hortaliças pode aumentar esse ciclo. Assim, os testes realizados com hortifrutis verificaram que além de quantidade produzida a melhor dose resposta da partícula para uma produção mais resistente a estresses, o teor de sólidos e o rendimento de polpa dos frutos.

O trabalho com hortifrutis foi realizado primeiramente nos laboratórios para avaliar a melhor forma de se aplicar e a curva resposta por dosagem do C-dots-N na cultura. A planta apresentou melhores resultados aplicando via foliar ou radicular e utilizando uma concentração que contenha 50 mL da solução concentrada de C-dot-N por ha⁻¹, $\rho \approx 1,19$ g mL⁻¹ de nanopartícula, para atingir o ponto ótimo. Os testes priorizaram a cultura do tomate, pois além de ser utilizado na nutrição *in natura* é também bastante utilizado na produção de molhos. Os ensaios laboratoriais iniciaram verificando a melhor forma de aplicação da nanopartícula, que apresentou efeito mais pronunciado via foliar comparado com a aplicação radicular. Nesse ensaio foram montados os aquários que receberam as plantas em condições iguais de desenvolvimento e foram conduzidas por hidroponia. Parte delas foi tratada com a solução de nanopartícula adicionada diretamente na água dos tanques via radicular, outras receberam aspersão da solução por borrifamento via foliar, e o controle que não recebeu o tratamento. Para acompanhar melhor o desempenho do teste o ensaio foi

conduzido em sala controle totalmente climatizada e automatizada com iluminação artificial e livre de ataques externos.

A Figura 72 mostra a condução do teste nas etapas iniciais, onde foram realizadas duas aplicações. A Figura 72-A retrata a primeira aplicação do tratamento passado sete dias. A Figura 72-B relata a segunda aplicação que ocorreu vinte e um dias após a aplicação da primeira e passado os sete dias de sua aplicação, quando se encerrou o teste.



Figura 72. Ensaios preliminares para determinação do método de aplicação da nanopartícula (A) 1º Estágio e (B) 2º Estágio. [Fonte: Dr. J. Silva - Embrapa – DF.]

Verificou-se a maior eficiência da aplicação da solução de nanopartículas via foliar devido o desenvolvimento superior da parte aérea das plantas que receberam aplicação foliar, frente as que receberam via radicular e também frente ao controle o que possibilitou consolidar o método de aplicação para os demais experimentos, e até expandir para outras culturas, caso não seja possível um estudo individualizado. Essa análise qualitativa foi realizada visualmente e com a medição da área de copa das plantas verificando o maior desenvolvimento da parte aérea das plantas, as raízes se mantiveram no mesmo padrão de desenvolvimento em ambos os testes e superando ao controle. Diante disso, seguiu-se para os testes em escala maior, usando os campos experimentais abertos da Embrapa Hortaliças (Brasília-DF) que permitiram avaliar a atuação dos C-dots-N como nanofertilizantes e bioestimulantes em condições naturais de temperatura, umidade, iluminação e também com o cultivo diretamente no solo. Os ensaios anteriores foram conduzidos por hidroponia. Todos esses experimentos foram realizados sob a coordenação do Dr. Juscimar Silva, pesquisador efetivo da Embrapa.

Como conclusão desse estudo qualitativo, traçou-se um protocolo de desempenho agrônômico para a cultura do tomate quando utilizada a nanopartícula, que foi validada em campo aberto com ação direta das intempéries e pragas, como ocorre em grande parte das culturas hoje no Brasil¹⁰². Avaliou-se que o ideal para essa cultura seriam 03 aplicações durante o ciclo de vida do

tomateiro, baseado no número usual de aplicação de insumos nutricionais, a nanopartícula será aplicada em conjunto evitando uma nova reentrada na lavoura, devem-se intercalar as aplicações de 15 a 20 dias entre elas, com uma melhor dose resposta de 50 mL ha^{-1} de solução de C-dots-N, $\rho \approx 1,19 \text{ g mL}^{-1}$, assim foi possível definir um protocolo de desempenho agrônômico para o tomate, conforme ilustra a Figura 73.

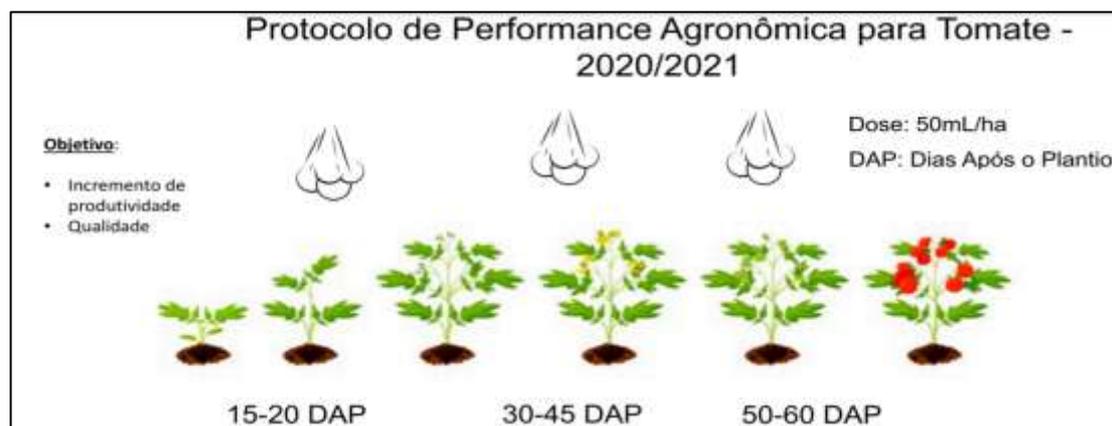


Figura 73. Protocolo de aplicação da nanopartícula em solução aquosa via foliar. [Fonte: KrillTech[®]]

Esse resultado vem ajudando a vencer outro paradigma que está relacionado à forma de aplicação de insumos para a nutrição vegetal. Muito ainda se discute sobre a efetiva nutrição foliar, alguns produtores mais céticos só realizam o incremento de nutrientes agrícolas via radicular, “no pé da planta”, mas os resultados demonstram que a aplicação da nanopartícula via foliar intensifica a absorção de nutrientes, que majoritariamente é realizado pelas raízes, ocorre uma ação conjunta. Como os C-dots-N estimulam a planta e auxiliam na melhora fisiológica, a ganho na arquitetura radicular permite intensificar essa captura de nutrientes¹⁰³, potencializando a nutrição e o crescimento. Isso não inviabiliza sua utilização via radicular, pois como citado, a versatilidade da nanopartícula permite ambas opções, apresentando melhores resultados via foliar.

Após a delimitação dos parâmetros de aplicação nos laboratórios, partiu-se para a próxima etapa que foram os ensaios em campo aberto com aplicação da nanopartícula para avaliar o ganho de produção e a atuação na redução do estresse do tomateiro Heinz 9553, a fim de validar a eficácia da partícula submetida a um experimento em nível de escala macro e com todas as condições naturais do processo de produção da hortaliça. Além da avaliação do ganho de produção e qualidade atuando como nanofertilizante, testou-se a eficiência dos C-dots-N no cultivo com bioestimulante ativando o metabolismo vegetal para suportar o estresse hídrico em campo aberto nas condições climáticas do cerrado. Foi realizada a aplicação via foliar, e verificou-se um desempenho satisfatório da cultura contra as adversidades.

A pesquisa foi conduzida na área experimental da Embrapa Hortaliças (Brasília-DF), supervisionada pelo Dr. Juscimar Silva. Os cultivos ocorreram em duas épocas, entre os anos de 2019 e 2020, no período de junho a novembro.

Um histograma resumo está ilustrado na Figura 74 e na Figura 75 constam os resultados no campo avaliando a aplicação do C-dots-N no tomateiro Heinz 9553 que foi positiva, pois ela produziu um efeito semelhante ao obtido com o tratamento comercial em todos os parâmetros avaliados e superou em todos os índices o controle. Por fim, a Figura 76 trouxe um relato fotográfico desses experimentos.

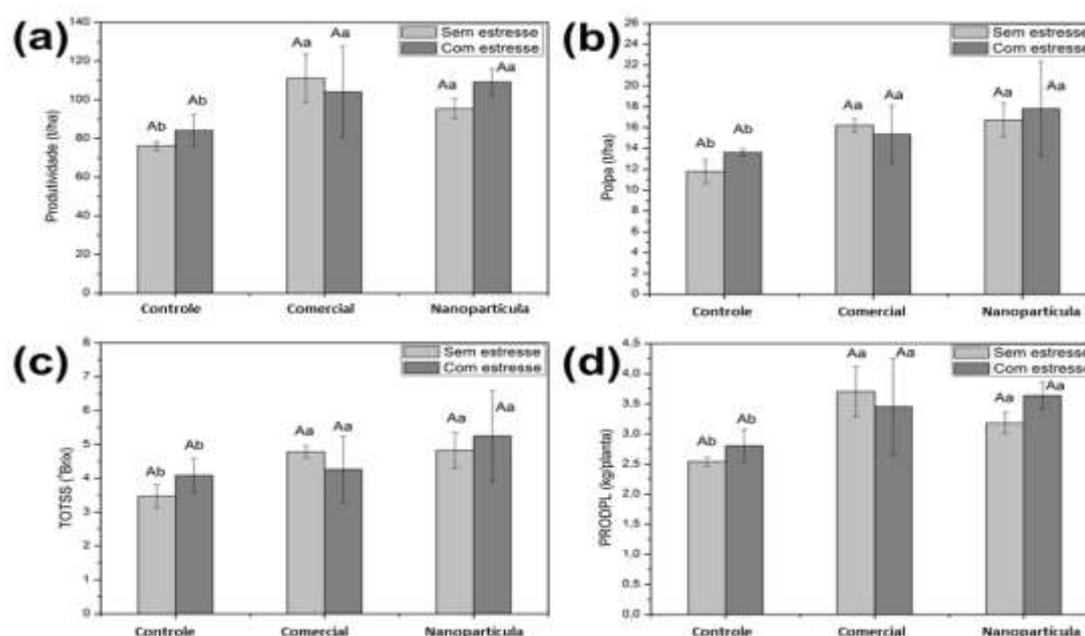


Figura 74. A) Gráficos de produtividade, B) Rendimento de polpa, C) Teor total de sólidos solúveis e D) Produção por planta do 1º cultivo. (Letras diferentes representam diferenças estatísticas nos tratamentos).

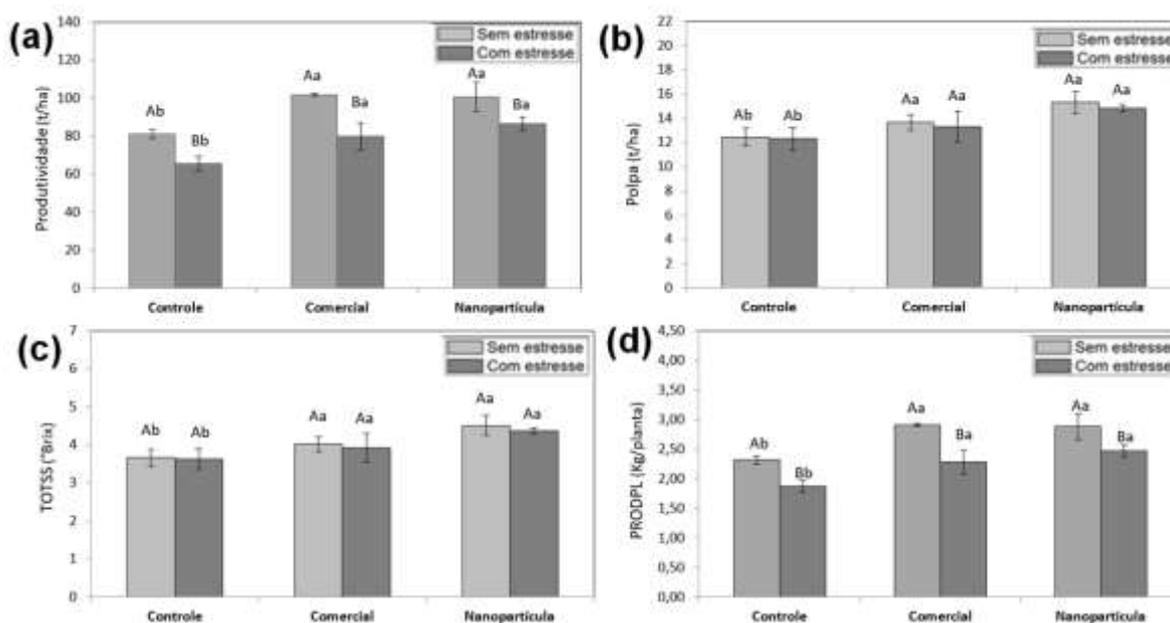


Figura 75. A) Gráficos de produtividade, B) Rendimento de polpa, C) Teor total de sólidos solúveis e D) Produção por planta do primeiro cultivo. (Letras diferentes representam diferenças estatísticas nos tratamentos).



Figura 76. Relatos fotográficos das duas safras conduzidas nos campos experimentais da Embrapa-Hortaliças-DF, Safra 2019 produção elevada devido condições climáticas adequadas, Safra 2020 produção sofreu uma redução devido ao período de estiagem prolongada [Fonte: Embrapa]

4.6.5 Eucalipto

Avaliou-se a aplicação da nanopartícula para produção de clones híbridos de árvores de eucalipto, que são da família das mirtáceas, uma árvore de grande porte que apresenta grande relevância na botânica de nosso país, por ser uma árvore comercial de ciclo curto e amplamente utilizado nas indústrias, desde o uso menos nobre como fonte calorífica sendo queimada para fornecer calor, até o mais refinado que seria o uso na área farmacológica com a retirada de seivas e de óleos essenciais para aplicação cosmética e fitopatológica, sem deixar de citar sua função social e educativa ao se transformar em papel e em livros que propagam o conhecimento e fundamentam a educação. Esses fatores aumentaram o interesse em aprimorar a geração de mudas para produção mais rápida e eficiente da biomatéria, e para tal fim, fez-se a aplicação do C-dots-N em consórcio com uma tecnologia de microtúneis para produção de mudas clonais dessa cultura.

O trabalho para a produção de clones de eucalipto foi realizado em parceria com o professor Dr. Anderson Sousa, membro do curso de Engenharia Florestal da Universidade de Brasília, com auxílio do aluno mestrando Jefferson Azevedo. A ideia central do estudo foi verificar a viabilidade do uso do C-dots-N na produção de clones híbridos de eucalipto (Clone I 144, Clone VM 01 e Clone 1528), que apresentam uma baixa taxa de sobrevivência nas primeiras etapas do processo de produção das mudas, relatado pelo professor, principalmente para o enraizamento que pode não ocorrer devido diversos fatores como baixa umidade, ataque de pragas, baixa fonte de nutrientes. Essa geração de raízes envolve um processo anatômico e fisiológico complexo resultado da diferenciação celular e o redirecionamento do desenvolvimento das células totipotentes, que são células que possuem a habilidade de se autorreplicar e se transformar em diversos tipos celulares.

Para o experimento também se avaliou a tecnologia dos microtúneis desenvolvida pelo grupo do Prof. Dr. Anderson associado à aplicação da nanopartícula. O consórcio de tecnologias buscou atingir o máximo de sobrevivência com geração de raízes e desenvolvimento da parte aérea

superior das estacas clonais de eucalipto, o processo de geração de mudas utilizou-se parte de folhas das plantas a serem clonadas.

A Figura 77 ilustra algumas das etapas. Na Figura 77-A destaca a etapa de plantio dos galhos clonais. Na Figura 77-B mostra a disposição das bandejas com os clones em disposição aleatória e que serão submetidos à ação dos microtúneis. Por fim, Figura 77-C apontando o desenvolvimento inferior e superior dos clones passado às duas etapas do experimento.



Figura 77. Experimento de obtenção de mudas clonais de eucalipto. (A) 1ª etapa da aplicação dos galhos clonais nos tubetes de germinação; (B) detalhando do sistema de túneis para garantir maior umidade do ambiente; (C) 2ª etapa sem a presença dos túneis visando o desenvolvimento aéreo (parte superior) dos clones e o prolongamento das raízes.

Após a retirada das mudas de dentro dos túneis passados 40 dias, avaliou-se o enraizamento em geral, o que garante a possibilidade de replantio das mudas. A Figura 78 ilustra o desenvolvimento radicular obtido com a aplicação da nanopartícula e sem aplicação.



Figura 78. Imagem das raízes dos clones I 144 passados 40 dias; à esquerda sem tratamento e à direita com tratamento da nanopartícula com 30 mg L^{-1} .

Para validar a eficiência da nanopartícula na melhoria da geração de mudas clonais de eucalipto, das três espécies estudadas, foram realizadas as seguintes análises: sobrevivência, enraizamento, diâmetro da parte aérea, peso de matéria seca parte aérea e das raízes. A Figura 79 apresenta os gráficos obtidos nesse experimento avaliando a sobrevivência nas duas etapas do experimento, o número de indivíduos não foi repostos, então passado 40 dias, os sobreviventes desse teste foram quantificados e considerados 100% para o teste seguinte.

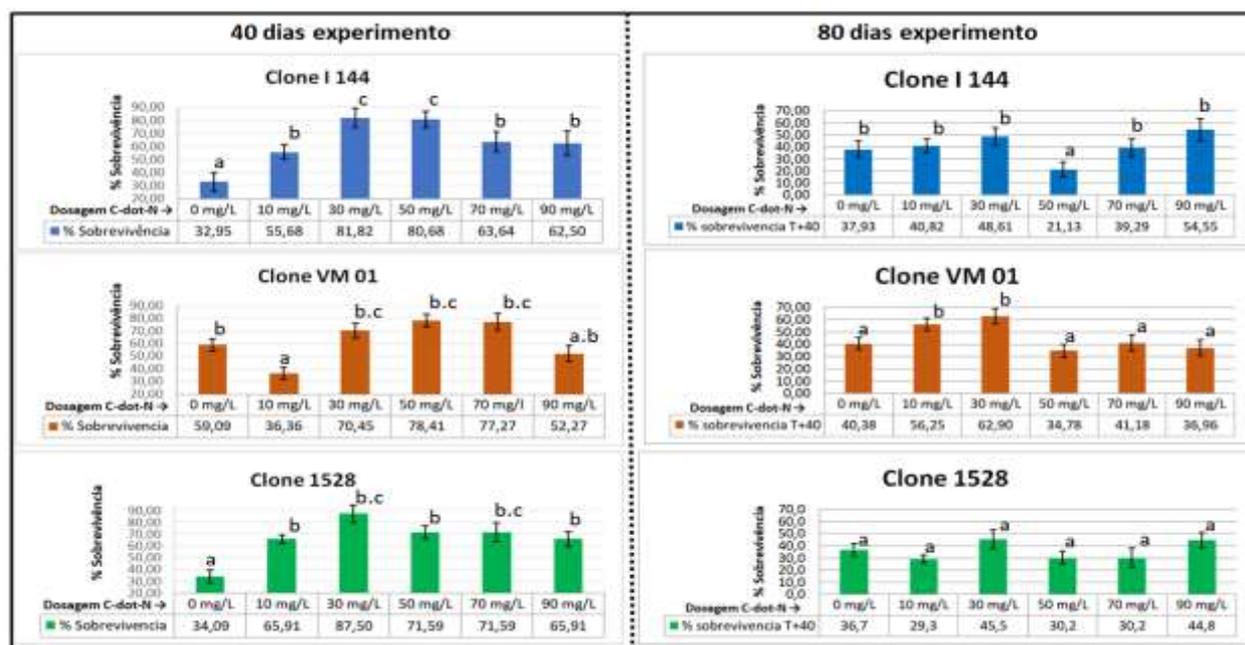


Figura 79. Tabulação do estudo para o eucalipto

Desses resultados de sobrevivência, na primeira etapa, avaliou-se a eficiência da nanopartícula em consórcio com os túneis que além de saturar a umidade do ambiente os protegem de vetores externos. Verificou-se o ganho em sobrevivência dos clones para as dosagens de 30 a 70 mg L⁻¹, verificou-se que a taxa de sobrevivência na faixa de 60% para as três espécies comparada ao controle que para os Clone I 144 e Clone 1528 ficou abaixo de 45%.

Quando avaliado a segunda etapa verificou-se relevância estatística no maior para o Clone VM 01 com a dosagem de 30 mg L⁻¹. A figura 80 mostra o efeito da dosagem que segue uma parábola com pico na região de 30 à 50 mg L⁻¹ da nanopartícula verificada pela maior quantidade de parte aérea. Os resultados dos testes demonstram que houve êxito na aplicação dos C-dots-N para a produção de clones de eucalipto, e viu-se promissor o consórcio com os microtúneis para uma exploração maior e comercial.



Figura 80. Relato fotográfico da parte superior dos clones passado os 80 dias de experimento, abaixo a tabela resumo da eficiência da nanopartícula em associação com os microtúneis.

4.6.6 Ensaio realizados em Fungos (Shimeji)

Os testes com C-dot-N e ele enriquecido com ferro na produção de fungos shimeji foram feitos em parceria com a Profa. Dra. Tatiana Gibertoni da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, com o auxílio do aluno de pos-doutorado, Dr. Vitor Xavier, nos quais se testaram a nanopartícula como biestimulante para acelerar o crescimento e intensificar o ganho em produção e também como carreador de macronutrientes para a nutrição e fortificação fúngica. Os resultados ainda são incipientes, mas já demonstram indícios de ganho de produtividade e redução do tempo de cultivo.

Foram preparados dois nanomateriais sendo um deles com a nanopartícula isolada e o outro com a nanopartícula acoplada com íons ferrosos, este último com o objetivo de aprimorar a composição nutricional dos fungos shimeji. A escolha pela suplementação com ferro se justificou em função de que para um grupo de pessoas adeptas ao veganismo, existe um déficit no teor de ferro em sua alimentação.

Os resultados mostram que os fungos suplementados produziram em maior quantidade e mais rápidos comparados ao controle. Conforme demonstra o gráfico da Figura 81-A, que avaliou o efeito da nanopartícula no aumento da produção, se mediu a quantidade de cogumelo fresco produzida para cada 50 g de substrato usado. Ambos os experimentos com as nanopartículas avaliando as médias apresentaram produção superior ao controle.

A Figura 81-B retrata o tempo de formação dos cultivos suplementos com as nanopartículas e o controle para a formação dos primórdios do corpo de frutificação dos cogumelos. Verificou-se que emergiram mais rápido os cogumelos tratados comparados ao controle. Por fim, na Figura 81-C ilustra a imagem dos cogumelos shimeji em formação do corpo de frutificação.

Não se realizou a análise quanto à alteração das propriedades nutricionais do cogumelo com a suplementação de nanopartículas de C-dot-N com Ferro para avaliar o seu perfil de nutrientes, que será realizada pelo método de absorção atômica, após digestão ácida da amostra e do controle, assim que se repetir o experimento com uma quantidade maior de indivíduos para reduzir também o desvio padrão nos experimento.

Uma conclusão preliminar desses dados obtidos e baseando-se na média, ignorando temporariamente o erro, os dois nanomateriais foram eficientes, apresentando como mais promissores a nanopartícula dopada com ferro em uma concentração de 50 mg L⁻¹ que está denominada CD-Fe 50, onde os primórdios formaram-se passados dois dias e a massa fresca de cogumelo por 50 g de substrato foi de 13,5 g e a nanopartícula pura na mesma concentração de 50 mg L⁻¹ que produziu 15,0 g de massa de cogumelo fresco por 50 g de substrato e apresentou formação dos primórdios em 5 dias.

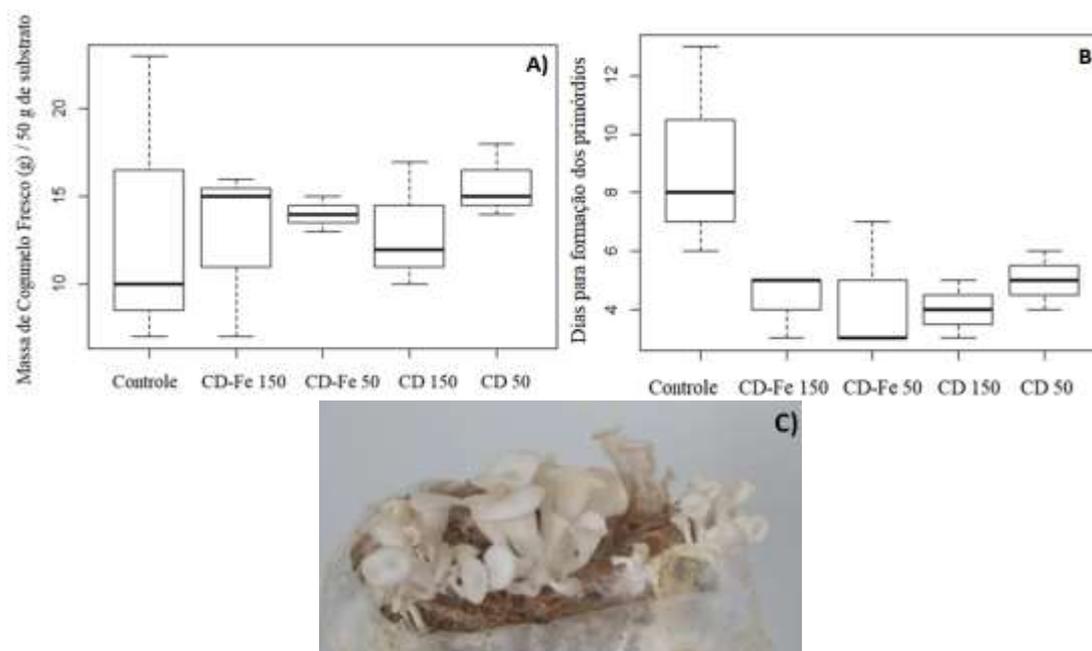


Figura 81. (A) Resultado de massa de cogumelo, (B) Dias para formação dos primórdios, (C) imagem do corpo de frutificação.

4.7 Experimentos agrícolas realizados em campo aberto (Validação)

Para a comprovação dos resultados agrônômicos obtidos nos laboratórios da Universidade de Brasília e nas casas de vegetação da Embrapa, a nanopartícula foi aplicada em cultivos conduzidos em situações convencionais, semelhante ao cultivo comercial para validar sua eficiência. Os testes foram realizados pelo Instituto Phytus (<https://iphytus.com>) que é credenciado junto ao Ministério da Agricultura podendo realizar ensaios de eficiência e viabilidade agrônômica de novos produtos fertilizantes, corretivos, inoculantes, biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas e emitir laudos para fins de registro, por meio da Portaria N° 229 de 17/06/2015, publicada no Diário Oficial da União (DOU) do dia 23 de junho de 2015. Por ser uma instituição credenciada, ela pode atestar um laudo de eficácia validando o produto desenvolvido nesta tese.

Os primeiros testes avaliaram a redução dos efeitos nocivos do fungicida comercial 1, praguicida usado para eliminar a ferrugem asiática em cultura de soja. Os ensaios investigaram o potencial da utilização das nanopartículas C-dots-N, que receberam o nome de Krill-A32[®], como biofertilizante em condições não controladas deixando livre a ação da natureza sem uso de irrigação artificial ou estruturas para proteção de insetos, ventos e outros vetores. Os ensaios foram realizados em soja, cultivada com manejo usual, em duas regiões distintas do nosso país com dois climas bem distintos e também com tipo de solo e vegetação naturais diferentes.

Avaliaram-se o potencial bioestimulante do C-dot-N para a redução de fitotoxicidade de dois fungicidas usados no controle da ferrugem asiática (*Phakopsora pachyrhizi*) e do Oídio

(*Microsphaera diffusa*), trabalhou-se com diferentes alvos biológicos devido às condições apresentadas. Outro ponto avaliado foi o aumento na eficiência do controle devido à associação dos defensivos com o nanomaterial e por fim a produção obtida quando aplicado na cultura da soja.

Escolheu-se a soja porque se estima que o Brasil seja hoje responsável por 30% da área plantada no mundo e 36% de toda a soja produzida, com uma produtividade média em torno de 3,4 t ha⁻¹, a maior entre os principais produtores mundiais¹⁰⁴. A cultura de soja sofre com alguns problemas fitossanitários que reduzem severamente sua produtividade, bem como a qualidade final do produto. A ferrugem-asiática e o oídio patógenos da soja são alguns desses entraves causando diversos danos na planta e reduzindo a produtividade dos grãos.

Experimento (1)

• Etapas do teste de validação realizados no Centro-oeste brasileiro

Esse processo foi realizado pelo Instituto Phytus localizado em Planaltina/DF e Formosa-Go cidade vizinhas. O ensaio foi iniciado tardiamente, com a primeira aplicação já na fase reprodutiva da soja na etapa R2, aproximadamente 60 dias após a emergência da plântula, e a outra aplicação 14 dias após na etapa R4. A Figura 89 ilustra as etapas do ciclo de vida da cultura de soja permitindo observar as etapas em que a soja recebeu a nanopartícula. As aplicações seguiram o protocolo estabelecido pelo Instituto Phytus e pela Empresa KrillTech uma das detentoras da tecnologia e responsável por comercializá-la, que orienta realizar de 2 a 4 aplicações para a cultura da soja, sendo pelo menos uma delas no vegetativo, com 50 mL ha⁻¹ em uma calda de 60 a 120 L, as demais aplicações no reprodutivo com intervalo mínimo de 14 dias entre aplicações que preferencialmente deve ser via foliar.

Nesse experimento, apesar de a aplicação ocorrer tardiamente, não contemplando uma aplicação no período vegetativo, primeiras etapas de vida da planta antes de surgirem às flores, foi possível executar o processo de validação agrônômica, seguindo os protocolos regulamentares que o Instituto Phytus utiliza. Estágios de desenvolvimento das plantas pode ser divididos como ilustra a Figura 82.

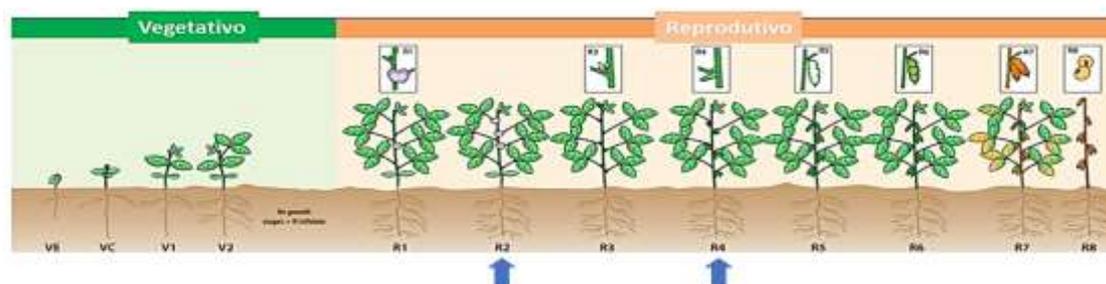


Figura 82. Estágios evolutivos da soja primeiro o vegetativo (V) seguido do reprodutivo (R) seguindo a escala BBHC, as setas indicam os períodos em que se aplicou a nanopartícula.

A Tabela 12 demonstra como foi realizada a validação. Aponta as dosagens aplicadas, o estagio em que foram aplicadas e o croqui como foi dividido as parcelas do solo para a distribuição estatística.

Tabela 12. Tratamentos aplicados na soja (HO Maracaí IPRO). Planaltina, DF/2020.

Tratamentos	Dose P. C. (L, Kg ha ⁻¹)	Estágio de Aplicação	Croqui			
1 Testemunha	-	-	1	3	2	4
2 Fung1+ Fung2	0,400 + 0,375	R2 >> 14 DAA1*	2	1	4	3
3 Fung1+Fung2+Krill A32	0,400 + 0,375 + 0,030	R2 >> 14 DAA1*	3	4	1	2
4 Fung1+Fung2+Krill A32	0,400 + 0,375 + 0,015	R2 >> 14 DAA1*	4	2	3	1

A Tabela 13 mostra as condições do tempo, umidade, velocidade do vento, nebulosidade, idade dos cultivares, horário de aplicação e o estágio de desenvolvimento fenológico das plantas.

Tabela 13. Condições meteorológicas das aplicações no experimento do Centro-oeste, DF/2020.

Data	Hora Inicial Hora Final	Estadio (BBCH)	Temp. (°C) Inicial	Temp. (°C) Final	U.R. (%)	Vel. Vento (km/h)	Nebulosidade (%)	Idade da cultura (DAE)
Época de 1ª Aplicação (R2)								
31/3/2020	10:35 10:42	67	25,0	25,0	74,0	3,8	25	52
Época de 2ª Aplicação (14 DAA1)								
14/4/2020	17:50 17:55	73	24,7	24,7	77,7	0,5	45	66

O estudo analisou a infestação da doença na planta de soja, avaliou a fitotoxicidade e a eficiência de controle da ferrugem asiática os parâmetros analisados serão apresentados na Figura 83.

A Figura 83-A avalia a fitotoxicidade, a qual não apresentou relevância estatística nessa etapa apesar de reduzir um pouco do impacto causado, e na Figura 83-B faz a avaliação da área abaixo da curva de progresso da doença (AACPD), que se inicia no terço inferior da planta, ambas utilizaram o mesmo percentual de 5% ($p < 0.05$), onde obtiveram-se resultados estatísticos positivos. A Figura 83-C mostra a análise da massa de mil grãos (MMG), que apresentou relevância estatística quando usado em associação de praguicidas com a nanopartícula. Por fim, na Figura 83-D avaliou-se a produtividade por área (ha), ou seja, a quantidade de sacas por hectare plantado, onde também se verificou o ganho na associação com relevância estatística.

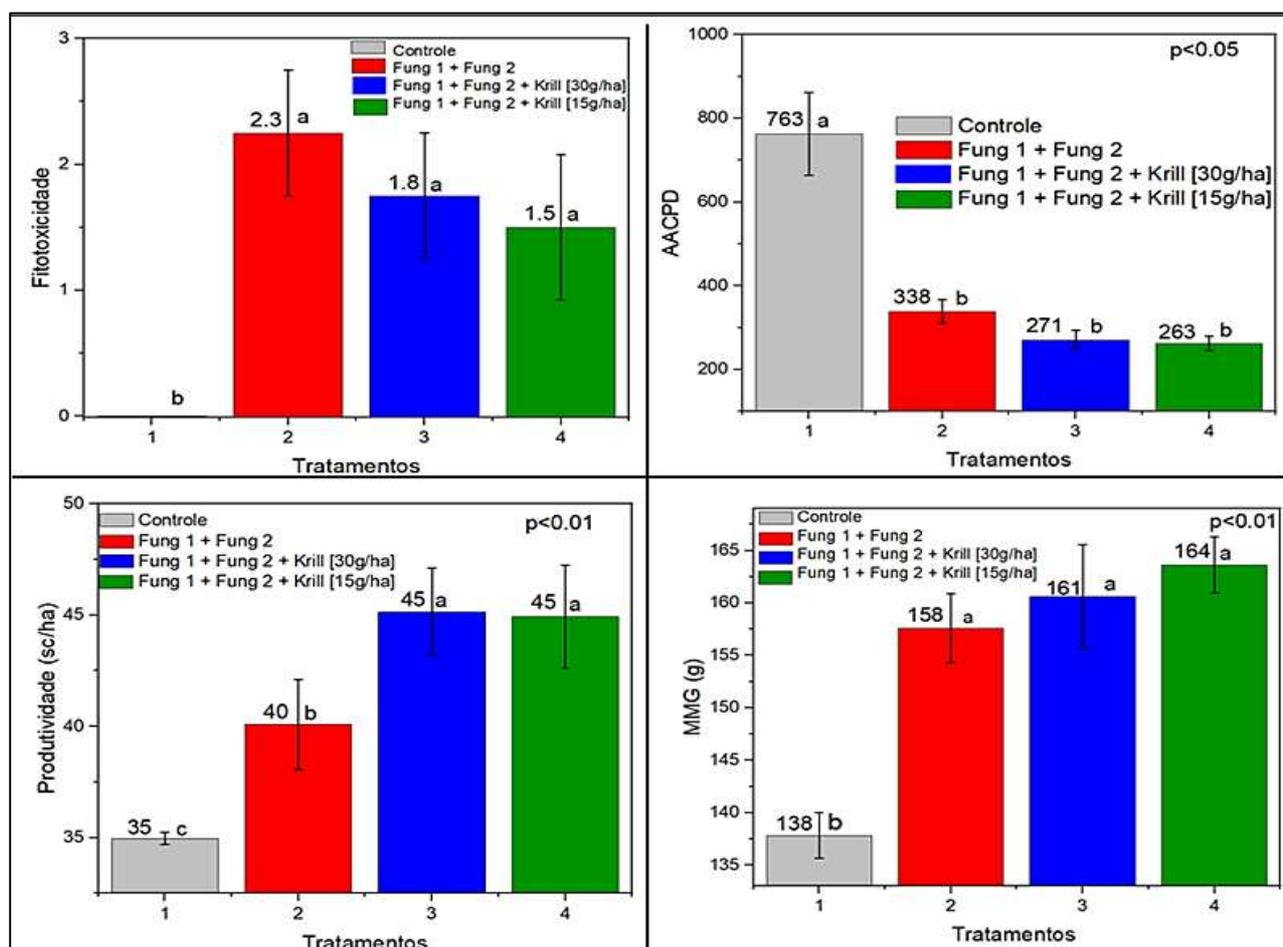


Figura 83. A) Fitotoxicidade; B) AACPD; C) MMG e D) Produtividade (Testes realizados seguindo critérios estatísticos de Skott Knott ($p \leq 5\%$)).

Ressalta-se que essa validação foi realizada em condições naturais, em campo aberto, sem proteção e aclimação. A nanopartícula Krill A32[®] aplicada em associação com o Fungicida 1 e fungicida 2 desempenhou um papel positivo, pois permitiu aumentar a eficiência no controle da ferrugem asiática reduzindo os agravos causados pelo patógeno, mesmo com a utilização de um cultivar mais suscetível ao ataque da praga e com as aplicações tardias. Os sintomas de fitotoxicidade foram sutis, dificultando avaliar o potencial do Krill-A32[®] nesse sentido, mesmo com precipitações abundantes durante o experimento e com um cultivar mais suscetível ao ataque. Houve tendência de redução nos sintomas, mas sem diferença estatística, porém, com visível diferença no aspecto físico das plantas que apresentaram menos amarelidão das folhas, conforme mostram as fotos registradas na Figura 84.

Em contrapartida, a avaliação da produtividade e a massa de mil grãos quando se associou a nanopartícula com dois fungicidas apresentou resultados estatísticos significativamente maiores de quando se aplicou somente os dois praguicidas, resultando em um ganho de produção que também é uma meta a ser alcançada, podendo afirmar o seu efeito bioestimulante.

Os sintomas observados da aplicação dos tratamentos foram sutis sem diferença estatisticamente significativa. No entanto, no tratamento com os defensivos associados ao Krill-A32[®], pode-se verificar a redução da magnitude de fitotoxidez na ordem de 34%. Os níveis de severidade que as plantas sofreram com a infestação e com os danos colaterais do tratamento foram perceptíveis. Todos os tratamentos reduziram significativamente a severidade em relação à testemunha não tratada, apresentando eficiência superior a 65,7% nas avaliações. Esses resultados foram ratificados pelos dados de AACPD, sem atingir, contudo, significância estatística.

Os tratamentos com aplicação de fungicidas produziram mais que a testemunha sem controle, possibilitando incremento variando de 14,6% a 28,5%. Os programas de controle com aplicação dos defensivos associados ao Krill-A32[®] foram estatisticamente superiores aos demais para o parâmetro de produtividade da soja. Finalizando esse estudo, verificou-se que uma dosagem de 15g/hectare da nanopartícula (C-dots-N) associada aos praguicidas usuais potencializou a produção retornando um ganho de 10 sacas por hectare quando comparada com o controle e 05 sacas por hectare quando comparado à aplicação somente dos defensivos. Isso confirma a eficiência do material produzido nessa tese como bioestimulante permitindo a cultura suportar melhor o ataque químico sofrido pela aplicação dos praguicidas.



Figura 84. Fotos do ensaio realizado avaliação da redução da fitotoxicidade e ganho de produção.

Experimento 2

- **Etapas de validação realizada no Sul brasileiro**

Para consolidar os efeitos benéficos de bioestimulante do C-dot-N ela foi testada em outro bioma com condições bem distintas do primeiro. O ensaio continuou sendo realizado pelo Instituto Phytus, desta vez em sua estação experimental situada na cidade Itaara/RS, com data de instalação em 10/02/2020 e conclusão em 23/04/2020. Nesse ensaio foi possível realizar as quatro aplicações,

conforme o protocolo de aplicação provosto pelos criadores do nanomaterial, pois o ensaio foi instalado mais previamente comparado com o primeiro. A Tabela 14 detalha o experimento realizado.

Tabela 14. Tratamentos aplicados na soja (BMX Tornado RR). Itaara, RS/2020.

Tratamentos	Dose P. C. (L, Kg/ha)	Estádio de Aplicação
1 Testemunha	-	
2 Fung 1 + Fung 2	0,40 + 0,375	Vn/R1 >> 14 DAA1 >> 14 DAA2 >> 14 DAA3
3 Fung 1+Krill-A32 [®] +Fung 2	0,40 + 0,03 + 0,375	Vn/R1 >> 14 DAA1 >> 14 DAA2 >> 14 DAA3
4 Fung 1+Krill-A32 [®] +Fung 2	0,40 + 0,015 + 0,375	Vn/R1 >> 14 DAA1 >> 14 DAA2 >> 14 DAA3

A Tabela 15 detalha as condições ambientais e o estágio da planta quando se aplicou a nanopartícula.

Tabela 15. Condições meteorológicas no momento das aplicações do experimento. Itaara, RS/2020.

Data	Hora Inicial	Estádio (BBCH)	Temp. (°C) Inicial	Temp. (°C) Final	U.R. (%)	Vel. Vento (km/h)	Nebulosidade (%)	Idade da cultura (DAE)
	Hora Final							
Época de Aplicação 1 (Vn/R1)								
10/02/2020	$\frac{11:12}{11:20}$	19	27	27	57	3	30	48
Época de Aplicação 2 (14 DAA1)								
24/02/2020	$\frac{10:00}{10:05}$	69	27,5	27,5	60,5	2,1	10	62
Época de Aplicação 3 (14 DAA2)								
09/03/2020	$\frac{15:20}{15:25}$	73	32,2	32,2	38,7	0,5	20	76
Época de Aplicação 4 (14 DAA3)								
23/03/2020	$\frac{09:15}{09:23}$	77	26,7	26,7	55,7	3	0	90

*Fonte: Dados obtidos através de termohigroanemômetro utilizado no momento das aplicações do experimento.

Durante o período de condução do experimento ocorreu uma estiagem severa, afetando negativamente o pleno desenvolvimento da cultura de soja e reduzindo o potencial produtivo da lavoura. Após a segunda aplicação o estresse hídrico se agravou, os fungicidas isolados e mesmo associados como a nanopartícula causaram sintomas de fitotoxicidade nas plantas de soja, mas esses sintomas não evoluíram.

A ocorrência do patógeno agravou-se com a escassez de chuva, e a redução hídrica contribuiu para a desfolha precoce das plantas de soja. Na área do experimento não houve a

ocorrência de ferrugem asiática, sendo possível avaliar apenas a incidência do patógeno Oídio, favorecido pelo clima seco. Os primeiros sintomas do patógeno foram detectados no momento da segunda aplicação, apenas nas testemunhas, ressaltando a eficiência dos fungicidas isolados e associado com a nanopartícula, ambos mantiveram a eficácia de controle superior a 80% sem distinção estatística. Entretanto, numericamente houve uma tendência de aumento da eficácia de controle da doença pela adição de Krill-A32 quando avaliado apenas o AACPD.

Por fim, a Figura 85 resume os resultados. A produtividade da soja foi afetada pela estiagem prolongada, mesmo assim verificou-se a influência positivamente, nos resultados de produção, quando aplicados os tratamentos fungicidas, com resultados ainda mais expressivos quando consorciados com a nanopartícula, obtendo ganhos produtivos que variaram de 20,4 a 45,8% em relação a testemunha. O maior incremento produtivo foi observado pela aplicação dos praguicidas com a nanopartícula em uma dosagem de 30 g ha⁻¹. Tal resultado permitiu observar que o Krill-A32[®] pode atuar na fisiologia da planta de forma a atenuar o dano causado pelo estresse hídrico severo que a cultura foi submetida. Efeito semelhante ao observado com a cultura do tomate no experimento realizada pela Embrapa Hortaliças no Distrito Federal, em que a cultura sofreu com a estiagem e mesmo assim sobressaiu na produção frente ao controle.

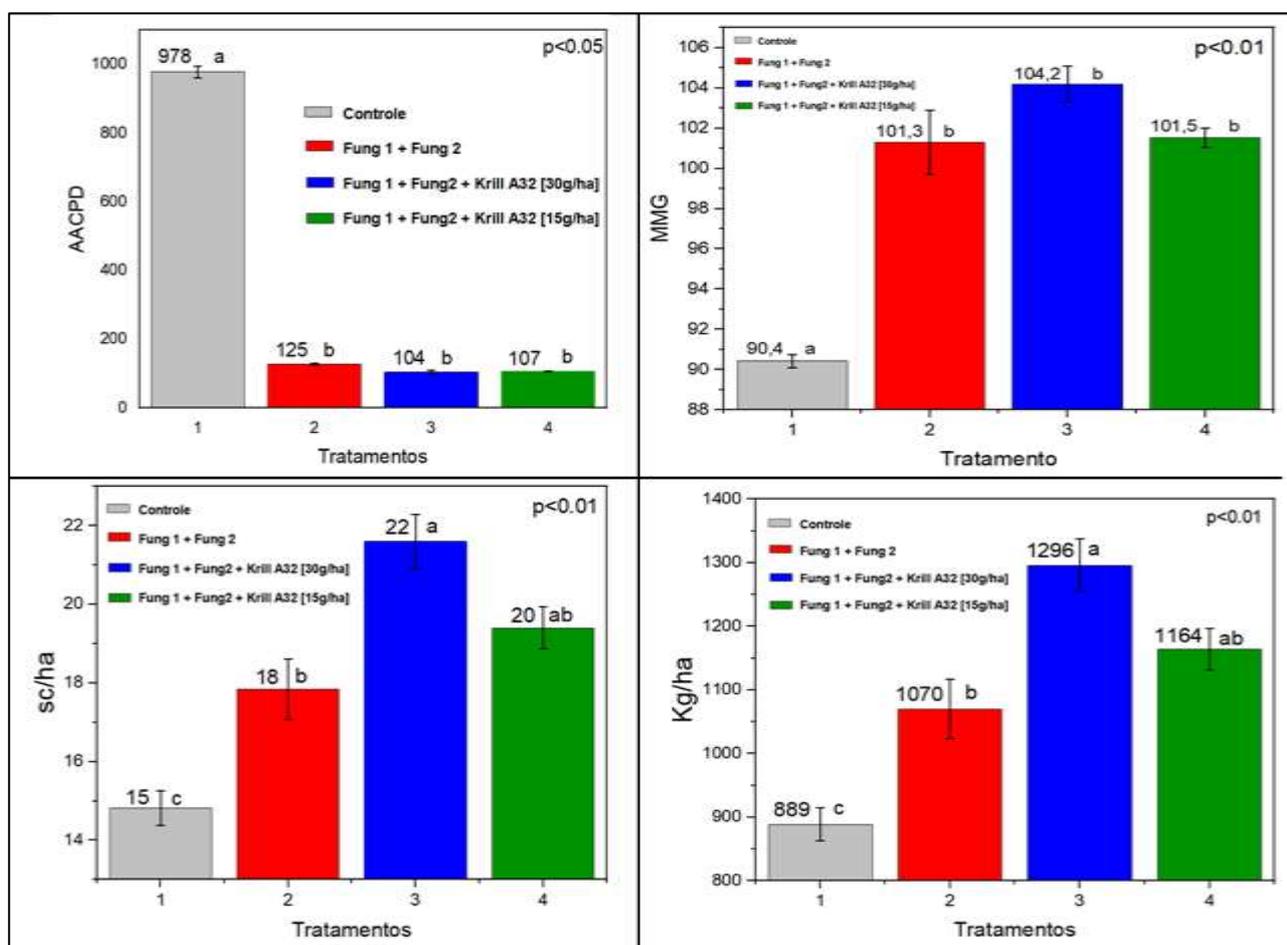


Figura 85. Resultados do experimento de validação agrônômica do Krill A32 realizada pelo Grupo Phytus no sul do país.

Diante dos bons resultados alcançados com a aplicação da nanopartícula aumentando o ganho em produção e estimulando a planta a suportar os estresses hídrico ou químico. A Embrapa juntamente com a Universidade de Brasília acionaram suas equipes de *marketing* e propaganda que resultou em uma reportagem no programa Globo Rural da Rede Globo, que foi ao ar no último domingo do ano de 2020.

A visibilidade trazida com essa reportagem juntamente com as ações de divulgação e publicidade realizadas pela Empresa KrillTech expandiram os testes nos campos comerciais de parceiros onde a nanopartícula também se mostrou eficiente. A Figura 86 mostra alguns desses resultados, no caso do tomate, é o terceiro ano consecutivo que se verifica ganhos de produção superiores a 26%. A KrillTech já comercializa o produto desde o segundo trimestre de 2021, atingindo em menos de 6 meses de funcionamento, mais de 30.000 hectares tratados, isto em um período de entressafra onde a comercialização de insumos agrícolas é reduzida.



Figura 86. Resultados e relato fotográfico de algumas culturas tratadas com a nanopartícula e sem aplicação, todas em campos agrícolas comerciais de produtores parceiro.

4.8 Ensaios de *Drug delivery* para controle fúngico

O grupo de pesquisa do qual este trabalho faz parte estudou essa vertente, construindo um sistema de proteção para ataques de pragas aos frutos, em específico para os frutos de cacau que são exportados e no transporte dentro de *containers* são acometidos por uma doença denominada “podridão negra” (*Lasiodyplodia Theobromae*), que pode se manifestar no fruto ou em toda a árvore, e, a depender da extensão, exige o corte e a queima de toda a árvore.

Para esse controle explorou-se o potencial de *drug delivery* do C-dot-N³⁶, permitindo vencer a barreira celular de fungos, que ao ser usado em combinação com elementos fúngicos acoplados em sua estrutura, permitiu o retardamento da perda do fruto.

A Figura 87 detalha imagens desse estudo preliminar realizado pelo grupo, evidenciando o efeito positivo da aplicação do C-dots-N acoplada a princípios naturais preventivos no controle de ataques de fungos, especialmente uma doença que vem prejudicando os produtores de cacau. A Figura 87-A está ilustrado, tanto na placa quanto no fruto, o fungo inoculado e desenvolvido sem o tratamento da nanopartícula funcionalizada. A Figura 87-B ilustra a placa e o fruto inoculados com o fungo desenvolvido e tratados com óleos essenciais de cravo, que inibem o desenvolvimento de fungos. Por fim, a Figura 87-C ilustra as imagens da placa e do fruto com o fungo inoculado e com o tratamento da nanopartícula de C-dots-N funcionalizado com o mesmo óleo essencial, um princípio fungicida natural, utilizando uma dosagem consideravelmente menor que o aplicado no ensaio da Figura 87-B, pois ao realizar a funcionalização utilizou-se apenas 10% do princípio ativo.

Verificou-se que a nanopartícula apresenta um resultado satisfatório e promissor para o pós-colheita, prolongando a integridade da produção de algumas espécies que são ameaçadas por ataques de patógenos. A entrega eficiente do princípio ativo realizado pelos C-dots-N, quando aspergidos sobre frutos, grãos, talos e outros, facilita a entrega dos princípios ativos naturais devido a alta permeabilidade celular, cessando o patógeno sem manifestar a doença e sem deixar resíduos tóxicos.

O ensaio da inoculação e do acompanhamento do desenvolvimento dos fungos foi conduzido pelo grupo de Estudos de Micologia do curso de Agronomia da UnB, tendo como coordenador desta atividade o Professor Dr. Danilo Pinho, que atua nas pesquisas de remediação desses parasitas nas culturas vegetais. Outros estudos semelhantes foram conduzidos para reduzir a infestação de folhas de café contra a ferrugem de café um dano que compromete bastante a planta e verificou-se que o C-dot-N complexado com alguns fungos, em dosagens reduzidas, encapsularam as hifas dos fungos impedindo a infestação pelo parasita.

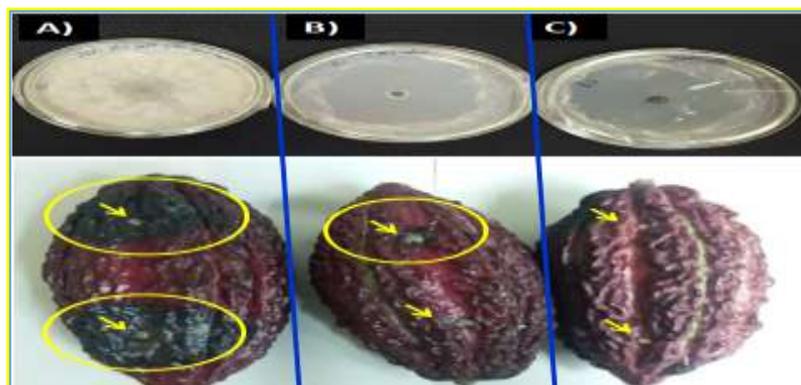


Figura 87. Frutos do cacauzeiro sofrendo ataques fúngicos. As setas indicam onde foram inoculados os espólios dos fungos. **A)** Controle sem tratamento; **B)** Tratamento convencional à base de cobre; **C)** Nanopartícula enriquecida com produtos naturais para o controle de pragas. [Fonte: KrillTech® e Grupo de Micologia-UnB]

4.9 Resultados do empreendedorismo

Os bons resultados físico-químicos da nanopartícula como composição constante, dimensões homogêneas e propriedades fotoluminescentes, além dos promissores resultados agrônomicos quando aplicada na nutrição e na potencialização do crescimento fundamentaram a criação da *start-up* Krilltech. Foi construída uma unidade fabril para a produção em escala industrial, permitindo entregar um produto eficiente para o ramo agroprodutor. O *scale-up* da produção e dos equipamentos de síntese só foi possível, pois seguiram-se os parâmetros e condições de contorno obtidos no protótipo, construído nos trabalhos desenvolvidos nesta tese, que serviram de suporte técnico para consolidação da fábrica.

As patentes depositadas foram outro ponto positivo da tecnologia. Por se tratar de um material desenvolvido com novo modelo de produção e alterações composicionais e superficiais, foi passível de proteção patentária (nacional e internacional) resultado da parceria entre a Universidade de Brasília, a Embrapa e a empresa KrillTech®, essas são as detentoras da tecnologia e por acordo de parceria firmado entre as instituições públicas e a empresa privada ficou delimitado direito de exclusividade na produção e comercialização do nanomaterial, e como contra-partida, a empresa irá retornar para os cofres públicos recursos oriundos dos *royalties*.

A KrillTech é uma *start-up agtech* 100% brasileira de capital fechado focada no desenvolvimento de nanomateriais para uma agricultura sustentável, proporcionando alta produtividade com baixo impacto ambiental. A empresa possui unidade fabril produtiva no polo industrial do município de Dias D'Avila-Ba, um escritório comercial em São Paulo-SP e em Brasília-DF um endereço virtual que em breve será alterado para um espaço físico voltado para pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. As tecnologias desenvolvidas no grupo buscam oferecer soluções disruptivas baseadas em nanotecnologia sempre pauta na química verde buscando aumentar a produtividade e a qualidade nutricional de cultivares em que forem aplicadas, sem

agredir o meio ambiente e os envolvidos no processo de aplicação, produção, transporte e armazenamento. A Figura 88 ilustra o cenário atual e as futuras instalações e projeção de produção para o Senai *Cimatec Park* que é um grande complexo tecnológico e industrial em uma área de 4 milhões de metros quadrados no centro industrial de Camaçari-Ba.



Figura 88. Capacidade de produção atual e futura.

A Figura 89 ilustra o site da empresa, uma plataforma para contato e comercialização dos produtos, e alguns dos resultados obtidos com a aplicação do nanoproduto, todos com validação de entidades de pesquisa e testados em condições convencionais de cultivo em campo aberto. Esses resultados são frutos de inúmeros experimentos realizados nas bancas dos laboratórios da Universidade de Brasília e aplicados pelos parceiros Embrapa, UFRJ, UFPE, agricultores possibilitando consolidar a eficácia do princípio ativo, que passou a fazer parte de uma formulação e já está sendo comercializada desde março de 2021.



Figura 89. Site da Empresa [<https://krilltech.com.br>] (Empreendedorismo).

O desenvolvimento da empresa passou por um período de incubação no Centro de Desenvolvimento Tecnológico pertencente à Universidade de Brasília (CDT-UnB) para ganhar maturidade empresarial. Após o pedido de depósito das patentes e ingresso na incubação o grupo de pesquisadores solicitou uma reunião com o Ministério de Ciência Tecnologia Inovação e Comunicação (MCTIC) para apresentar os resultados e mostrar a relevância do produto construído

nas instituições públicas (UnB e Embrapa) e escalonado pela empresa privada KrillTech demonstrando o impacto positivo que a aplicação dessa nanopartícula poderá ter no agronegócio e para a economia do país. Participação da reunião representantes da Embrapa, da Universidade de Brasília, do CDT-UnB, da KrillTech e por fim pelo MCTIC.

Os resultados exitórios da aplicação do Krill-A32® foram recebidos com entusiasmo pelo Ministério-(MCTIC), que ratificou o potencial do produto, vislumbrando a possibilidade de aplicá-lo amplamente na agricultura do país. A Figura 90 mostra um fluxograma da concepção do material até a apresentação final do produto pronto para a comercialização.



Figura 90. Fluxograma do processo e produto acabado.

A fábrica utilizou todo o *know-how* desenvolvido neste trabalho, que pode ser resumido no fluxograma apresentado na Figura 91.

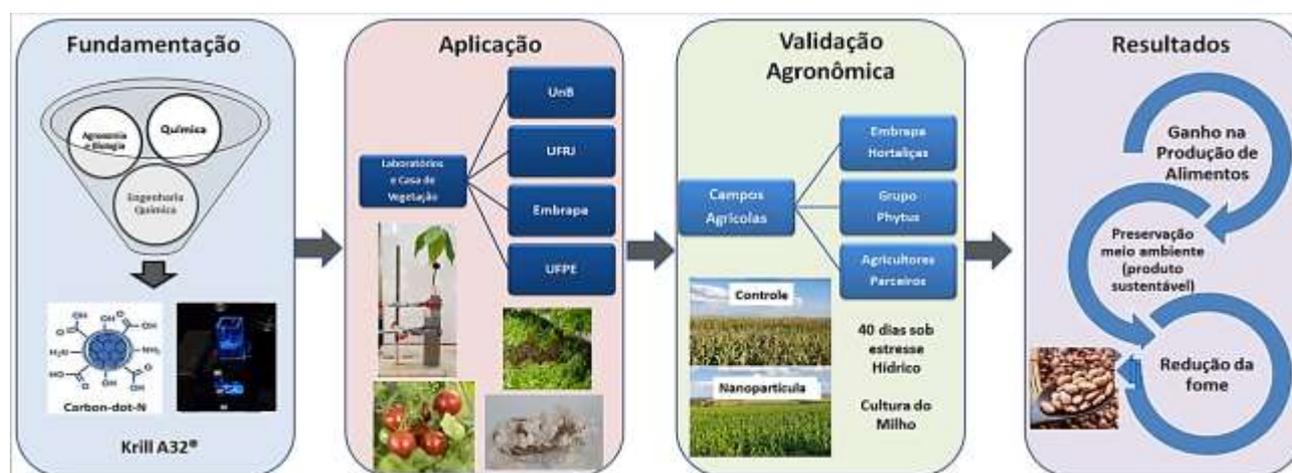


Figura 91. Fluxograma do processo de concepção do bioensumo, aplicação, validação e resultados.

A Figura 92 relata alguns dos resultados alcançado nos desafios internacionais que a KrillTech empresa produtora e um recorte da Revista Forbes onde traz a KrillTech como uma das 10 selecionadas pelo desafio KPMG que ao final foi a ganhadora e irá representar o Brasil em Portugal no desafio Mundial.

Ainda há muito que ser feito e desenvolvido, no sentido de aprimorar o produto e o processo produtivo, mas um grande passo já foi dado. Atualmente a empresa já oferece produtos altamente tecnológicos com potencial para auxiliar o agricultor, aumentando a produção de alimentos que poderão atender melhor a necessidade da população, e reduzir a fome, que ainda aflige tantas pessoas no mundo. A cadeia de produção do insumo até a produção dos alimentos fomenta o desenvolvimento do país gerando empregos e renda, além de parte dos lucros serem devolvidos às instituições públicas que contribuíram para o desenvolvimento do nanoproduto, forneceram principalmente o capital humano altamente qualificado.



Figura 92. Resultados dos desafios internacionais, onde a KrillTech foi a ganhadora.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho buscou, como fim último, mitigar os problemas relacionando à insegurança alimentar, por meio do aumento da produção de alimentos. Para tanto, foi desenvolvido um insumo agrícola à base de nanopartículas carbonáceas exclusivas, os C-dots-N, com função de nanofertilizantes, bioestimulante e potencializador de fotossíntese, sem gerar degradação ambiental.

As nanopartículas produzidas não envolveram alterações transgênicas, somente atuou na melhoria da nutrição e da fisiologia vegetal, o que permitiu vislumbrar a redução do uso excessivo de agroquímicos no campo. A possibilidade de os C-dots-N carrear os nutrientes em sua estrutura, entregando-os dentro do mecanismo celular vegetal, sem gasto de energia ATP pelas plantas, devido à alta permeabilidade e interação com proteínas de membrana da parede celular, e quando enriquecidos com micronutrientes e macronutrientes, realizam uma nutrição mais eficiente da planta é uma opção para essa redução, pois não se perderá insumos por lixiviação.

Além do benefício de contribuir para a não degradação ambiental com a possibilidade de redução de aplicação de produtos químicos durante o processo produtivo de alimentos produzindo até mais alimentos resultado da intensificação agrícola, ou seja, o material desenvolvido permitiu aumentar a produção utilizando a mesma área agricultável, sem necessidade de derrubadas de árvores e abertura de novos campos, e ainda auxiliou que as plantas suportassem períodos de estiagem devido ao aprimoramento de alguns processos autotróficos das plantas, reduzindo a perda de água por transpiração e aumentando a eficiência no consumo de água atuando na fisiologia vegetal fortalecendo para as intempéries.

A preocupação com a toxicidade da nanopartícula construída foi um balizador deste trabalho. Foram realizados vários ensaios para garantir que a nanopartícula não fosse nociva em concentrações definidas por ensaios de curva de dosagem resposta para as plantas aplicadas. Ainda assim, é indispensável manter todos os cuidados, principalmente o profissional responsável pela manipulação do produto concentrado para as diluições e a aplicação nas culturas, utilizando os equipamentos de proteção individual (EPIs) durante o trabalho, como luvas e máscara, garantindo que não haja danos na integridade física do aplicador.

A nanopartícula desenvolvida e sintetizada pelo protótipo criado foi idealizada para ser uma plataforma multifuncional podendo atuar como potencializador de fotossíntese, protegendo as culturas da incidência de alguns raios solares nocivos como parte dos raios ultravioleta que acabam degradando os tecidos vegetais. Isso é possível porque a nanopartícula absorve esses raios nocivos UV e os convertem para comprimentos de onda úteis, que sensibilizam células específicas e aumentam o processo de fotossíntese, realizando o fenômeno antena, que é a entrega fótons menos energéticos nos centros fotossintéticos. Com isso, traz um benefício duplo para as plantas proteção

da clorofila contra a fotodegradação solar e entrega de energia na intensidade correta para catalisar os processos fotossintéticos. Isso permite as plantas gerem seus nutrientes de forma mais eficaz.

A função nutricional de nanofertilizante dos C-dots-N ocorre ao serem absorvidos pelas plantas. Eles passam pelo mecanismo de fotohidrólise e de metabolização e os seus fragmentos são aproveitados no maquinário celular vegetal. Os C-dots-N entregam quantidades elevadas de carbono orgânico e nitrogênio que são utilizados para a sua construção celular fazem parte da composição estrutural vegetal e, caso os C-dots-N sejam funcionalizados, com o enriquecimento de elementos nutricionais ou outros suplementos voltados para a melhoria de desempenho e/ou proteção da cultura, esses compostos são complexados na superfície dos C-dots-N e esse conjunto absorvido pelas plantas, quando metabolizados, promovem uma entrega gradual dos elementos, agindo como um carreador, possibilitando uma nutrição mais efetiva que acarreta em dosagens menores de insumos.

Os C-dots-N também agem como bioestimulante auxiliando no aprimoramento arquitetônico da fisiologia vegetal, permitindo que as plantas produzam quantidades maiores de hormônios que resultam em melhorias fisiológicas, como aumento de raízes e resistência a estresses químicos oriundos de aplicação de defensivos ou a estresses hídricos causados por períodos de estiagens.

A qualidade do material sintetizado foi outro ponto-chave para o êxito em seu desempenho com relação à geração de alimentos. Os C-dots-N produzidos apresentaram composição química constante, estabilidade, propriedades fotoluminescentes específicas, distribuição homogênea de tamanho, repetibilidade e reprodutibilidade nas sínteses, sem gerar subprodutos tóxicos e sem uso de solventes orgânicos, muito disso, resultado do protótipo e dos ajustes realizados no processo. Tornando-os aptos a serem confeccionados pela indústria e aplicados no campo, sem gerar impactos significativos em nenhum dos meios.

Os benefícios comprovados pelo nanomaterial não seriam possíveis caso sua produção não atingisse quantidades satisfatórias para cobrir grandes áreas produtoras de alimentos, mesmo utilizando uma dosagem pequena por hectare plantado. Por isso, foi de suma importância a criação do protótipo que permitiu a produção de C-dots-N em grande escala gerando material suficiente para a aplicação nos testes em campo, além de fornecer uma série de parâmetros físico-químicos do material, e parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo que facilitaram a construção da unidade fabril em Dias D'ávila-BA, em comissionamento em 2020 e com produção em 2021.

O método de fabricação utilizado foi em microfluídico contínuo usando microrreatores PFR que foi o diferencial, identificado como um método robusto para a fabricação de nanopartículas, pois além de produzir material em condições adequadas, permite a automatização com análises on-

line e resposta rápida aos distúrbios. Apresentaram níveis de conversão elevados superiores a 70%, além de reduzir riscos ao ambiente, à saúde e à segurança, pois o processo não utiliza solventes orgânicos ou vasos de alta pressão que podem explodir, e apresenta tempos de reação mais curtos comparados processos de síntese em bateladas, consumindo menos energia, pois evitam repetidas rampas de aquecimento. O processo em fluxo traz grande praticidade, pois após atingido o equilíbrio do sistema, basta apenas alimentá-lo e recolher o produto gerado, porque esse processo não tem tantas etapas adicionais como os não contínuos.

Todas as características, possibilidades e vantagens no uso dos C-dots-N permitiram fazer uma analogia apresentada em um estudo, que traz o ser mitológico grego Janus, que possui dois rostos, um olhando para o passado e o outro para o futuro. É como se estivesse aprendendo com a natureza, como ela se recompõe e como ela pode ser aperfeiçoada, aplicando, por exemplo, os nanomateriais carbonáceos na agricultura. O rosto que olha para trás vê as queimadas, uma velha prática do passado, que possui alto poder destrutivo e ainda são muito utilizadas na agricultura, provocando até hoje muitos incêndios florestais. Entre as cinzas formadas pelas queimadas há presença de material orgânico que foi transformado pelo calor, condição favorável à formação de C-dots, e a sua presença no solo devastado atua auxiliando o desenvolvimento vegetal e o revigoramento dos solos por meio da ação dos C-dots formados. Analogamente à figura mitológica, que avalia o passado para melhorar o futuro, o passado mostra uma prática rudimentar e depredadora, mas que acaba gerando C-dots que são compostos benéficos para o ecossistema, e, olhando para o futuro, o que se vê é a possibilidade de usar C-dots produzidos de forma sustentável, sem degradação do meio ambiente. O novo olhar lançado para a agricultura moderna²⁴ vê nos nanomateriais uma esperança para produção agrícola mais sustentável, produtiva e rentável. Ainda que a combustão seja uma das formas de obtenção dos C-dots, é uma constatação aplicada de que não se devem propagar queimadas para obtê-los, mas sim, deve ser produzidos por rotas químicas verdes e sustentáveis, como é o caso do Krill A32[®], nome comercial do C-dot-N construído neste trabalho. A Figura 93 ilustra a analogia.



Figura 93. Enigma revelado pela percepção do ser mitológico Janus olhando para o passado e para o futuro vendo os efeitos benéficos das nanopartículas de carbono para a agricultura²⁴. [Fonte: google.com.br - Imagens adaptadas]

É importante destacar que a tecnologia apresentada superou a grande limitação relacionada à produção de nanomateriais, que é o escalonamento do processo. A migração de uma produção em nível de bancada de laboratório para um protótipo piloto que produziu quantidades elevadas, validou o processo e o produto e ainda permitiu projetar e construir a fábrica baseada nas premissas e condições de contorno em uma área de apenas 50 m², com produção para atender 100.000 hectares por mês. Possibilitou, assim, a comercialização dos nanomateriais com viabilidade econômica e segurança ambiental, que são consideradas as principais barreiras para o uso sustentável da nanotecnologia na agricultura.

O entendimento do mecanismo de ação da nanopartícula nas plantas também foi elucidado através de rotas bioquímicas, com atuação nas enzimas ATPase (adenosinatrifosfatases), responsável pela catalização do ATP (trifosfato) em ADP (difosfato), liberando um fosfato que é usado como energia para as culturas dado importante para o aprimoramento da sinergia do nanomaterial com os organismos vivos. Os C-dots-N produzidos induzem respostas similares aos de fitohormônios que interagem especificamente com proteínas de membrana plasmática vegetal ativando a H⁺ATPase. Essa conclusão foi possível por meio da análise de culturas que receberam tratamentos por rotas metabólicas que indicam a atuação das nanopartículas a nível molecular sendo similares às auxinas, guiberilinas e citocinina.

Os testes em campo aberto comprovaram a eficácia em condições naturais e também em climas e solos diversos permitindo ser certificado por instituição acreditadora com reconhecimento científico no setor agrícola. Os testes foram conduzidos no Centro-oeste e Sul do país, permitindo avaliar o produto em biomas variados (cerrado, pampa e Mata Atlântica).

Ainda existe um longo caminho a percorrer para amenizar a fome no mundo. Mas, sem dúvida, a nanotecnologia será uma grande aliada nessa jornada, e os C-dots-N desenvolvidos neste trabalho podem ser amplamente utilizados.

A busca pela redução da fome na começa a surtir alguns resultados, a empresa KrillTech que é a responsável pela manufatura do nanoinsumo já colheu bons resultados nesse sentido. Em uma ação social realizada com grupo de agricultores familiares em Palmeiras de Goiás-Go, a empresa doou nanofertilizantes e eles aplicaram nas culturas da cooperativa. A grande produção obtida possibilitou que o excedente fosse doado para 22 famílias, mitigando um pouco a fome. A Figura 94 mostra o registro dessa ação. Aplicações comerciais vêm obtendo resultados expressivos com a aplicação do produto, colhendo boas safras e abastecendo os mercados, permitindo maior facilidade de acesso aos alimentos.



Figura 94. Ação Social para redução da fome o grupo KrillTech doa insumos para algumas cooperativas para produção de alimentos para os necessitados.

As ações de cunho sócio-ambiental também estão no foco. Foram doados produtos para a recuperação de 5.000 hectares de áreas desmatadas da Floresta Amazônica no estado do Pará em parceria com o grupo Shell e coordenado pelo INPA (Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia). A Figura 95 ilustra essa parceria.



Figura 95. Ações Socio-ambientais com aplicação da nanopartícula para reflorestamento, arbolina nome comercial de um nanoinsumo baseado na tecnologia.

Para chegar ao nível de maturidade de conhecimento sobre o material produzido, a metodologia e os parâmetros de síntese e a interação sinérgica do nanomaterial com as plantas, contou-se com a participação de um grande grupo de pesquisadores, que tinham o objetivo comum de beneficiar a agricultura com a aplicação de nanoprodutos eficientes. Produziu-se um nanomaterial versátil, uma plataforma multifuncional, para a aplicação em diversos ramos do ciclo da produção de alimentos, atuando desde a germinação até o pós-colheita.

Por fim, apresenta-se na Figura 96 o quadro resumo de todo cronograma percorrido nesse trabalho de doutorado, onde foram percorridas todas as etapas desde o processo conceitual de entendimento da ciência básica envolvida na concepção do produto, nos desafios para construir um protótipo que pudesse produzido com quantidade, qualidade e em fluxo contínuo o C-dot-N, obtendo, assim, os dados para o escalonamento e *scale-up* para um parque fabril, a associação com entidades de pesquisa e diversos pesquisadores para entender os efeitos benéficos que esse produto tem a oferecer para a agricultura mundial e por fim buscar consultorias que avaliassem o impacto econômico que essa inovação traria para o país. O resultado dessa consultoria realizada pela Ordem dos Economistas do Brasil (OEB) e chancelada pelo Grupo Grant Thornton que traria um acréscimo de 2,5% no PIB do Brasil.



Figura 96 - Cronograma realizado no trabalho de doutorado [Adaptada Speziali et al ¹⁰⁵]

6 PERSPECTIVAS

É de suma importância seguir descobrindo sobre aplicações para os C-dots-N, realizando mais caracterizações e aplicações nos mais diversos ramos, a fim de trazer alternativas para alguns problemas da sociedade. Obteve-se o domínio sobre os métodos de manufatura para produção de nanomateriais em fluxo contínuo com proporções elevadas de produtos e ocorrendo a transição da fábrica da KrillTech para o parque industrial do Senai Cimatec, será possível produzir novos materiais para aumentar a produção de alimentos sem degradação ambiental com consciência sustentável. Espera-se com a tecnologia produzida nesta Tese possibilite aumentar a produção de alimentos para que possam chegar a mais pessoas, conforme ilustra a fluxograma da Figura 97.

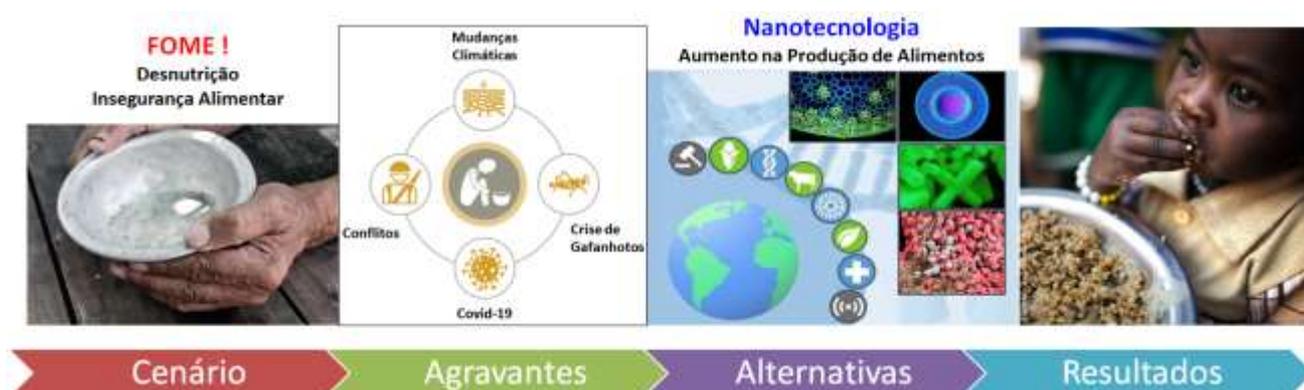


Figura 97. Desafio a ser alcançado com o uso da nanopartícula no cenário atual, anos 2020-2021. Adaptada imagens google.

O grupo de pesquisa tem sido impulsionado a apresentar alternativas para a produção de alimentos com enriquecimento nutricional sem o uso de modificação genética. A nanopartícula desenvolvida neste trabalho apresenta essa versatilidade sendo uma plataforma multifuncional podendo ser enriquecida com alguns dos nutrientes essenciais para os seres humanos, como por exemplo, o ferro (Fe), que pode ser fornecido para as plantas na etapa final do ciclo produtivo, onde grande parte dos nutrientes da planta são convertidos nos frutos e sementes. Assim, ao consumir esse alimento, eles forneceram além dos seus próprios nutrientes habituais, o complemento, como ocorre com a batata doce e o feijão-caupi fortalecidos, porém via transgenia e melhoramento genético¹⁰⁶.

Ensaio com cogumelos comestíveis para intensificar o teor de ferro no corpo de frutificação já estão em estágios intermediários, isso permitirá atender a demanda do público vegano, que sofre com a carência desse nutriente. Outra cultura também em estudo, com aplicação da mesma nanopartícula enriquecida com ferro é o trigo, que permitirá produzir pães e massas enriquecidos melhorando a nutrição humana.

O processo de desenvolvimento de biopesticidas verdes ainda está em fase intermediária. Porém, testes promissores estão sendo realizados com a ferrugem do café (*Hemileia vastatrix*) usando a nanopartícula em consórcio com sais inorgânicos e extratos vegetais para desenvolvimento de defensivos menos poluentes. A eficiência é pronunciada ao conter o desenvolvimento do patógeno, encapsulando-os e evitando o lançamento das hifas. Esse processo foi protegido por depósito patentário pertencente ao mesmo grupo público-privado.

Outros nanomateriais para aplicações em outros ramos, além do agroquímico, também estão em desenvolvimento, como o ramo dos compósitos voltados para materiais cimentícios. No entanto, os estudos necessitam de investimentos e condições para o trabalho. A comercialização do produto desenvolvido tem, aos poucos, possibilitado esses avanços.

7 REFERÊNCIAS

1. von Grember K et al. 2020 Global hunger index: One decade to zero hunger, linking health and sustainable food systems. *Welthungerhilfe Concern Worldw.* 2020:1–80. <https://www.globalhungerindex.org/pdf/en/2020.pdf>.
2. Spencer J. The Sustainable Development Goals. *Des Glob Challenges Goals.* 2021:12–25. doi:10.4324/9781003099680-3
3. von Grebmer K, Bernstein J, Mukerji R, et al. 2019 Global Hunger Index: The Challenge of Hunger and Climate Change. 2019.
4. Saath KC de O, Fachinello AL. Crescimento da Demanda Mundial de Alimentos e Restrições do Fator Terra no Brasil. *Rev Econ e Sociol Rural.* 2018;56(2):195–212. doi:10.1590/1234-56781806-94790560201
5. FAO, IFAD, UNICEF, WFP W. *Food Security and Nutrition in the World.*; 2020.
6. Hofmann T, Lowry GV, Ghoshal S, et al. Technology readiness and overcoming barriers to sustainably implement nanotechnology-enabled plant agriculture. *Nat Food.* 2020;1(7):416–425. doi:10.1038/s43016-020-0110-1
7. United Nations World Water Assessment Programme. Facts and figures; from the United Nations World Water Development Report 4: managing water under uncertainty and risk. *Unesco.* 2012:17. <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados>.
8. Hasegawa T, Havlík P, Frank S, Palazzo A, Valin H. Tackling food consumption inequality to fight hunger without pressuring the environment. *Nat Sustain.* 2019;2(9):826–833. doi:10.1038/s41893-019-0371-6
9. WWF. Pegada Ecológica - Nosso estilo de vida deixa marcas no planeta. 2013:32.
10. Hossain K, Abbas SZ, Ahmad A, et al. Nanotechnology: A Boost for the Urgently Needed Second Green Revolution in Indian Agriculture BT - Nanobiotechnology in Agriculture: An Approach Towards Sustainability. In: Hakeem KR, Pirzadah TB, orgs. Cham: Springer International Publishing; 2020:15–33. doi:10.1007/978-3-030-39978-8_2
11. Tirivayi N, Knowles M, Davis B. The interaction between social protection and agriculture: A review of evidence. *Glob Food Sec.* 2016;10:52–62. doi:10.1016/j.gfs.2016.08.004
12. Pingali PL. Green revolution: Impacts, limits, and the path ahead. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2012;109(31):12302–12308. doi:10.1073/pnas.0912953109
13. Martha Jr. GB. O Programa Labex-USA da Embrapa. *Rev Política Agrícola.* 2018;27(2):120–123.
14. Massruhá SMFS, Leite MA de A. Agro 4.0 – Rumo À Agricultura Digital. *JC na Esc Ciência, Tecnol e Soc Mobilizar o Conhecimento para Aliment o Bras.* 2017:28–35. <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1073150/1/PLAgro4.0JCnaEscola.pdf>.
15. Ammar AS. Nanotechnologies associated to floral resources in agri-food sector Nanotecnologías asociadas a recursos florales en el sector agroalimentario. 2018;67:146–159.
16. Fraceto LF, Grillo R, de Medeiros GA, Scognamiglio V, Rea G, Bartolucci C. Nanotechnology in agriculture: Which innovation potential does it have? *Front Environ Sci.* 2016;4(MAR). doi:10.3389/fenvs.2016.00020
17. Agrawal S, Rathore P. Nanotechnology Pros and Cons to Agriculture : A Review. *Int J Curr Microbiol Appl Sci.* 2014;3(3):43–55. doi:10.13140/2.1.1648.1926
18. Usman M, Farooq M, Wakeel A, et al. Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. *Sci Total Environ.* 2020;721:137778. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137778
19. Liu ML, Chen B Bin, Li CM, Huang CZ. Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. *Green Chem.* 2019;21(3):449–471. doi:10.1039/c8gc02736f
20. Approach A, Sustainability T. *Nanobiotechnology in Agriculture.*

21. Shang Y, Kamrul Hasan M, Ahammed GJ, Li M, Yin H, Zhou J. Applications of nanotechnology in plant growth and crop protection: A review. *Molecules*. 2019;24(14). doi:10.3390/molecules24142558
22. Dong Y, Wan L, Cai J, Fang Q, Chi Y, Chen G. Natural carbon-based dots from humic substances. *Sci Rep*. 2015;5:1–8. doi:10.1038/srep10037
23. Canellas LP, Olivares FL. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. *Chem Biol Technol Agric*. 2014;1(1):1–11. doi:10.1186/2196-5641-1-3
24. Kang Z, Lee ST. Carbon dots: Advances in nanocarbon applications. *Nanoscale*. 2019;11(41):19214–19224. doi:10.1039/c9nr05647e
25. Singh K, Copper C, Forms IO. How helpful is nanotechnology in agriculture ? 2012. doi:10.1088/2043-6262/3/3/033002
26. Raliya R, Saharan V, Dimkpa C, Biswas P. Nanofertilizer for Precision and Sustainable Agriculture: Current State and Future Perspectives. *J Agric Food Chem*. 2018;66(26):6487–6503. doi:10.1021/acs.jafc.7b02178
27. Agents S. A review on the classification , characterisation , synthesis of nanoparticles and their application A review on the classification , characterisation , synthesis of nanoparticles and their application. 2017:0–15. doi:10.1088/1757-899X/263/3/032019
28. Peters RJB, Bouwmeester H, Gottardo S, et al. Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food. *Trends Food Sci Technol*. 2016;54:155–164. doi:10.1016/j.tifs.2016.06.008
29. Ge Y, Schimel JP, Holdena PA. Identification of soil bacteria susceptible to TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Appl Environ Microbiol*. 2012;78(18):6749–6758. doi:10.1128/AEM.00941-12
30. Rodrigues, Marcelo Oliveira; Faria RG et al. Pedido nacional de Invenção , Modelo de Utilidade , Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT. 2020;(21):1–41.
31. Oliveira MAL, Vaz FAS, Ribeiro SP, Marques RE, Alves WA. Química Supramolecular e Nanotecnologia. 2014.
32. Xu X, Ray R, Gu Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *J Am Chem Soc*. 2004;126(40):12736–12737. doi:10.1021/ja040082h
33. Vishwakarma K, Upadhyay N, Kumar N, et al. *Potential Applications and Avenues of Nanotechnology in Sustainable Agriculture*. Vol 1. Elsevier; 2018. doi:10.1016/B978-0-12-811487-2.00021-9
34. Prasad R, Bhattacharyya A, Nguyen QD. Nanotechnology in Sustainable Agriculture: Recent Developments, Challenges, and Perspectives. *Front Microbiol*. 2017;8:1014. doi:10.3389/fmicb.2017.01014
35. Peralta-Videa J, Sreenivasan ST, Narayan M. Influence of carbon quantum dots on the biome. *Processes*. 2020;8(4):2–7. doi:10.3390/PR8040445
36. Gayen B, Palchoudhury S, Chowdhury J. Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience. *J Nanomater*. 2019;2019. doi:10.1155/2019/3451307
37. Choi Y, Choi Y, Kwon OH, Kim BS. Carbon Dots: Bottom-Up Syntheses, Properties, and Light-Harvesting Applications. *Chem - An Asian J*. 2018;13(6):586–598. doi:10.1002/asia.201701736
38. Lim SY, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem Soc Rev*. 2015;44(1):362–381. doi:10.1039/c4cs00269e
39. Yan F, Jiang Y, Sun X, Bai Z, Zhang Y, Zhou X. Surface modification and chemical functionalization of carbon dots : a review. 2018.
40. De Sousa Filho PC, Serra OA. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. *Quim Nova*. 2015;38(5):679–696. doi:10.5935/0100-4042.20150049
41. Leite LSF, Bilatto S, Paschoalin RT, et al. Eco-friendly gelatin films with rosin-grafted

- cellulose nanocrystals for antimicrobial packaging. *Int J Biol Macromol.* 2020;165:2974–2983. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.10.189
42. Georgakilas V, Perman JA, Tucek J, Zboril R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem Rev.* 2015;115(11):4744–4822. doi:10.1021/cr500304f
 43. Toma HE, da Silva DG, Condomitti U. *Nanotecnologia experimental.* Editora Blucher; 2016.
 44. So RC, Sanggo JE, Jin L, Diaz JMA, Guerrero RA, He J. Gram-Scale Synthesis and Kinetic Study of Bright Carbon Dots from Citric Acid and Citrus japonica via a Microwave-Assisted Method. 2017. doi:10.1021/acsomega.7b00551
 45. Zhu S, Song Y, Zhao X, Shao J, Zhang J, Yang B. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Res.* 2015;8(2):355–381. doi:10.1007/s12274-014-0644-3
 46. Russo C, Apicella B, Cijolo A. Blue and green luminescent carbon nanodots from controllable fuel-rich flame reactors. *Sci Rep.* 2019;9(1):1–8. doi:10.1038/s41598-019-50919-1
 47. Tian Z, Zhang X, Li D, et al. Full-Color Inorganic Carbon Dot Phosphors for White-Light-Emitting Diodes. *Adv Opt Mater.* 2017;5(19):1–9. doi:10.1002/adom.201700416
 48. Yan F, Sun Z, Zhang H, Sun X, Jiang Y, Bai Z. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. *Microchim Acta.* 2019;186(8). doi:10.1007/s00604-019-3688-y
 49. Of C, Friendly E, Dots Q, Way AS, Exemplify TO, Nanoscience E. *Quim. Nova.* 2020;43(6):813–822.
 50. Raliya R, Saharan V, Dimkpa C, Biswas P. Nanofertilizer for Precision and Sustainable Agriculture: Current State and Future Perspectives. *J Agric Food Chem.* 2018;66(26):6487–6503. doi:10.1021/acs.jafc.7b02178
 51. SANTOS LEG, MANDARINO JMG, SEIBEL NF. Perda da qualidade dos grãos de soja no Brasil em função dos altos teores de acidez e clorofila. In: *Tópicos em Ciências e Tecnologia de Alimentos: Resultados de Pesquisas Acadêmicas - Vol. 3. Vol 62 Tópicos.* ; 2017. doi:10.5151/9788580392722-02
 52. Xu X, Mao X, Zhuang J, et al. PVA-Coated Fluorescent Carbon Dot Nanocapsules as an Optical Amplifier for Enhanced Photosynthesis of Lettuce. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020;8(9):3938–3949. doi:10.1021/acssuschemeng.9b07706
 53. Iii U. UNIDADE III - Balanço hídrico das plantas. 2014:1–55. <http://www.fisiologiavegetal.ufc.br>.
 54. Hong J, Wang C, Wagner DC, Gardea-Torresdey JL, He F, Rico CM. Foliar application of nanoparticles: Mechanisms of absorption, transfer, and multiple impacts. *Environ Sci Nano.* 2021;8(5):1196–1210. doi:10.1039/d0en01129k
 55. Pohanka M. Quantum Dots in the Therapy: Current Trends and Perspectives. *Mini Rev Med Chem.* 2017;17(8):650–656. doi:10.2174/1389557517666170120153342
 56. Chen W, Lv G, Hu W, Li D, Chen S, Dai Z. Synthesis and applications of graphene quantum dots: A review. *Nanotechnol Rev.* 2018;7(2):157–185. doi:10.1515/ntrev-2017-0199
 57. De Yro PAN, Quaichon GMO, Cruz RAT, et al. Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots from biowaste for bio-imaging. *AIP Conf Proc.* 2019;2083(March):1–6. doi:10.1063/1.5094310
 58. Wang R, Lu KQ, Tang ZR, Xu YJ. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. *J Mater Chem A.* 2017;5(8):3717–3734. doi:10.1039/c6ta08660h
 59. Saggiomo V, Velders AH. Simple 3D Printed Scaffold-Removal Method for the Fabrication of Intricate Microfluidic Devices. *Adv Sci.* 2015;2(9):1–5. doi:10.1002/advs.201500125
 60. Yeh SI, Huang YC, Cheng CH, Cheng CM, Yang JT. Development of a millimetrically scaled biodiesel transesterification device that relies on droplet-based co-axial fluidics. *Sci*

- Rep.* 2016;6(101):1–7. doi:10.1038/srep29288
61. Billo RE, Oliver CR, Charoenwat R, et al. A cellular manufacturing process for a full-scale biodiesel microreactor. *J Manuf Syst.* 2015;37:409–416. doi:10.1016/j.jmsy.2014.07.004
 62. Isenmann AF. *Reatores e Reações Químicas em Escala Industrial.* 1ª Ed.; 2018.
 63. Çengel YA, Ghajar AJ. *Tranferência de Calor e Massa.* Amgh Editora; 2009.
 64. Roberts EJ, Karadaghi LR, Wang L, Malmstadt N, Brutchey RL. Continuous Flow Methods of Fabricating Catalytically Active Metal Nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019;11(31):27479–27502. doi:10.1021/acsami.9b07268
 65. Nivedita N, Ligrani P, Papautsky I. Dean Flow Dynamics in Low-Aspect Ratio Spiral Microchannels. *Sci Rep.* 2017;7(March):1–10. doi:10.1038/srep44072
 66. Rigatto SF. Perda de carga em escoamentos laminares de fluidos pseudoplásticos através de uma curva de 90°. *Lat Am J Energy Res.* 2016;2(2):1–7. doi:10.21712/lajer.2015.v2.n2.p1-7
 67. Kurt SK, Warnebold F, Nigam KDP, Kockmann N. Gas-liquid reaction and mass transfer in microstructured coiled flow inverter. *Chem Eng Sci.* 2017;169:164–178. doi:10.1016/j.ces.2017.01.017
 68. Fogler HS. *Essentials of Chemical Reaction Engineering: Essenti Chemica Reactio Engi.* Pearson Education; 2010.
 69. Katoh S, Horiuchi J, Yoshida F. *Related Titles Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Ullmann 's Reaction Fundamentals and Linear Algebra for the Chemical Ullmann 's Biotechnology and Interpolation and Regression Models for the Chemical Nonlinear Systems and Optimizat.;* 2015.
 70. As PF a G, Fep A, As P. TEFLON □ marca registrada Dupont.
 71. Liu M, Xu Y, Niu F, Gooding JJ, Liu J. Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. *Analyst.* 2016;141(9):2657–2664. doi:10.1039/c5an02231b
 72. Bian W, Wang X, Wang Y, et al. Boron and nitrogen co-doped carbon dots as a sensitive fluorescent probe for the detection of curcumin. *Luminescence.* 2018;33(1):174–180. doi:10.1002/bio.3390
 73. Carneiro Cruz AA, Freire RM, Froelich DB, et al. Fluorescence Based Platform to Discriminate Protein Using Carbon Quantum Dots. *ChemistrySelect.* 2019;4(19):5619–5627. doi:10.1002/slct.201901014
 74. Wang H, Zhang L, Guo X, et al. Comparative study of Cl,N-Cdots and N-Cdots and application for trinitrophenol and ClO⁻ sensor and cell-imaging. *Anal Chim Acta.* 2019;1091:76–87. doi:10.1016/j.aca.2019.09.019
 75. Mintz KJ, Bartoli M, Rovere M, et al. A deep investigation into the structure of carbon dots. *Carbon N Y.* 2021;173:433–447. doi:10.1016/j.carbon.2020.11.017
 76. Swapna MS, Beryl C, Reshma SS, et al. Ultraviolet Protection Action of Carbon Nanoparticles in Leaves. *Bionanoscience.* 2017;7(4):583–587. doi:10.1007/s12668-017-0454-7
 77. Wei Y, Xu L, He S, et al. Novel benzimidazole-based conjugated polyelectrolytes: synthesis, solution photophysics and fluorescent sensing of metal ions. *E-Polymers.* 2020;20(1):16–31. doi:10.1515/epoly-2020-0003
 78. Pramanik S, Chatterjee S, Kumar GS, Devi PS. Egg-shell derived carbon dots for base pair selective DNA binding and recognition. *Phys Chem Chem Phys.* 2018;20(31):20476–20488. doi:10.1039/c8cp02872a
 79. De La Torre Roche R, Servin A, Hawthorne J, et al. Terrestrial Trophic Transfer of Bulk and Nanoparticle La₂O₃ Does Not Depend on Particle Size. *Environ Sci Technol.* 2015;49(19):11866–11874. doi:10.1021/acs.est.5b02583
 80. Ogi T, Aishima K, Permatasari FA, Iskandar F, Tanabe E, Okuyama K. Kinetics of nitrogen-doped carbon dot formation: Via hydrothermal synthesis. *New J Chem.* 2016;40(6):5555–5561. doi:10.1039/c6nj00009f

81. Edition F. *Advance Fogler*. Vol 44.; 2011. doi:10.1088/1751-8113/44/8/085201
82. Aurineide M, Barbante G. Meristemas : fontes de juventude e plasticidade no desenvolvimento vegetal. *Hoehnea*. 2009;36(4):525–549.
83. Wang Y, Chang X, Jing N, Zhang Y. Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots as fluorescent probes for the sensitive and rapid detection of picric acid. *Anal Methods*. 2018;10(23):2775–2784. doi:10.1039/c8ay00441b
84. De Yro PAN, Quaichon GMO, Cruz RAT, et al. Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots from biowaste for bio-imaging. In: *AIP Conference Proceedings*. Vol 2083. American Institute of Physics Inc.; 2019. doi:10.1063/1.5094310
85. Kou E, Yao Y, Yang X, et al. Regulation Mechanisms of Carbon Dots in the Development of Lettuce and Tomato. *ACS Sustain Chem Eng*. 2021;9(2):944–953. doi:10.1021/acssuschemeng.0c08308
86. Bandi R, Devulapalli NP, Dadigala R, Gangapuram BR, Guttena V. Facile Conversion of Toxic Cigarette Butts to N,S-Codoped Carbon Dots and Their Application in Fluorescent Film, Security Ink, Bioimaging, Sensing and Logic Gate Operation. *ACS Omega*. 2018;3(10):13454–13466. doi:10.1021/acsomega.8b01743
87. Lima D, Sousa D, Oliveira D, et al. Artigo Modelagem de um Reator Químico do Tipo PFR não Isotérmico com Jaqueta como Instrumento Didático no Ensino de Engenharia Química : Um Estudo de Caso Modeling of a non-Isothermal PFR Type Chemical Reactor with Jacket as a Didactic Tool in Chemical En. 2019;11(1).
88. Paloncýová M, Langer M, Otyepka M. Structural Dynamics of Carbon Dots in Water and N, N -Dimethylformamide Probed by All-Atom Molecular Dynamics Simulations. *J Chem Theory Comput*. 2018;14(4):2076–2083. doi:10.1021/acs.jctc.7b01149
89. Margraf JT, Strauss V, Guldi DM, Clark T. The electronic structure of amorphous carbon nanodots. *J Phys Chem B*. 2015;119(24):7258–7265. doi:10.1021/jp510620j
90. Toma HE. *Nanotecnologia molecular: materiais e dispositivos*. Vol 6. Editora Blucher; 2016.
91. Wang Y, Hu A. Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *J Mater Chem C*. 2014;2(34):6921–6939. doi:10.1039/c4tc00988f
92. Schulz C, Dreier T, Fikri M, Wiggers H. Gas-phase synthesis of functional nanomaterials: Challenges to kinetics, diagnostics, and process development. *Proc Combust Inst*. 2019;37(1):83–108. doi:10.1016/j.proci.2018.06.231
93. Kiran S, Misra RDK. Mechanism of intracellular detection of glucose through nonenzymatic and boronic acid functionalized carbon dots. *J Biomed Mater Res - Part A*. 2015;103(9):2888–2897. doi:10.1002/jbm.a.35421
94. Ahuja R, Sidhu A, Bala A. Synthesis and evaluation of iron(ii) sulfide aqua nanoparticles (FeS-NPs) against *Fusarium verticillioides* causing sheath rot and seed discoloration of rice. *Eur J Plant Pathol*. 2019;155(1):163–171. doi:10.1007/s10658-019-01758-3
95. Nörtemann B. Biodegradation of EDTA. *Appl Microbiol Biotechnol*. 1999;51(6):751–759. doi:10.1007/s002530051458
96. Bing W, Sun H, Yan Z, Ren J, Qu X. Programmed Bacteria Death Induced by Carbon Dots with Different Surface Charge. *Small*. 2016;12(34):4713–4718. doi:10.1002/smll.201600294
97. Nery ALP, Fernandez C. Fluorescência e Estrutura Atômica: Experimentos Simples para Abordar o Tema. *Química Nov na Esc*. 2004;19(October).
98. Wu ZL, Gao MX, Wang TT, Wan XY, Zheng LL, Huang CZ. A general quantitative pH sensor developed with dicyandiamide N-doped high quantum yield graphene quantum dots. *Nanoscale*. 2014;6(7):3868–3874. doi:10.1039/C3NR06353D
99. Limberger SN, Rodrigues MO, Calsing CG, Gambetta R. carbon dots visando sua aplicação no cultivo de microalgas. 2020.
100. Vezza ME, Llanes A, Travaglia C, Agostini E, Talano MA. Arsenic stress effects on root water absorption in soybean plants: Physiological and morphological aspects. *Plant Physiol Biochem*. 2018;123(July 2017):8–17. doi:10.1016/j.plaphy.2017.11.020

101. Flavia D, Turati M, Limberger SN, Garcia LC. carbono fluorescentes (Krill A32) no crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* Embrapa | LBA # 39. 2008:1–6.
102. Vegetables E. Nanotechnological biostimulant improves vegetable development The study. 2021:25–28.
103. Kluge RA, Tezotto-Uliana J V., Da Silva PPM. Physiological and environmental aspects of photosynthesis. *Rev Virtual Quim.* 2015;7(1):56–73. doi:10.5935/1984-6835.20150004
104. Ruas J, Salvador M, Amazonas L. Acompanhamento da Safra Brasileira. *Cia Nac Abast.* 2020;7(6):1–89.
105. Vasconcellos EP, De Souza PMTG, Franco MR, et al. Technology scale up: Process development from the laboratory to pilot scale connected to market (Part 1). *Quim Nova.* 2021;44(3):377–384. doi:10.21577/0100-4042.20170665
106. Gilberto A, Fagundes A, Aline R, Thomas DJ, Santos M, Severo J. Enriquecimento nutricional de espécies vegetais. :95–106.

8 ANEXOS

Algumas das notícias vinculadas nas mídias referente ao produto desenvolvido e que fez parte do caminho de aprendizado obtido nesta Tese serão mostradas abaixo. O conjunto da obra deve ser atribuído a todos os que dedicaram parte do seu conhecimento e tempo para o resultado final satisfatório, aplicado na agricultura podendo gerar mais alimento para o mundo. Tudo foi possível através da união de grandes entidades públicas que firmaram acordos público-privados, para o desenvolvimento de uma tecnologia de ponta totalmente nacional e que ainda gerará recursos e renda para todos os envolvidos, além de desenvolver o país. As Figuras do anexo de A1 à A12, deste anexo, mostram um pouco das notícias em ordem cronológicas que foram divulgadas.

UnBCIÊNCIA

Últimas | Ciências Exatas | Ciências da Vida | Humanidades | Artes e Letras

UnB faz biofertilizante 'do futuro'

Produto desenvolvido no Instituto de Química promete ser revolucionário. Puro, atóxico, não bioacumulável e luminescente, é capaz de enriquecer e aumentar produção de alimentos

QUÍMICA | Marcela D'Alessandro | 23/07/2019



Foto: André Gomes/Secom UnB



Biofertilizante (vidro à esquerda) desenvolvido no Instituto de Química é puro, atóxico e luminescente, e permite fácil adaptação às necessidades de cada cultura

Produtividade alta, nada de resíduos e consumo mínimo de água e energia. Essas são algumas características da nanopartícula desenvolvida por estudantes de doutorado e professores do Instituto de Química (IQ) da UnB, que promete ser uma revolução no mundo dos biofertilizantes.

Figura A1. Reportagem apresentada no site da UNB ciência.

[Fonte: <https://www.unbciencia.unb.br/exatas/36-quimica/618-unb-faz-biofertilizante-do-futuro>]



Figura A2. Reportagem apresentada no site da UnB Notícias.

[Fonte: <http://noticias.unb.br/117-pesquisa/4628-desenvolvido-na-unb-unicornio-brasileiro-tem-potencial-para-revolucionar-agronegocio>]



Figura 100A3. Reportagem apresentada no site New Ag international e reeditada pela site do IQ UnB.

[Fonte: <http://www.iq.unb.br/2-publicacoes/162-biofertilizante-desenvolvido-no-iq-unb-pelo-professor-marcelo-oliveira-rodrigues-e-destaque-na-revista-inglesa-new-ag-international>]

NOTÍCIAS Especial ▾ | Categorias



MADE IN BRAZIL
Biofertilizante nanotecnológico revoluciona nutrição

Arbolina possui em sua formulação propriedades estimulantes e hormonais

Por **AGROLINK** - Leonardo Gottems
 Publicado em 20/11/2021 às 09:11h

[Facebook](#) [Twitter](#) [LinkedIn](#) [WhatsApp](#) [Email](#)

Imagem: Divulgação

Um fertilizante e estimulante biológico que utiliza como matéria-prima carbono, nitrogênio e hidrogênio foi o resultado de uma parceria entre UNB (Universidade de Brasília) e a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Através da nanotecnologia, a Arbolina (previamente conhecida como Krill A32), possui características químicas que permitem uma absorção mais eficiente pelas folhas e, dentro da planta, ativa rotas metabólicas essenciais.

“Os principais benefícios são: aumento da fotossíntese devido maior aproveitamento da luz; ativação mais eficiente de enzimas que fornecem energia para planta, maior desenvolvimento de raízes, maior aproveitamento de água e nutrientes”, explica Juscimar Silva, pesquisador da Embrapa da área de Solos e Nutrição de Plantas, em reportagem da revista europeia Vida Rural.

Figura A4. Reportagem apresentada no site Agrolink.

[Fonte: https://www.agrolink.com.br/noticias/biofertilizante-nanotecnologico-revoluciona-nutricao_445076.html]

VIDA RURAL PRODUÇÃO ▾ | AGROINDÚSTRIA ▾

Biotecnologia CONFERÊNCIAS ENOVITIS | A

Startup cria biofertilizante nanotecnológico

Por Leonardo Gottems · 20 Janeiro, 2021 [Facebook](#) [Twitter](#)



Um fertilizante e estimulante biológico que utiliza como matéria-prima carbono, nitrogênio e hidrogênio foi o resultado de uma parceria entre UNB (Universidade de Brasília) e a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Através da nanotecnologia, a Arbolina

Figura A5. Reportagem apresentada no site Vida Rural.

[Fonte: <https://www.vidarural.pt/agroindustria/startup-cria-biofertilizante-nanotecnologico/>]

gov.br Ministério da Educação

Órgãos do Governo · Acesso à Informação · Legislação · Acessibilidade · Entrar

CAPES

Buscar no Site

Assuntos · Notícias · Nanotecnologia brasileira: mais produtividade da agricultura

BOLSISTA EM DESTAQUE

Nanotecnologia brasileira: mais produtividade da agricultura

Bolsista da CAPES desenvolve biofertilizante, biodegradável e não tóxico que potencializa as propriedades naturais de hortaliças e aumenta o valor nutricional dos alimentos.

Publicado em 20/01/2021 13h55 · Atualizado em 25/01/2021 14h56 · Compartilhar

Marcelo Oliveira Rodrigues é químico, com graduação e mestrado pela Universidade Federal de Sergipe (UFS) e doutor em Química Inorgânica, pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Com bolsa da CAPES, cursou parte do seu pós-doutorado na Universidade de Nottingham, na Inglaterra e desde 2011 é professor no curso de graduação de Química, da Universidade de Brasília (UnB). Em 2012 iniciou diversos projetos de pesquisa envolvendo nanopartículas de carbono, destacando o eixo da inovação como um dos pilares de sua atuação.

Fale sobre sua pesquisa

Minha pesquisa é direcionada ao estudo de nanopartículas de carbono, com foco no setor de agricultura, principalmente para a área de bioestimulantes, carreadores de nutrientes e carreadores de moléculas para tratar patologias de plantas, como fungos e bactérias. Os meus projetos possuem um forte apelo para a inovação usando nanotecnologias a favor da agricultura. Tal tecnologia teve como inspiração a natureza e a vontade de potencializar propriedades naturais e genéticas de plantas. O resultado foi a criação da arbolina, biofertilizante nanotecnológico atóxico, não bioacumulável e luminescente, capaz de enriquecer

Figura 103A6. Reportagem Capes. [Fonte: <https://www.gov.br/capes/pt-br/assuntos/noticias/nanotecnologia-brasileira-mais-productividade-da-agricultura>]

AO VIVO · AO VIVO ACOMPANHE A PROGRAMAÇÃO DO TERRAVIVA

terraviva
Cultivando o melhor do Brasil

Página inicial · Ao vivo · Programação · Programas · Vídeos · Notícias · Leilões · Cotações · O Canal · Apresentadores · Colunistas

Bioestimulante: substância aumenta resistência à seca

terra viva · 19/01/2021 · 20:11

Pesquisadores da UNB, Universidade de Brasília, desenvolveram um bioestimulante que deixa as plantações mais resistentes à seca e também mais produtivas. Sobre este assunto, o jornalista Marcio Fernandes conversou com o engenheiro químico e doutorando da UNB, Rogério Faria. Confira!

JTV · BIOESTIMULANTE SUBSTÂNCIA AUMENTA RESISTÊNCIA À SECA · 5:26

Figura A7. Reportagem Terra Viva.

[Fonte: <https://tvterraviva.band.uol.com.br/noticia/1000001001827/bioestimulante-substancia-aumenta-resistencia-a-seca.html>]

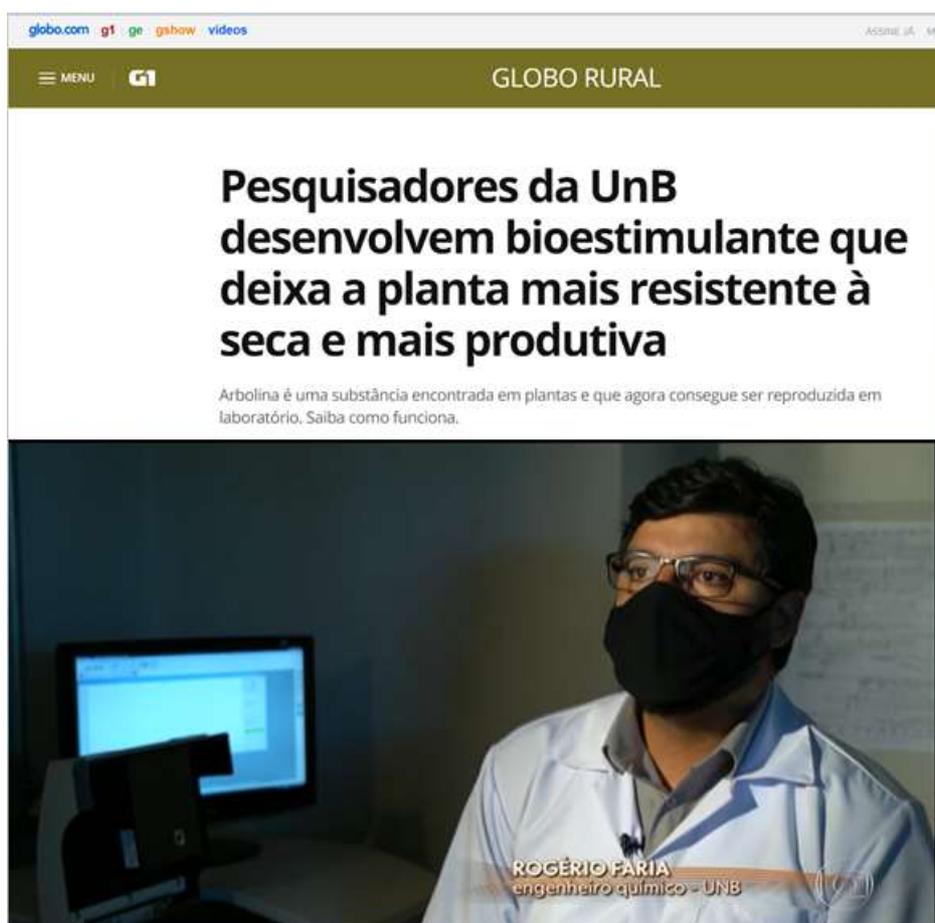


Figura A8. Reportagem apresentada na emissora Globo, no programa Globo Rural.

[Fonte: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/globo-rural/noticia/2020/12/27/pesquisadores-da-unb-desenvolvem-bioestimulante-que-deixa-a-planta-mais-resistente-a-seca-e-mais-produtiva.ghtml>]



Figura A9. Recorte imagem da apresentada na reportagem do Globo Rural que foi reproduzida pela mesma emissora em sua propaganda Agro é Tech.

INOVAÇÃO

UnB, Embrapa e Krilltech assinam acordo de propriedade intelectual

Parceria consolida cooperação entre as duas instituições públicas e fortalece modelo de negócios em que há transferência de tecnologia para o setor produtivo

Da Ascom, Gabinete da Reitora, com informações da Assessoria de Imprensa da Embrapa | 28/01/2021



Acordo entre UnB, Embrapa e Krilltech prevê divisão dos *royalties* dos produtos comercializados pela *startup* entre as instituições públicas. Imagem: Reprodução/UnBTV

A Universidade de Brasília, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e a *startup* Krilltech assinaram, nesta quarta-feira (27), acordo de propriedade intelectual e divisão de titularidade da arbolina. O princípio ativo, desenvolvido desde 2018 pela UnB e a Embrapa, já deu origem a nanoprodutos de ação bioestimulante e biofertilizante que melhoram o desempenho das lavouras sem gerar resíduos tóxicos. Pelo acordo firmado, a *startup* terá o direito de comercialização dos produtos e os *royalties* serão divididos entre as duas instituições públicas, detentoras da patente.

Figura A10. Solenidade do acordo de proteção intelectual e divisão de titularidade.

[Fonte:<http://noticias.unb.br/117-pesquisa/4732-unb-embrapa-e-krilltech-assinam-acordo-de-propriedade-intelectual>]

'Estimulante' de plantas une Embrapa e UnB

Insumos

Rafael Walendorff
De Brasília

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e a Universidade de Brasília (UnB) vão assinar hoje um acordo que permitirá à startup Krilltech comercializar o princípio ativo arbolina, um insumo de base biológica desenvolvido com nanotecnologia. As duas instituições públicas trabalharam no projeto desde 2018.

O produto funciona como um estimulante natural das plantas. Ele melhora o acesso a nutrientes do solo, regula os efeitos de falta de chuvas, acelera a fotossíntese e "ativa" elementos minerais importantes como zinco, ferro, cobre e selênio. Em algumas culturas, o aumento de produtividade chega a mais de 30%.

"É como se tivesse sol emitindo luz o dia inteiro", afirma Jusimar Silva, doutor em Solos e Nutrição de Plantas e pesquisador da Embrapa. Outra vantagem, explica, é que, por ser biodegradável, o insumo não deixa resíduos no meio ambiente.

Embrapa, UnB e Krilltech são detentoras da patente, mas a comercialização será exclusiva da agtech — que, segundo análise da Ordem dos Economistas do Brasil



Celso Moretti, presidente da Embrapa: "O produto pode mudar o jogo"

(OEB), tem potencial para se transformar em um unicórnio, como são chamadas as empresas iniciantes de base tecnológica avaliadas em pelo menos US\$ 1 bilhão. A Krilltech já vale R\$ 1,3 bilhão, de acordo com a entidade.

"O produto tem um grande potencial de mercado e pode vir a mudar o jogo", disse Celso Moretti, presidente da Embrapa, ao Valor. "Já passou da hora de o agro brasileiro começar a ter não só um, mas vários unicórnios".

Fabricada na forma líquida e concentrada, a arbolina pode ser

misturada na calda de outros fertilizantes ou defensivos, o que evita reentradas na lavoura e reduz os custos de aplicação. A OEB calcula que o uso em larga escala da arbolina pode elevar em 10% o PIB agrícola do país, ou o equivalente a cerca de R\$ 150 bilhões.

Os testes de campo ocorreram em mais de 4 mil hectares de lavouras em Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais e Bahia, além do campus da Embrapa Hortaliças, em Brasília. Nessa etapa, os ganhos de produtividade foram de 21% na soja, 26% no tomate e 33%

no feijão. Também houve resultados positivos em plantações de trigo, morango, milho e algodão.

"Pegamos a matéria-prima de baixo valor agregado e transformamos em algo potente, um bioestimulante que atua como um fármaco nas plantas", diz Marcelo Rodrigues, professor de Engenharia Química da UnB e um dos sócios da Krilltech. Segundo Rodrigues, o insumo aumenta a fotossíntese em 50%. "A planta se autorregula", acrescentou. "Na indústria de nutrição vegetal, ninguém está olhando isso".

A Krilltech é composta por pesquisadores e alunos da UnB que investiram recursos próprios para dar escala ao produto. A empresa pretende oferecer ao mercado 10% de seu capital para levantar recursos. Até dezembro, a startup prevê inaugurar uma nova fábrica em Luís Eduardo Magalhães (BA), que vai elevar sua capacidade produtiva de 1,2 milhão para 20 milhões de hectares por ano. Os investimentos, com recursos privados, serão de R\$ 20 milhões.

Embrapa e UnB vão receber royalties pelas vendas, que ainda não começaram: a Krilltech aguarda registro da arbolina no Ministério da Agricultura como biofertilizante para o início da comercialização. O processo está em andamento desde outubro.

Figura A11. Reportagem apresentada no site do Valor agronegócios.

[Fonte: <https://valor.globo.com/agronegocios/noticia/2021/01/27/estimulante-de-plantas-une-embrapa-e-unb.ghtml>]

A imagem mostra três capturas de tela de reportagens online. A primeira, do site da Embrapa, apresenta o artigo "Agtech parceira da Embrapa vai apresentar nanotecnologia verde a ecossistema europeu" datado de 27/01/2021. A segunda, do site Valor Agronegócios, trata do mesmo tema com o título "Agtech brasileira levará biofertilizante nanotecnológico à Europa". A terceira, do site Forbes, também aborda o assunto com o título "Agtech parceira da Embrapa vai apresentar nanotecnologia verde na Europa". Todas as reportagens mencionam a parceria entre a Embrapa e a Universidade de Brasília (UnB) para apresentar a startup Krilltech no desafio Global Tech Innovator 2021.

Figura A12. Reportagens sobre o desafio internacional do Global Tech Innovator 2021.

[Fonte: Site Embrapa, Site Valor Econômico e Site Revista Forbes]

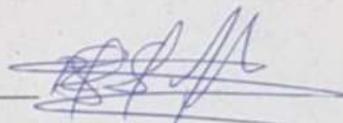
Declaração de Originalidade.

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

20 / 12 / 2021
Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

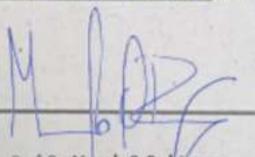
Assinatura do/a discente: ROGÉRIO GOMES FARIA 

Programa: PPGQ - Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: ROGÉRIO GOMES FARIA

Título do Trabalho: CONSTRUÇÃO DE UM PROTÓTIPO MICROFLUÍDO E ESCALONAMENTO DE PROCESSOS PARA A SÍNTESE EM FLUXO DE NANOMATERIAIS CARBONÁCEOS UTILIZANDO REATOR TUBULAR TIPO PER PARA APLICAÇÃO NA AGRICULTURA COMO NANOFERTILIZANTES e/ou NANOBIOESTIMULANTE

Nível: () Mestrado Doutorado

Orientador/a: 

Prof. Dr. Marcelo O. Rodrigues
Instituto de Química
Lab. de Inorgânica e Materiais
FUB: 063299