

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

**BIORREFINARIA DE MICROALGAS PARA
PRODUÇÃO BIOCOMBUSTÍVEIS E PONTOS DE
CARBONO**

TESE DE DOUTORADO

ALINE DE CASSIA CAMPOS PENA

Porto Alegre

2023

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

**BIORREFINARIA DE MICROALGAS PARA PRODUÇÃO
BIOCOMBUSTÍVEIS E PONTOS DE CARBONO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Dr^a. Mariliz Gutterres

Co-orientadora: Dr^a Luciane Ferreira Trierweiler

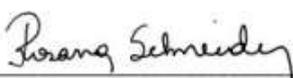
PORTO ALEGRE

2023

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

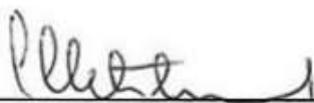
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Biorrefinaria de microalgas para produção biocombustíveis e pontos de carbono*, elaborada por Aline de Cassia Campos Pena como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:



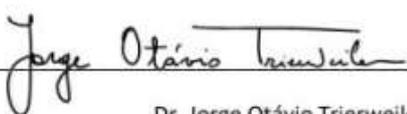
Dra. Rosana de Cassia de Souza Schneider

Universidade de Santa Cruz do Sul



Dr. Cesar Liberato Petzhold

Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”. (George Bernard Shaw)

Agradecimentos

À UFRGS e ao Departamento de Engenharia Química, pela estrutura oferecida.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À minha orientadora, professora Mariliz Gutterres, e à minha coorientadora, professora Luciane Trierweiler, pelos ensinamentos, apoio e confiança.

Ao professor Cesar Liberato Petzhold, por ceder o uso de equipamentos

À Parversul pela doação da biomassa de microalgas

À toda a minha família, pelo suporte, incentivo e por todo amor, em especial a minha mãe Edith e meu irmão Alexandre que sempre me apoiaram.

A todos os meus amigos do LACOURO e GIMSCOP, pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos que fiz no Rio Grande do Sul e aqueles de longa data que tenho em Minas Gerais.

E, por fim, a todos que de alguma forma auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos.

Resumo

As microalgas são microrganismos que reúnem características interessantes, apresentando vantagens em seus cultivos quando comparadas a outras oleaginosas. Além disso, a biomassa de microalgas tem sido relatada na literatura como uma promissora fonte para obtenção de diversos produtos de interesse industrial como, lipídeos (ácidos graxos e carotenoides) proteínas e carboidratos. A biorrefinaria de microalgas é um sistema industrial sustentável que integra processos de conversão da biomassa em bioprodutos de valor agregado. Novos produtos de valor agregado têm sido estudados a fim de aumentar viabilidade econômica das biorrefinarias. Desta forma, o objetivo deste trabalho é analisar o cenário da pesquisa no tratamento de efluentes com consórcio de microalgas e propor uma rota de biorrefinaria de microalgas partindo do tratamento de efluentes da indústria do couro até a obtenção de produtos finais, a partir de dados encontrados na literatura. Para assim, apresentar cada etapa e calcular os rendimentos dos produtos da pirólise, levando em conta uma aplicação para o biochar (gerado na etapa de pirólise da microalga *Chlorella sorokiniana*). Por fim, realizar a síntese de pontos de carbono (Carbon Dots - CDs) a partir do biochar, que podem ser usados como sensores para detecção de íons metálicos. Primeiramente, foi realizada uma análise dos trabalhos encontrados na literatura sobre o tratamento de águas poluídas utilizando consórcio de microalgas. Em seguida, foi feita uma análise das etapas de uma biorrefinaria de microalgas com dados encontrados na literatura, para propor um nova rota de biorrefinaria e calcular o rendimento dos bioprodutos de interesse da rota. Esta rota inicia com o tratamento de efluentes de curtume, seguida da recuperação de biomassa e pirólise. Os três bioprodutos da pirólise (bio-óleo, biochar e gás) foram analisados e aplicações foram propostas de acordo com o rendimento dos produtos finais. Os resultados mostram que 1.000 m³ de efluente de curtume geram 11,58 ton de biomassa seca de microalgas, gerando 28,95 gal de diesel e 48,68 gal de gasolina e 68,79 kg de pontos de carbono. A proposta da biorrefinaria apresentada é um processo de economia circular sustentável, pois reutiliza os produtos (CO₂, biochar, além de dar um destino ao efluente da indústria do couro). Neste trabalho também foram sintetizados pontos de carbono de biochar de microalgas através de despolimerização termoquímica com KMnO₄ em diferentes concentrações. A caracterização dos CDs foi realizada por meio de intensidade de fluorescência, Potencial Zeta, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia de Força Atômica (AFM). Os resultados mostraram que todas as amostras apresentaram fluorescência, sendo que as amostras sintetizadas com KMnO₄ nas concentrações de 8,54 % e 10,0 % (CD-BMK8,54 e CD-BMK10,0, respectivamente) apresentaram maior intensidade de fluorescência máxima e boa estabilidade. Ao adicionar Cr (VI) e Cr (III) às amostras CD-BMK8,54 e CD-BMK10,0, foi possível notar que houve extinção da fluorescência (nos comprimentos de extinção de 330 nm e 350 nm) à medida que a concentração de íons metálicos aumentou, exceto para a amostra CD-BMK10,0 com Cr (III), no comprimento de 350 nm, mostrando que esta amostra apresenta seletividade para extinção apenas para Cr (VI). Desta forma, a biorrefinaria ganha novos coprodutos para agregar maior valor econômico ao processo e tornar a produção de biocombustíveis viável para competir com os combustíveis convencionais.

Palavras-chave: Microalgas, biorrefinaria, biocombustíveis, biochar e pontos de carbono

Abstract

Microalgae are microorganisms that have interesting characteristics, presenting advantages in their cultures when compared to other oilseeds. In addition, microalgae biomass has been reported in the literature as a promising source for obtaining various products of industrial interest, such as lipids (fatty acids and carotenoids), proteins and carbohydrates. The microalgae biorefinery is a sustainable industrial system that integrates biomass conversion processes into value-added bioproducts. New value-added products have been studied in order to increase the economic viability of biorefineries. Therefore, the objective of this work is to propose a microalgae biorefinery route starting from the treatment of effluents from the leather industry to obtaining final products, presenting each step and calculating the yields, and to propose an application for biochar (generated in the microalgae *Chlorella sorokiniana* pyrolysis method: the synthesis of carbon dots (Carbon Dots - CDs) that can be used as sensors for detecting metal ions. Firstly, an analysis of works found in the literature on the treatment of polluted water using microalgae consortium was carried out. Then, an analysis of the stages of a microalgae biorefinery was carried out with data found in the literature, to propose a new biorefinery route and calculate the yield of the bioproducts of interest in the route. This route starts with the treatment of tannery effluents, followed by biomass recovery and pyrolysis. The three bioproducts generated in pyrolysis (bio-oil, biochar and gas) are analyzed and some of their applications have been proposed according to the yield of the final products. The results show that 1,000 m³ of tannery effluents produce 11.58 tons of dry microalgae biomass, generating 28.95 gal of diesel and 48.68 gal of gasoline and 68.79 kg of carbon points. The proposal of the biorefinery presented is a sustainable circular economy process, as it reuses the products (CO₂ and biochar in the process and beyond the destination to the effluent from the leather industry). In this work, carbon dots from microalgae biochar were also synthesized through thermochemical depolymerization with KMnO₄ at different concentrations. After this step, the purification of the nanoparticles was performed. The characterization of the CDs was performed using fluorescence intensity, Zeta Potential, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Atomic Force Microscopy (AFM). The results showed that all samples showed fluorescence, with samples synthesized with KMnO₄ at concentrations of 8.54% and 10.0% (CD-BMK8.54 and CD-BMK10.0, respectively) which showed the highest maximum fluorescence intensity and good stability. By adding Cr (VI) and Cr (III) to samples CD-BMK8.54 and CD-BMK10.0, it was possible to notice that there was quenching of fluorescence (in the quenching lengths of 330 nm and 350 nm) as the concentration increased. of metallic ions increased, except for the sample CD-BMK10.0 with Cr (III), in the length of 350 nm, showing that this sample presents selectivity for extinction only for Cr (VI). The advantage of using residual biochar from the bioenergy industry is the possibility of coupling the production of nanomaterials with the microalgae biorefinery. In this way, the biorefinery gains new co-products to add greater economic value to the process and make the biofuel production process viable to compete with conventional fuels.

Keywords: Microalgae, biorefinery, biofuels, biochar and carbon dots

SUMÁRIO

Capítulo 1	14
Introdução	14
Capítulo 2	20
Revisão bibliográfica	20
2.1 Microalgas.....	20
2.2 Biorrefinarias de microalgas	21
2.3 Cultivo de microalgas para tratamento de efluentes	24
2.3.1 Efluentes da Indústria do couro para o cultivo de microalgas	25
2.4 Rotas de Conversão da biomassa	27
2.5 Pirólise	28
2.5.1 Bio-óleo.....	29
2.5.2 Gases.....	29
2.5.3 Biochar	29
2.6 Nanotecnologia e Nanoestruturas de carbono	30
2.6.1 Nanoestruturas de carbono.....	31
2.6.2 Características dos Pontos de Carbono	36
2.6.3 Propriedades dos Pontos de Carbono	38
2.6.4 Síntese de pontos de carbono	40
2.6.5 Aplicações dos Pontos de Carbono.....	42
Capítulo 3	45
Scientometric analysis of microalgae consortium-based wastewater treatment...	45
3.1 Introduction	46
3.2 Materials and methodology	47
3.3 Results	48
3.3.1 Document type	48
3.3.2 Publishing authors	49
3.3.3 Publishing Countries	51
3.3.4 Publishing institutions.....	53
3.3.5 Publishing journals.....	56

3.3.6 Citation analysis.....	58
3.4 Conclusion.....	60
Capítulo 4	65
Metodologia.....	65
4.1 Estudo de nova rota da biorrefinaria.....	65
4.1.1 Possíveis cenários para implantação de uma biorrefinaria	65
4.1.2 Proposta da rota da biorrefinaria	66
4.1.3 Cálculos dos rendimentos dos produtos	67
4.2 Síntese de pontos de carbono	68
4.2.1 Substrato e produtos químicos.....	69
4.2.2 Preparação de biochar	69
4.2.3 Caracterização da biomassa de microalgas e biochar	69
4.2.4 Despolimerização do biochar	70
4.2.5 Caracterização de pontos de carbono	72
4.2.6 Análise estatística	72
4.2.7 Detecção fluorescente de Cr (VI) e Cr (III)	73
Capítulo 5	74
Resultados.....	74
5.1 Proposta de uma nova rota de biorrefinaria	74
5.1.1 Sistema de cultivo de microalgas	74
5.1.2 Colheita das microalgas.....	78
5.1.3 Conversão de biomassa em biocombustível.....	81
5.1.4 Obtenção dos produtos finais	84
5.1.5 Proposta da rota de biorrefinaria.....	87
5.1.6 Rendimento de biorrefinaria.....	89
5.2 Síntese de pontos de carbono	92
5.2.1 Caracterização da biomassa de microalgas e biochar	92
5.2.2 Caracterização dos CDs	94
5.2.3 Detecção de Cr (VI) e Cr (III) por Espectroscopia de fluorescência	105
Capítulo 6	113
Conclusões.....	113

6.1 Trabalhos futuros	114
Apêndice.....	116
Referências Bibliográficas	119

Lista de Figuras

Figura 1: Processos de conversão da biomassa de microalgas em biocombustíveis	27
Figura 2: Diferentes nanoestruturas de carbono em ordem cronológica de descoberta.....	32
Figura 3: Diferentes estruturas dos nanomateriais de carbono: (a) fulereno C60 (b) nanotubos de carbono (c) grafeno e (d) <i>carbon dots</i>	35
Figura 4: Levantamento sobre a produção científica relacionada ao tema <i>carbon dots</i>	36
Figura 5: Representação estrutural dos pontos de carbono	37
Figura 6: Ilustração esquemática da etapa de síntese de pontos de carbono	71
Figura 7: Biorrefinaria proposta	91
Figura 8: Descentralização da produção de biocombustíveis	92
Figura 9: Análise termogravimétrica da biomassa seca da microalga <i>Chlorella sorokiniana</i> (a) e do biochar gerado a partir da biomassa da microalga (b).....	93
Figura 10: FTIR de biomassa seca e biochar de microalgas.....	94
Figura 11: Amostra de pontos de carbono após a despolimerização com KMnO_4 (CD-BK8,54) ...	95
Figura 12: Espectro de emissão de fluorescência Biochar com diferentes concentrações de KMnO_4 A) CD-BK0; B) CD-BK1,46; C) CD-BK5,0A; D) CD-BK5,0B; E) CD-BK8,54; F) CD-BK10,0; e G) análise estatística da intensidade de fluorescência	100
Figura 13. Espectro de fluorescência do Biochar com diferentes concentrações de H_2SO_4 . a)MB01 b)MBH02 c) MBH03 d) MBH04 e) MBH05 f) MBH06	102
Figura 14: FTIR das amostras CD-BK8,54 e CD-BK10,0	104
Figura 15: AFM das amostras CD-BK8,54 (A) e CD-BK10,0 (B)	105
Figura 16: Espectro de fluorescência no comprimento de onda de excitação de 330 nm com concentrações crescentes de Cr (VI): CD-BK8,54 (A) e CD-BK10,0 (B) e Cr (III): CD-BK8,54 (C) e CD-BK10,0 (D)	107
Figura 17: Relação linear entre a razão de intensidade de fluorescência (F_0/F) e a concentração de Cr (VI) na água para CD-BK8,54 (A) e CD-BK10,0 (B) e Cr (III) para CD-BK8,54 (C) e CD - BK10,0 (D)	108
Figura 18: Eficiências de extinção de fluorescência de CD-BK8,54 e CD-BK10,0 após adição de Cr (VI) e Cr (III)	109
Figura 19: Extinção de fluorescência em comprimento de onda de excitação de 350 nm com diferentes concentrações de Cr (VI) com CD-BK10,0 (A) e Cr (III) com CD-BK10,0 (B)...	111

Lista de Tabelas

Tabela 1. Produtos gerados e sistemas de cultivo de algumas biorrefinarias de microalgas no mundo.....	23
Tabela 2: Design do composto central para avaliar o composto químico (KMnO ₄) e a concentração	70
Tabela 3. Concentração do H ₂ SO ₄ utilizadas no delineamento composto central	72
Tabela 4: Estudos recentes de microalgas <i>Chlorella</i> usados no tratamento de efluentes de curtume (EC).....	76
Tabela 5 : Aspectos importantes dos principais métodos de colheita da biomassa de microalgas	79
Tabela 6: Estudos de pirólise rápida catalítica com biomassa de microalgas de <i>Chlorella</i> nos últimos 5 anos.....	84
Tabela 7: Condições de cultivo de microalgas na Biorrefinaria EC-TR	88
Tabela 8. Resultado da análise de potencial Zeta das amostras despolimerizadas com ácido sulfúrico	96
Tabela 9: Análise de rendimento e potencial Zeta.....	97
Tabela 10: O coeficiente de determinação e relação linear entre a concentração de Cr (VI) ou Cr (III) e o FI no comprimento de onda de excitação de 350 nm	112

Capítulo do livro

Table 1. Distribution of documents found by type	48
Table 2: The 20 authors with the highest number of publications	50
Table 3: The 20 countries with the highest number of publications.....	52
Table 4: The 20 institutions with the highest number of publications	54
Table 5: The 20 journals with the highest number of publications.....	57
Table 6: The 20 papers on wastewater treatment with the highest number of citations consortium	59

Lista de abreviaturas

AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de força atômica)

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CDs – *Carbon Dots* (Pontos de carbono)

COT - Carbono orgânico total

COD - Carbono orgânico dissolvido

CQD – *Carbon Quantum Dots* (Pontos quânticos de carbono)

DBO - Demanda bioquímica de oxigênio

DQO - Demanda química de oxigênio

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

GEE – Gases do efeito estufa

GIMSCOP - Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos

GQD – *Graphene Quantum Dots* (Pontos quânticos de grafeno)

LACOURO - Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente

NMs - Nanomateriais

TEM – *Transmission Electron Microscopy* (Microscopia eletrônica de transmissão)

TGA – *Thermogravimetric Analysis* (*Análise termogravimétrica*)

UV – *Ultravioleta*

Capítulo 1

Introdução

Atualmente, o desenvolvimento da economia mundial aliado ao crescimento acelerado da população humana tem causado um aumento na demanda por energia. Cerca de 80% da energia consumida nos dias de hoje é gerada por combustíveis fósseis. No entanto, a queima desses combustíveis tem causado graves mudanças no clima global, impactando negativamente o meio ambiente, sendo notório que novas tecnologias serão necessárias para permitir a conciliação do crescimento econômico com a sustentabilidade ambiental nos próximos anos (Zabed et al., 2017).

A busca por estratégias sustentáveis e economicamente viáveis para a produção de biocombustíveis tem aumentado consideravelmente como alternativa para reduzir as emissões de poluentes causadas pelos combustíveis fósseis, uma vez que as tendências indicam um aumento de três vezes o consumo global de combustíveis para os meios de transporte nos próximos 20 anos (Moshood et al., 2021).

Alguns países já estabeleceram um aumento nas quantidades de biocombustíveis presentes nos combustíveis (V. B. Kumar et al., 2017; Y. Liu et al., 2021). A legislação brasileira, por exemplo, estabelece percentuais crescentes obrigatórios de biodiesel no diesel. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a exigência é que haja 15% (B15) de biodiesel presente no diesel até abril de 2026. Entretanto, isso exigiria que 50% da soja produzida no Brasil fosse consumida na produção de biocombustíveis (ANP, 2023).

Nessa perspectiva, as microalgas têm sido consideradas um recurso alternativo para o desenvolvimento e produção de biocombustíveis de terceira geração (Hussain et al., 2021). As características apresentadas conferem a esses microrganismos um potencial biotecnológico diferenciado nas seguintes áreas:

- Em termos ecológicos, esses microrganismos estão presentes com uma grande diversidade no ecossistema. Além de desempenhar um papel essencial devido à grande produção de O₂, possibilitam a sobrevivência de muitos organismos aeróbios (Rodríguez et al., 2019);

- Na área econômica, esses microrganismos podem ser cultivados em terras não cultiváveis, ou seja, não competem com outros alimentos. Apresentam facilidade de cultivo, potencialmente gerando grandes quantidades de biomassa a baixo custo. Além disso, as densidades de crescimento de biomassa são significativamente maiores em comparação com as culturas de biomassa tradicionais e tempo de ciclo mais curto de crescimento e colheita (Yap et al., 2021);

- Na área biológica, as microalgas são ricas em carboidratos, lipídios e proteínas e outras substâncias, como antioxidantes, carotenoides, enzimas, corantes naturais, ácidos graxos poli-insaturados, peptídeos e esteróis que podem promover diferentes aplicações e viabilizar economicamente o processo produção de biocombustíveis (Aslam et al., 2020; Rajesh Banu et al., 2020).

Sendo assim, as microalgas podem ser convertidas em biocombustíveis, como o biodiesel, combustível de aviação, gasolina, metano, hidrogênio, bioetanol, entre outros. Todavia, essa ainda é uma tecnologia que precisa ser melhor desenvolvida, pois existem entraves que impedem esta biotecnologia de ser aplicada. Os altos custos da produção foram identificados como uma barreira à tecnologia de microalgas, tornando um desafio o desenvolvimento deste processo economicamente competitivo com o combustível convencional (Dasan et al., 2019; Lu et al., 2019). Da mesma forma que a maioria dos outros biocombustíveis de primeira e segunda gerações, a sua produção tem sido viável economicamente na presença de subsídios financeiros (Doshi et al., 2017).

Uma vantagem econômica das microalgas sobre os biocombustíveis tradicionais é que elas podem gerar a partir da biomassa residual diversos co-produtos de alto valor. As

microalgas apresentam aplicações biotecnológicas comerciais como produção de alimentos e ração animal (Kusmayadi et al., 2021; Niccolai et al., 2019), bioplásticos (López Rocha et al., 2020), fármacos e cosméticos (Yarkent et al., 2020; Zhuang et al., 2021), tratamento de efluentes (Fontoura et al., 2017; A. C. C. Pena et al., 2020), entre outros.

Assim a biorrefinaria de microalgas é uma solução que vem sendo proposta para superar barreira econômica da produção de biocombustíveis, onde vários produtos são extraídos, agregando valor ao final do processo. São propostos na literatura alguns modelos de rota de biorrefinaria que buscam por novas técnicas, para a utilização completa da biomassa para tornar o processo promissor.

Os modelos recentes de biorrefinarias propõem o uso de águas residuais como meio de cultura para reduzir custos de produção. Nesses modelos, simultaneamente ao tratamento de efluentes, a biomassa é gerada e convertida em diferentes subprodutos (Goswami et al., 2020; Hemalatha et al., 2019). Trabalhos recentes do grupo de pesquisa do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) juntamente com o Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP), na área de tratamento de efluentes de curtume com microalgas, alcançaram resultados promissores na remoção de nutrientes como amônia, nitrogênio e fósforo, além de atingir altas concentrações de biomassa (até 1.40 g L^{-1}) (Fontoura et al., 2017; Pena et al., 2020; Pena et al., 2018; Pena et al., 2019). Mostrando que os efluentes gerados nos curtumes apresentam boas condições para a obtenção de biomassa de uma biorrefinaria.

Além disso, para impulsionar o potencial econômico do processo de produção de biocombustíveis a partir de microalgas também é crucial o desenvolvimento de novos processos e produtos de valor agregado (Khoo et al., 2020). Entre os diversos métodos de transformar microalgas em biocombustíveis (carbonização, hidrotérmico, liquefação, pirólise entre outras), a pirólise é uma tecnologia promissora e eficiente para conversão da biomassa em combustíveis. A produção de biocombustíveis pelo método de pirólise tem vantagens sobre as demais técnicas, pois produz bio-óleo de boa qualidade e em alta quantidade de forma simples e rápida (Borges, 2014; J. Lee et al., 2020). Além de produzir outros subprodutos, como o gás e biochar que também possuem diversas aplicações.

Recentemente uma nova aplicação para biochar de microalgas gerado na pirólise foi proposta na literatura por PLÁCIDO et al., (2019a). A grande quantidade de biochar gerado na pirólise para produção de bio-óleo tem sido um problema de gerenciamento de subproduto. Desta forma, os referidos autores avaliaram pela primeira vez a transformação de biochar de microalgas em pontos de carbono e sua posterior aplicação como sensores de íons de metais tóxicos em sistemas aquosos. Este estudo mostrou que é possível a transformação de biochar de microalgas em pontos de carbono e que diferentes metais tóxicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}) apresentaram extinção por fluorescência em diferentes níveis, confirmando sua aplicabilidade como sensores para estes metais.

O uso de biochar de microalgas para a síntese de pontos de carbono (CDs) tem muitas vantagens, como disponibilidade, baixa toxicidade, a possibilidade de combinar carboidratos, lipídios e proteínas para formar a estrutura de pontos de carbono, e se tratar de células unicelulares (o que pode facilitar a síntese de nanopartículas). Além dessas vantagens, os CDs são nanopartículas com propriedades eletrônicas e óticas relevantes que ganharam atenção nos últimos anos devido a inúmeras áreas de aplicação, como fotocatalise (Jana et al., 2021; S. Li et al., 2021), transporte de fármacos (Amer Ridha et al., 2020; Bogireddy et al., 2020), bioimagem (C. Liu et al., 2012; Zhong et al., 2020) e sensores de metal (Davi et al., 2021; Radhakrishnan et al., 2020). Diante das diversas possibilidades, há muito a ser estudado, uma vez que, apenas um estudo foi encontrado relatando a síntese de pontos de carbono a partir do biochar gerado da pirólise da biomassa das microalgas (Plácido et al. 2019), possibilitando uma gama de aplicações para este nanomaterial, inclusive a detecção do metal Cromo, que é um metal comumente encontrado no efluente estudado anteriormente (efluente de curtumes).

Desta forma, a tentativa de viabilizar economicamente o processo de produção de biocombustíveis, vai ao encontro com a grande quantidade de biochar gerado na pirólise de biomassa. Uma vez que a partir deste rejeito, outros bioprodutos podem ser produzidos, agregando valor ao processo e tornando economicamente viável a produção de biocombustíveis.

Objetivos do trabalho

Esta tese de doutorado tem como objetivo geral propor uma biorrefinaria de microalgas cultivadas em efluente de curtume com uma rota termoquímica para geração de biocombustíveis (gasolina e diesel) e outros produtos, bem como, propor e sintetizar pontos de carbono a partir do biochar gerado na pirólise da biomassa da microalga *Chlorella sorokiniana*.

Os objetivos específicos desse estudo são:

- Realizar uma análise cienciométrica dos documentos disponíveis no período de 1945 a 2021 que relatam o tratamento de efluentes com consórcio de microalgas.
- Propor uma rota de biorrefinaria composta pelo tratamento de efluente de curtume para geração de biomassa com conversão térmica para a produção de biocombustíveis (gasolina e diesel) e pontos de carbono (sensores) com base em dados coletados na literatura.
- Analisar cada etapa da rota da biorrefinaria e calcular o rendimento de todo o processo, considerado um volume de efluente gerado em curtume na entrada e as quantidades de saída dos biocombustíveis (gasolina e diesel), pontos de carbono e gases.
- Sintetizar pontos de carbono a partir do biochar gerado na pirólise da microalga *Chlorella sorokiniana* usando diferentes concentrações de KMnO_4 e comparar os CDs sintetizados quanto à intensidade de fluorescência e estabilidade;
- Testar o emprego pontos de carbono sintetizados a partir do biochar como sensor para a detecção dos íons Cr^{3+} e Cr^{6+} .
- Caracterizar os pontos de carbono por espectroscopia de fluorescência, Potencial Zeta, AFM e FTIR.

Estrutura do trabalho

Este trabalho está estruturado em 6 capítulos os quais são apresentados em síntese a seguir:

Capítulo 1 – Introdução. Neste capítulo é feita uma análise sobre o atual panorama dos biocombustíveis a partir de microalgas, a problemática econômica, as possíveis soluções e a produção de nanopartículas de carbono a partir do biochar produzido na pirólise, bem como os objetivos e a estrutura do trabalho.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica. São descritos o cultivo de microalgas, e um breve cenário das biorrefinarias. Na sequência, uma revisão da literatura sobre as nanopartículas com uma maior abordagem sobre os pontos de carbono onde as características, as formas de síntese e aplicações destas nanopartículas são apresentadas.

Capítulo 3 – Capítulo de livro. Este capítulo completa a revisão bibliográfica com um capítulo de livro intitulado *Scientometric analysis of consortium-based wastewater treatment* que faz parte do livro *Valorisation of Microalgal Biomass and Wastewater Treatment* pela editora Elsevier. Este capítulo trata de uma análise cienciométrica sobre o tratamento de efluentes com consórcios de microalgas.

Capítulo 4 – Materiais e métodos. Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na realização desta tese: descrição do método de seleção das referências para análise dos cenários de biorrefinaria, apresentação das fórmulas usadas para calcular o rendimento dos produtos gerados a partir das quantidades de entrada de efluente; apresentação da biomassa de microalga utilizada nos ensaios de síntese de pontos de carbono, descrição das técnicas utilizadas na sua caracterização, dos detalhes dos procedimentos experimentais e dos parâmetros avaliados nos ensaios de espectroscopia de fluorescência.

Capítulo 5 – Resultados e discussão. são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento desta tese, alguns dos resultados foram publicados no artigo intitulado: *Green carbon dots synthesized from Chlorella sorokiniana microalgae biochar for chrome detection*, na revista *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Os demais resultados foram submetidos ao jornal: *Chemical Engineering Science* com o artigo título: *Conceptual design of a novel route microalgae biorefinery associating tannery wastewater treatment for the production of biofuels and carbon dots*.

Capítulo 6 – Conclusão. Por fim, neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas a partir deste estudo e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a revisão teórica sobre as microalgas e suas perspectivas de produção em biorrefinarias. As biorrefinarias de microalgas com estudos de aproveitamento de biomassa proveniente de efluentes para remoção de nutrientes, são revisadas. Na sequência, são apresentadas as diferentes fontes de carbono que podem ser usadas para a síntese dos pontos de carbono, dando ênfase na utilização de biomassa de microalgas. E por fim, são revisadas as nanopartículas de carbono, abordando as características, metodologias de síntese mais comumente usadas para obtenção deste nanomaterial. Alguns fundamentos teóricos sobre o estado da arte são apresentados, analisando-se os antecedentes de pesquisas recentes relacionadas aos temas, apresentando as perspectivas futuras da aplicação da biomassa de microalgas.

2.1 Microalgas

As microalgas pertencem a um grupo extenso de microrganismos fotossintéticos, unicelulares ou multicelulares, que se adaptam facilmente a diversos ambientes e crescem rapidamente gerando grandes quantidades de biomassa (Zhuang et al., 2021).

Foi relatada a existência de cerca de 300.000 espécies de microalgas, porém um conhecimento mais aprofundado se estende aproximadamente a 40.000 espécies (Nilesh Hemantkumar & Ilza Rahimbhai, 2019; Safi et al., 2014). Apesar disso, um pequeno número de espécies é relatado na literatura com potencial industrial. Os gêneros *Chlorella*, *Dunaliella* e *Arthrospira*, são considerados as principais microalgas cultivadas na indústria e as mais pesquisadas (Madeira et al., 2017; Mobin & Alam, 2017; Morais Junior et al., 2020).

De acordo com as espécies e as condições de cultivo, a composição da biomassa da microalga pode variar principalmente entre proteínas, carboidratos, lipídios, ácidos nucléicos entre outros. A variação da composição da biomassa faz com que seja possível ter uma gama de aplicações, nas mais diversas áreas, como por exemplo, biocombustíveis, cosméticos, alimentação humana e animal, fertilizantes, pigmentos, antioxidantes, bioplásticos, nanopartículas, entre outros (Morais Junior et al., 2020; Yap et al., 2021).

A composição das microalgas em lipídios varia de 1 a 70% do peso seco, podendo atingir até 90% sob certas condições. Esta é uma das características que torna essa biomassa atraente para a produção de biocombustíveis (Ma et al., 2022). Além disso, o cultivo de microalgas reduz a emissão de CO₂, pois neutralizam a emissão do carbono ao converter o CO₂ da atmosfera em biomassa e liberar O₂ (P. Li et al., 2022). Desta forma, essa é uma excelente alternativa de energia para substituir ou complementar os combustíveis fósseis, que hoje estão causando graves problemas ambientais e precisam ser reduzidos (Siddiki et al., 2022).

No entanto, alguns entraves precisam ser solucionados para que as tecnologias de biocombustíveis de microalgas sejam economicamente viáveis e competitivas com os combustíveis convencionais (R. Kumar, Ghosh, et al., 2020). É relatado na literatura que algumas das operações da produção dos biocombustíveis por microalgas, como manter os níveis adequados de nutrientes nos meios e a colheita de uma grande quantidade de algas, tornam o processo caro, fazendo com que o produto final não tenha um preço atrativo (S. Khan et al., 2021).

A biorrefinaria de microalgas é uma alternativa para aumentar a viabilidade econômica do processo de produção de biocombustíveis, pois a possibilidade de produzir outros produtos agrega valor ao processo (Chew et al., 2017). Além da possibilidade de utilização dos resíduos, sendo ambientalmente favorável.

2.2 Biorrefinarias de microalgas

Basicamente, o termo biorrefinaria é semelhante a uma refinaria de petróleo, onde o petróleo é refinado em muitos produtos comercializáveis, incluindo produtos químicos, energia e combustíveis. No entanto, a principal diferença é que as biorrefinarias são baseadas no uso de materiais renováveis como matéria-prima, enquanto as refinarias de

petróleo são baseadas em materiais não renováveis gerando os combustíveis e produtos de origem fóssil (Biernat & Grzelak, 2015).

A abordagem de biorrefinaria envolve processos de várias etapas em que a primeira etapa, após a seleção da matéria-prima, geralmente envolve o tratamento de biomassa para processamento posterior (pré-tratamento). A biomassa é submetida a tratamentos biológicos e/ou químicos para conversão em energia, bioprodutos e o aproveitamento dos resíduos gerados (Siddiki et al., 2022).

O uso de microalgas em grande escala começou em 1960 no Japão, com a *Chlorella* sendo usada na suplementação de alimentos. Durante a crise energética que ocorreu na década de 1970, a produção de energia renovável a partir de microalgas tornou-se um objeto de crescente interesse. Após cerca de 30 anos, houve um crescimento no mercado de microalgas e uma diversificação das aplicações da biomassa. Desde então, existem pesquisas em andamento para desenvolver a tecnologia relacionada não só para produção de biocombustíveis, como para as mais diversas aplicações das microalgas, como por exemplo, no tratamento de águas residuais, sequestro de carbono e na produção de importantes produtos com valor econômico (Deprá et al., 2020).

O crescimento dos negócios no setor de microalgas tem se apresentado exponencial, correspondendo ao surgimento de cerca de 150 novas empresas a cada ano (expansão anual global de mais de 3% ao ano) (Deprá et al., 2020). A produção mundial estimada de biomassa microalgal varia de 5.000 a 10.000 t por ano para *Arthrospira*, 2.000 a 4.000 t por ano para *Chlorella* e 1.000 t por ano para *Dunaliella* (Mobin & Alam, 2017). O principal destino da biomassa de microalgas é para a indústria de alimentos, óleo e farmacêutica, devido aos elevados valores proteicos e lipídicos alcançados nos cultivos (Bhattacharya & Goswami, 2020; Celente et al., 2022). O mercado global de microalgas foi estimado em US \$ 3,4 bilhões no ano de 2020 e deve atingir US \$ 4,6 bilhões até 2027 (Vieira de Mendonça et al., 2021; Zhuang et al., 2021).

A abordagem de biorrefinarias baseadas em microalgas vem ganhando expansão, pois a produção de biomassa microalgal pode ser realizada de forma integrada usando o conceito de bioeconomia circular (Siddiki et al., 2022). Biorrefinarias integradas, ou seja, que possuem seus processos combinados entre si, podem apresentar um elevado grau de

complexidade tecnológica, comercial e organizacional. A biorrefinaria de microalgas pode incluir a produção de biocombustíveis (bioetanol, biodiesel, entre outros) e/ou o refino de diversos produtos de valor agregado (Cheali et al., 2016; Solis et al., 2020). A Tabela 1 lista algumas biorrefinarias em todo o mundo e os diferentes produtos gerados a partir da biomassa de microalgas (Bhattacharya & Goswami, 2020; Gírio et al., 2017; Vieira de Mendonça et al., 2021).

Diferentes rotas de biorrefinarias para garantir a transformação completa da matéria prima, com aproveitamento da biomassa, subprodutos e resíduos gerados são encontradas na literatura. Singh et al., (2020a) avaliaram o potencial da produção simultânea de lipídios e β -caroteno pela microalga *Tetradismus obliquus*. Outro exemplo, foi a proposta de Rajesh Banu et al., (2020) que avaliaram 3 diferentes rotas de biorrefinaria e realizaram a análise tecno-econômica de cada uma delas. A primeira rota da biorrefinaria consiste na produção de biodiesel, pigmentos e ração animal. A segunda rota da biorrefinaria envolve a produção de biogás e pigmentos e a fermentação em dois estágios, e a terceira rota da biorrefinaria consiste na produção de bio-hidrogênio e pigmentos.

Recentemente, tem sido proposto nas biorrefinarias a utilização de efluentes industrial ou municipal, como forma de reduzir os gastos com nutrientes para o cultivo, o que torna a produção de biomassa economicamente vantajosa. O custo total para produzir 1 tonelada de biomassa de *Chlorella vulgaris* foi reduzido em até 3,5 vezes (de US\$ 808,79 para US\$ 231,59) quando cultivada em 1443 m³ de efluente artificial (preparado com glicose (0,4125 g.L⁻¹), NH₄Cl (0,078 g.L⁻¹), KH₂PO₄ (0,018 g.L⁻¹), MgSO₄.7H₂O (0,013 g.L⁻¹), CaCl₂.2H₂O (0,043 g.L⁻¹) e FeS-O.7H₂O (0,005 g.L⁻¹) (Feng et al., 2011).

Tabela 1. Produtos gerados e sistemas de cultivo de algumas biorrefinarias de microalgas no mundo

Empresa	País	Aplicações	Sistema de cultivo	Website
---------	------	------------	--------------------	---------

AlgaEnergy	Espanha	Aquicultura, cosméticos, alimentos e rações, jardinagem e agricultura, extratos naturais e biocombustíveis	Fotobiorreator	https://www.algaenergy.es/
Algenol	EUA	Bioetanol e pigmentos	Lagoa e Fotobiorreator	https://www.algenol.com/
AlgaePro	Noruega	Aquicultura	Fotobiorreator	https://www.algaeopro.no/
Algatech	Israel	Astaxantina e fucoxantina	Fotobiorreator	https://www.algatech.com/
A4F	Portugal	Consultoria para implantação de projetos de produção industrial	Lagoa aberta e Fotobiorreator	https://a4f.pt/pt
Buggypower	Portugal	Ácidos graxos, antioxidantes, minerais, pigmentos, vitaminas, alimentos para animais e biocombustíveis	Fotobiorreator	http://www.buggypower.eu/
Cellana	EUA	Alimentação, PUFAs, biocombustível para jato e biodiesel	Lagoa aberta e Fotobiorreator	http://cellana.com/
Cyanotech	Havaí	Astaxantina e biomassa como ingrediente alimentar	Lagoa aberta e Fotobiorreator	https://www.cyanotech.com/
Solazyme	Brasil e EUA	Cosméticos, bioplásticos, óleos, lubrificantes e biocombustíveis	Fotobiorreator	http://solazymeindustrials.com/

2.3 Cultivo de microalgas para tratamento de efluentes

As microalgas têm sido alvo de vários estudos no âmbito de tratamento de efluentes, devido à sua capacidade de remover diversos nutrientes, matéria orgânica do meio e por

serem formas mais limpas e econômicas de tratar os poluentes. Assim o cultivo integrado de microalgas em águas residuais é considerado uma alternativa promissora e atraente para aumentar a sustentabilidade e viabilidade economia da produção de biocombustíveis de microalgas (P. Li et al., 2022).

É relatado na literatura o uso de microalgas no tratamento de águas residuais de agricultura (López-Pacheco et al., 2019), de esgotos municipais (Kotoula et al., 2020; Lavrinovičs et al., 2020), de curtumes (Fontoura et al., 2017; A. C. C. Pena et al., 2020), indústria têxtil (Oyebamiji et al., 2019; Wu et al., 2017), indústria de alimentos (Latiffi et al., 2016), entre outros.

2.3.1 Efluentes da Indústria do couro para o cultivo de microalgas

A indústria de processamento de couro gera grandes quantidades de efluentes. É estimado que 30 a 35 m³ de efluente são gerados por tonelada de couro produzido (Moreno-García et al., 2021).

Estes efluentes são tipicamente compostos por valores elevados de nitrogênio orgânico e amônia, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos, dureza da água de lavagem e alta salinidade (níveis totais dissolvidos) (Hansen et al., 2021). Portanto, esse efluente apresenta alta carga poluidora, podendo causar riscos à saúde humana, animal e vegetal se descartado de maneira inadequada no meio ambiente.

A carga poluidora do efluente do curtume varia amplamente com a etapa de processamento do couro e depende das matérias-primas e produtos químicos utilizados em cada uma delas, uma vez que estes não são totalmente absorvidos pelas peles. Estudos mostram que os corantes e o cromo podem ficar em 20% e 30-40%, respectivamente no efluente do processo (Sawalha et al., 2019; Zaroni & Yanamaka, 2016).

O processamento da transformação da pele animal em couro é dividido em três etapas principais (Puchana-Rosero et al., 2018):

- Etapa de Ribeira: ocorre a remoção de sal do couro preservado para etapas de depilação. O processo é realizado em fulões com adição de água. Operações mecânicas também são realizadas;

- Etapa de curtimento: realizada em tambor com adição de água e curtente, gerando o couro *wet-blue*;

- Etapa de acabamento: acabamento molhado em processamento em fulões, seguido de operações de secagem, pré-acabamento e tratamento final de acabamento na superfície do couro.

Desta forma os curtumes podem ser classificados em:

- (i) Curtumes integrados - processam couro verde ou conservado (salgado) para obtenção de couro acabado, ou seja, realizam o processo completo;
- (ii) Curtumes de ribeira - processam couro verde ou conservado para obtenção de couros curtidos;
- (iii) Curtumes de acabamento – processam couro curtido *wet-blue* para obter couro acabado.

Estudos mostram que as microalgas são capazes de crescer em efluentes de curtume integrado (Saranya & Shanthakumar, 2019), em efluente de curtume de ribeira (Fontoura et al., 2017) e em efluente de curtume de acabamento (Pena et al., 2020).

Altas remoções de nitrogênio, fósforo e carbono foram relatadas por (Pena et al., 2020) quando cultivaram um consórcio de microalgas nos efluentes de curtume de acabamento (o consórcio foi recolhido de uma lagoa desativada de tratamento de águas residuais de curtume). As microalgas foram cultivadas em diferentes concentrações e tempos de exposição a luz atingindo 1,4 g.L⁻¹ de biomassa. A remoção de nutrientes das águas residuais atingiu: 95,54% de fósforo (P-PO₄), 58,84% de nitrogênio total e 100% de nitrogênio amoniacal.

Fontoura et al. (2017) cultivaram a microalga *Scenedesmus sp.* em águas residuais brutas de curtume de ribeira. Diferentes concentrações de águas residuais do curtume (entre 20% e 100%) sob diferentes intensidades de luz (entre 80 e 200 μmol de fótons m⁻² s⁻¹) foram usadas. Os melhores resultados de remoção foram obtidos com 88,4% do efluente, atingindo concentração máxima de biomassa 0,90 g L⁻¹ e remoções máximas de nitrogênio amoniacal de 85,63%, fósforo de 96,78% e DQO de 80,33%.

Saranya & Shanthakumar (2019) utilizaram efluente de curtume integrado para cultivar *Chlorella vulgaris*. O rendimento máximo de biomassa foi 3,51 g L⁻¹ para 30% de efluente diluído com efluente de esgoto, coletado na estação de tratamento de esgoto localizada no Instituto de Tecnologia Vellore, na cidade de Vellore na Índia. As remoções de carbono orgânico dissolvido, nitrogênio amoniacal e fósforo foram de 69,88%, 65,37% e 100%, respectivamente.

2.4 Rotas de Conversão da biomassa

Após o cultivo das microalgas a biomassa precisa ser recuperada e encaminhada para o processo de conversão. A conversão da biomassa de microalgas em biocombustíveis pode ser realizada por diferentes métodos (termoquímicos, químicos e bioquímicos), que podem diversificar as rotas de uma biorrefinaria e levar a diferentes biocombustíveis e outros subprodutos (Javed et al., 2019). Na literatura são propostas biorrefinarias com diferentes rotas para tratamento da biomassa (Rajesh Banu et al., 2020; N. Singh et al., 2020b). A Figura 1 mostra as diferentes processos e produtos de conversão da biomassa em biocombustíveis.

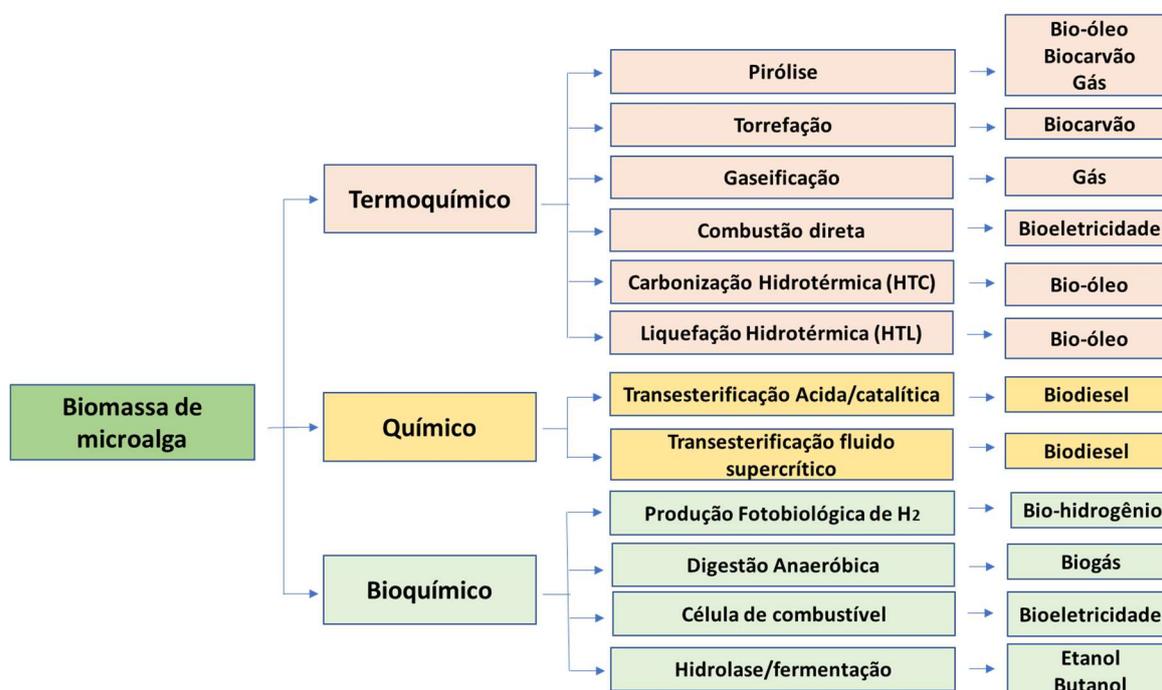


Figura 1: Processos de conversão da biomassa de microalgas em biocombustíveis

Os processos de conversão de microalgas foram amplamente avaliados durante a última década, sendo as mais estudadas, a extração de lipídios de microalgas secas/úmidas e liquefação hidrotérmica (HTL). A vantagem destas duas técnicas é o processamento da

biomassa úmida diretamente. No entanto, o processo de pirólise de microalgas é reconhecido por apresentar maior qualidade de bio-óleo do que biomassa celulósica e com custo de capital mais baixo do que HTL (Yang et al., 2019).

2.5 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico de decomposição da biomassa em alta temperatura (400–800 °C) na ausência de oxigênio. Após a reação, os produtos são resfriados e condensados e o processo de pirólise é encerrado. Este processo é bem reconhecido pela transformação de biomassa e outras matérias (lixo, resíduos sólidos, plásticos, etc.) em bio-óleo, produtos gasosos e carvão (Borges, Du, et al., 2014). Assim a pirólise é um excelente processo para aproveitamento completo da biomassa, pois todos os produtos podem ser aproveitados.

Vários parâmetros importantes, como tempo de residência, temperatura, pressão, composição da matéria-prima, catalisador e taxa de aquecimento definem o produto final da pirólise (Aniza et al., 2021).

Assim os processos de pirólise podem ser divididos entre rápido ou instantâneo, intermediário e lento. Na pirólise rápida ou instantânea ocorre o aquecimento com altas taxas em menor tempo de residência (1 a 5 s). A pirólise rápida chega à temperaturas próximas a 600 °C e a pirólise instantânea pode chegar até 700 °C (Sekar et al., 2021).

As variações na temperatura final juntamente com o tipo de biomassa e diferenças operacionais proporcionam diferentes rendimentos dos produtos. Por exemplo, a pirólise rápida das microalgas *C. protothecoides* e *M. aeruginosa* renderam 17,5 e 23,7%, respectivamente, de bio-óleo a 500 °C (Miao et al., 2004). Enquanto um máximo de 57% de bio-óleo foram produzidos a partir da pirólise de *Chlorella sp.*, a 550 °C (Borges, Xie, et al., 2014). Os resultados encontrados na literatura sugerem que a faixa de temperatura de 500-550 °C é adequada para obter o rendimento máximo de líquido. Este processo favorece a produção de maior quantidade de bio-óleo, sendo mais utilizado quando o interesse é a produção de biocombustíveis. Já em temperaturas mais altas (>600 °C) as decomposições secundárias geram um aumento no rendimento do produto gasoso (Akhtar & Saidina Amin, 2012).

Já as condições da pirólise lenta são principalmente as taxas de aquecimento lentas (<60°C/min) e tempos de pirólise maiores (> 5min) (Bridgwater, 2018). É um método de síntese que gera principalmente o biochar (20 a 35%) com subprodutos como bio-óleo (15 a 30%) e gás de síntese (10 a 35%) (Roberto Vieira, 2018; Tripathi et al., 2016).

Enquanto a pirólise intermediária ocorre em temperaturas próximas a 400° C com taxa de aquecimento de 5 a 20 s e uma produção de bio-óleo e biochar em torno de 40% para ambos e 20% de gás (Bridgwater, 2018).

2.5.1 Bio-óleo

O bio-óleo extraído de microalgas através da pirólise é uma mistura complexa podendo ter mais de 300 compostos orgânicos, nos quais, carbonilas, compostos fenólicos e carboxílicos são os principais grupos presentes. Desta forma, o bio-óleo pode ser usado diretamente como combustível de caldeira.

No entanto, o bio-óleo do processo de pirólise convencional não pode ser usado diretamente como diesel ou gasolina devido à sua alta viscosidade, alto teor de oxigênio, instabilidade térmica e corrosividade (Lee et al., 2020a). Após ser convertida a biomassa em bio-óleo, é necessária uma etapa de melhoramento (*upgrading*), para que o bio-óleo possa ser utilizado como biocombustível. Este melhoramento pode ser feito por destilação, hidrotreatamento, ou mesmo com pirólise catalítica (sem a necessidade de uma etapa adicional) (Lee et al., 2020a)

2.5.2 Gases

São gerados durante o processo de pirólise gases de baixo peso molecular. Os principais gases gerados são CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e H₂. No entanto, a espécie gasosa dominante do gás de síntese produzido é o CO₂, que pode variar de 9 a 17,5%, seguido por CO (1,0 - 2,2%) e outros hidrocarbonetos leves, como CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ (Lee et al., 2020a).

O gás de pirólise pode ser usado para produção de metanol e amônia, combustíveis industriais, refino de petróleo bruto, e substitutos de combustíveis sólidos (Du et al., 2021).

2.5.3 Biochar

O biochar derivado da pirólise é um material sólido, poroso, rico em carbono. O teor de carbono do biochar está entre 20 e 40%; no entanto, não pode ser diretamente

consumido por micróbios ou outros organismos ou aplicado em outros processos químicos. Possui propriedades físico-químicas vantajosas, como estabilidade mecânica e térmica, alta área superficial reativa, condutividade elétrica e baixo custo. As características do biochar dependem das condições da pirólise e da composição da biomassa utilizada. Desta forma, este material é adequado para diversas aplicações (Yu et al., 2017a).

O carvão pode ser aplicado para aumentar o carbono do solo e reabastecer alguns minerais (T. T. N. Nguyen et al., 2017), para purificação de água (Ihsanullah et al., 2022), no sequestro de C (Nan et al., 2021), em lixiviação (Farrar et al., 2021) e no sequestro de gases do efeito estufa (GEE) (Cayuela et al., 2014).

Outra aplicação comum para o biochar de microalgas é como adsorvente de poluentes do solo e da água. Suas características, muito próximas ao carvão ativado (carbonilas, hidroxilas e outros), fazem com que esse material interaja facilmente com poluentes orgânicos ou inorgânicos, como metais do solo ou da água (Ahmad et al., 2014).

Além disso, é um produto da pirólise que pode ser gerado em grande escala e com baixo custo, desta forma novas aplicações vêm sendo analisadas. Recentemente, Plácido, Bustamante-López, Meissner, et al. (2019) utilizaram o biochar gerado na pirólise para a síntese de nanopartículas de carbono (pontos de carbono). Os pontos de carbono foram aplicados como sensores de íons metálicos, no entanto existem várias outras aplicações, pois possuem características únicas que possibilitam uma gama de empregos, tais como, fotocatalise (Jana et al., 2021; S. Li et al., 2021), transporte de fármacos (Amer Ridha et al., 2020; Bogireddy et al., 2020), bioimagem (Liu et al., 2012; Zhong et al., 2020).

2.6 Nanotecnologia e Nanoestruturas de carbono

A busca por desenvolvimento de novos materiais na escala nano fez com que houvesse um crescimento acelerado nas últimas décadas por pesquisas na área de nanociência e nanotecnologia.

A nanotecnologia é uma ciência que estuda os materiais em escala atômica e molecular. Esta área começou a ganhar espaço no ramo da ciência quando Richard Feynman em 1957, no Encontro Anual da Sociedade Americana de Física, questionou sobre os efeitos dos materiais de escala próxima a atômica na ciência (Feynman, 1960). Quase 20 anos mais tarde, em 1974, o termo nanotecnologia foi mencionado pela primeira vez, por Norio

Taniguchi descrita como “a tecnologia de produção que permite atingir altíssima precisão e tamanhos ultrapequenos” (Nimesh & Nimesh, 2013).

Desde então, equipamentos que contribuem para análise dos nanomateriais e pesquisas de materiais de escala nano tem evoluído rapidamente, revolucionando os mais diversos campos como a medicina (Davidovits, 2019), a eletrônica (Kosowska et al., 2020; Menon et al., 2020), a catálise (Dou et al., 2020; X. Liu et al., 2013) a indústria de alimentos (Dubascoux & Wyser, 2019), a biologia (Shabaninejad et al., 2019) entre outras.

Os nanomateriais têm escala atômica e molecular com tamanhos entre 1 e 100 nm, esta característica permite criar materiais com precisão atômica, impactando o desenvolvimento tecnológico e favorecendo os vários setores industriais (Alves, 2010; Nawaz et al., 2019).

A escala nanométrica proporciona aos materiais exibir diferentes propriedades físicas, químicas, ópticas, elétricas, magnéticas e eletroquímicas, as quais não são observadas quando os mesmos estão na escala macroscópica. Esse fenômeno acontece à medida que o material se torna menor e a proporção de superfície aumenta em relação ao volume, oferecendo propriedades peculiares apresentadas pela superfície dos átomos (Schaming & Remita, 2015; Vasilescu et al., 2018).

2.6.1 Nanoestruturas de carbono

A família dos nanomateriais de carbono é constituída pelas nanodiamantes, fulerenos, nanotubos, nano-onions, nanocones, nanocebolas, grafenos, óxido de grafenos e pontos de carbono (CDs) (Tejwan et al., 2019). A Figura 2 mostra a linha do tempo em que cada nanomaterial foi descoberto.

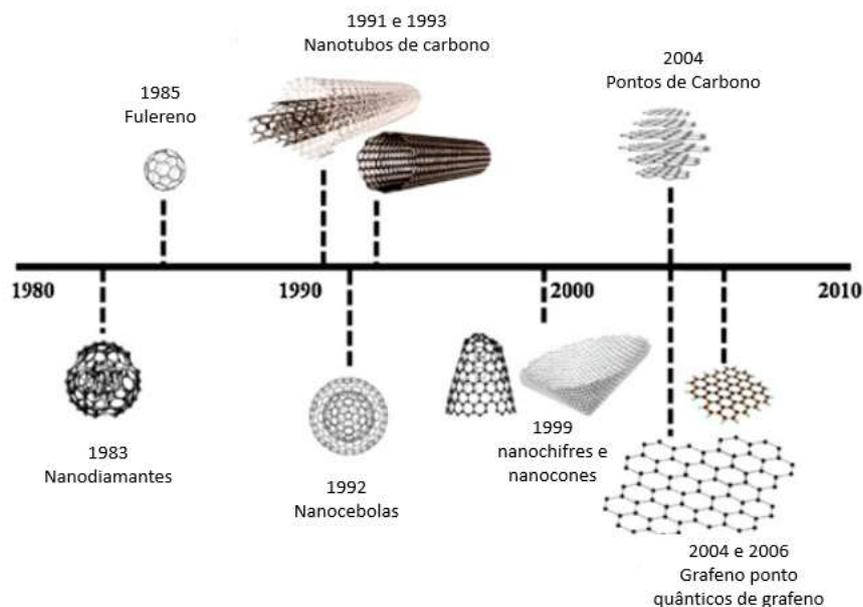


Figura 2: Diferentes nanoestruturas de carbono em ordem cronológica de descoberta

Fonte: (Namdari, Negahdari and Eatemadi, 2017)

A primeira classe de nanomateriais de carbono são os nanodiamantes que foram produzidos pela detonação de bombas a base de carbono em grande escala na Rússia no ano de 1963 (Semenova et al., 2019). Hoje vários estudos mostram que estas nanopartículas têm características como alta dureza, alta condutividade térmica, estabilidade química, luminescência, baixa toxicidade e boa biocompatibilidade. Porém são partículas obtidas por metodologias não muito simples, como a detonação de explosivos e ablação do alvo de carbono por pulsos de laser (Shvidchenko et al., 2019).

Em 1985 foi descoberta a classe conhecida como fulereno. Estas moléculas exibem uma estrutura de escala manométrica, composta por carbonos sp^2 altamente simétricos com formato esférico que apresentam diferentes tamanhos, formando gaiolas ocas globulares (Kroto et al., 1985; Z. Xu et al., 2017). Os fulerenos têm propriedades químicas e físicas notáveis devido a sua condutividade elétrica, alta resistência, afinidade eletrônica, podendo ser usados como detectores e sensores. Uma das desvantagens dos fulerenos é sua baixa solubilidade em solventes orgânicos e toxicidade, o que restringe as suas aplicações (I. Khan et al., 2019).

Em seguida, em 1991 e 1993 foram descobertos os nanotubos de carbono que consistem em uma camada de grafite unidimensional e os nanotubos de carbono com várias camadas, respectivamente. Estas camadas são enroladas em forma de cilindro através de ligações C–C hibridizadas em sp^2 com tamanho de 1 nm (Iijima, 1991; Iijima & Ichihashi, 1993). Devido às suas propriedades elétricas, eles têm sido utilizados como biossensores eletrônicos e ópticos para reconhecimento de moléculas bioativas como DNA, proteínas, células e microrganismos (Fiorani et al., 2019). Uma característica interessante dos nanotubos de carbono é que possuem aumento significativo da relação entre a área superficial e o tamanho, porém essa propriedade dos nanotubos de carbono torna-os mais reativos e mais tóxicos (Raphey et al., 2019).

As nano-cebolas de carbono foram descobertas em 1992. Essas estruturas são um membro da família do fulereno e consistem em camadas gráficas quase esféricas e poliédricas próximas umas das outras com um tamanho variando de 2 a 50 nm. Devido à natureza altamente hidrofóbica, as nano-cebolas de carbono normalmente apresentam baixa solubilidade em solventes aquosos e orgânicos, limitando a sua aplicação (Camisasca & Giordani, 2017).

Mais tarde em 1999 os “nanocones” e “nanohorns” foram descobertos. Estas nanoestruturas de carbono com parede única são tubos gráficos simples com comprimento de 40 a 50 nm e diâmetro de 2 a 5 nm. São produzidos pela ablação de carbono com laser de CO_2 que forma estruturas com um formato de cônicos (Iijima et al., 1999; Verma et al., 2019). Estas nanoestruturas podem ser aplicadas no transporte seletivo, pois incorporam moléculas que passaram por um processo de liberação em determinados solventes ou apenas moléculas menores tem acesso, funcionando como peneiras. Porém, há poucos estudos na literatura sobre essa nanopartícula, talvez devido a questões relacionadas à síntese (Yudasaka et al., 2007).

Em 2004, Andre Geim e Konstantin Novoselov descobriram o grafeno, que é conhecido por ser a substância fina (espessura de 0,06 a 0,09 nm). Também exibe excelente flexibilidade mecânica, elasticidade e uma área de superfície específica grande. Além disso, devido à sua espessura atômica, o grafeno pode exibir alta transmitância óptica e uma excelente mobilidade dos portadores de carga à temperatura ambiente. Devido a essas propriedades interessantes, o grafeno tem inúmeras aplicações em muitos campos

tecnológicos. Porém o grafeno é uma nanopartícula tóxica o que restringe diversas aplicações, como por exemplo, transporte de fármacos, detecção de metais em efluentes tratados (Iranifam, 2016).

Em 2004, lâminas de grafeno ou óxido de grafeno foram isoladas, estas nanopartículas consistiam em uma camada simples e plana de átomos de carbono bidimensional (Novoselov et al., 2004). O óxido de grafeno é derivado do grafeno, a diferença é que este possui vários grupos funcionais, como hidroxil, carboxil e carbonil na superfície, levando a ter alta condutividade térmica e elétrica e propriedades mecânica e ótica únicas. No entanto, sintetizar nanopartículas de óxido de grafeno de alta qualidade é um processo caro e consome energia, os processos são complicados e só produz pequenas quantidades do material, além de apresentar toxicidade (Chen et al., 2020; Riahi et al., 2020).

Uma classe dos nanomateriais que vem ganhando um crescente interesse em pesquisa e inovação são os pontos quânticos de carbono (PQC). Em 2004 de forma acidental durante a síntese de nanotubos de carbono, através da formação de fuligem por descarga de arco, ao ser purificado através de eletroforese duas principais impurezas foram isoladas: pontos quânticos de carbono fluorescente e carbono tubular (Xu et al., 2004). Essa descoberta alavancou o interesse em explorar as características dos carbonos fluorescentes.

E então dois anos mais tarde, o termo “Carbon Dots” (CDs) foi cunhado por (Sun et al., 2006) ao sintetizar partículas de carbono fluorescentes com dimensões inferiores a 10 nm. Desde então, estes materiais têm sido conhecidos na literatura como pontos de carbono, nanopontos de carbono e pontos quânticos de carbono, alguns autores tentam fazer uma divisão entre esses nomes através da estrutura cristalina apresentada pela nanopartícula, no entanto ainda não está estabelecido pela literatura de forma clara uma diferenciação padrão (S. Li et al., 2021). Muitos estudos estão sendo realizados para explorar novas sínteses, propriedades e aplicações destas nanopontos de carbono fluorescentes.

Em consequência desta descoberta, em 2008 outro nanomaterial da classe dos PQC também foram descobertos, os pontos quânticos de grafeno (PQGs). São um grupo de nanomateriais de carbono (com tamanho abaixo de 20 nm) com características derivadas do grafeno, que podem ser considerados pequenos pedaços de grafeno. A combinação da estrutura do grafeno com os efeitos quânticos de confinamento forneceu aos PQGs as

propriedades ópticas e elétricas relevantes. A estrutura de grafeno dentro dos pontos, independentemente do tamanho do ponto, lhes confere algumas das propriedades incomuns do grafeno (Farzin et al., 2018). No entanto, a toxicidade dos PQGs não foi sistematicamente avaliada, dificultando seu desenvolvimento, além disso, o risco de modificações na superfície durante o processo ainda é amplamente desconhecido (Xie et al., 2019).

Na Figura 3 são apresentadas as diferentes formas das principais nanopartículas de carbono. Os tamanhos representados na imagem não têm as dimensões comparáveis, uma vez que o fulereno C60 tem em torno de 1 nm, os nanotubos de carbono podem variar de variando de 0,5 a 20nm, o grafeno pode atingir tamanhos maiores sendo sua espessura de 0,34 nm e os pontos de carbono sendo classificados até 100 nm (MORAES, 2016).

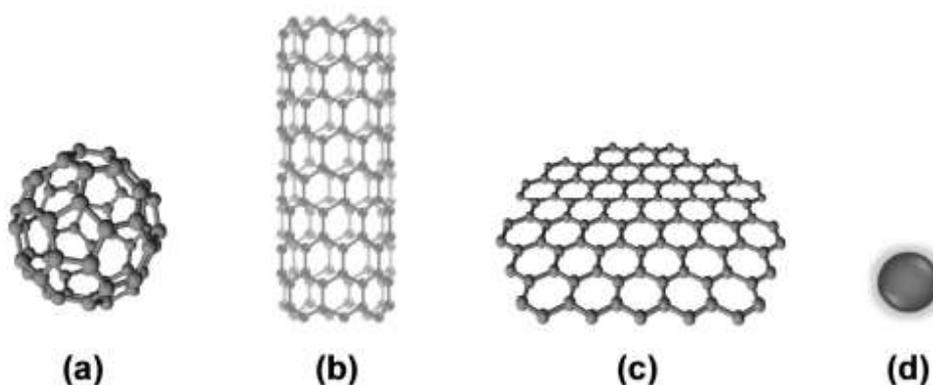


Figura 3: Diferentes estruturas dos nanomateriais de carbono: (a) fulereno C60 (b) nanotubos de carbono (c) grafeno e (d) *carbon dots*.

Fonte: (MORAES, 2016)

Nos últimos 5 anos observa-se que dobrou o número de artigos publicados sobre “carbon dots”, assim como o número de citações. Estes dados foram coletados no Web of Science (topic = “carbon dots”) fevereiro de 2023 (Figura 4). Foram encontrados na busca 57.142 artigos sobre o tema.

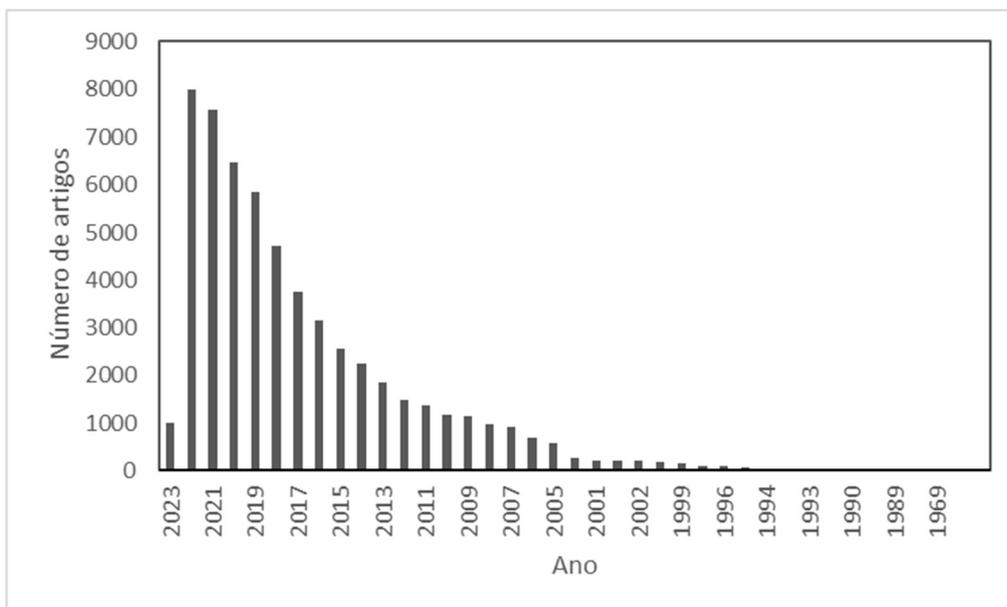


Figura 4: Levantamento sobre a produção científica relacionada ao tema *carbon dots*

O que torna os pontos de carbono tão promissores são sua capacidade de fotoluminescência, baixa toxicidade e capacidade de ligação com analitos específicos, além disso, são considerados como nanosensores versáteis para uma ampla gama de aplicações (Zheng et al., 2019).

2.6.2 Características dos Pontos de Carbono

Os pontos de carbono (*Carbon dots*, CDs) são uma nova classe emergente de nanoestruturas baseadas principalmente em carbono e que apresentam escala nanométrica e propriedades fotoluminescentes (R. Kumar, Kumar, et al., 2020; Mohammadi et al., 2022). São nanocristais quase esféricos e geralmente compostos de átomos de carbono na forma sp^2 rodeados por átomos de carbono sp^3 , cuja estrutura é principalmente cristalina com espaçamento interplanar (3.25 Å) (S. Li et al., 2021). Estes nanomateriais são considerados semicondutores com tamanho menor que o éxciton do raio de Bohr, apresentando efeito de confinamento quântico (Karfa et al., 2019; Ng, 2018).

Na superfície externa estão ligados os grupos funcionais, como por exemplo, hidroxilas, carbonilas e carboxilas. A presença abundante de grupos hidrofílicos faz com que estas nanopartículas tenham excelente solubilidade em água e o núcleo de carbono seja funcionalizado por vários grupos da superfície (B. Bin Chen et al., 2019). Na Figura 5 é ilustrada a estrutura dos pontos de carbono.

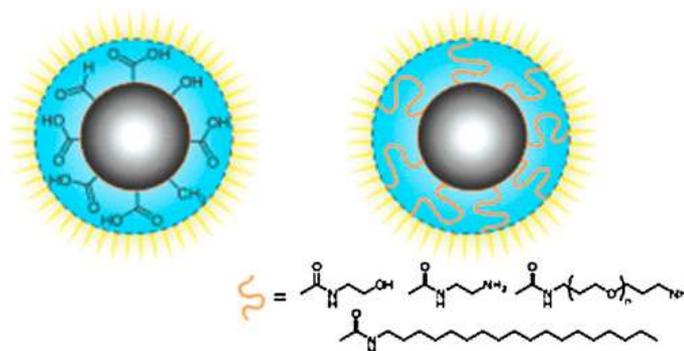


Figura 5: Representação estrutural dos pontos de carbono

Fonte: (Namdari, Negahdari and Eatemadi, 2017).

Apesar de alguns autores relatarem pontos de carbono de 1 a 10 nm, existe na literatura alguns estudos que relatam que os pontos de carbono podem ser menores que 100 nm. Essner et al. (2015) fizeram tratamento térmico da urina e sintetizaram CDs entre 10-30 nm com distribuição de tamanho bimodal centrada em torno de 17 nm, podendo chegar a 55 nm. Enquanto para a urina de uma pessoa com a dieta rica em aspargos o tamanho atingiu até 80 nm. Em outro estudo, Shamsipur et al. (2018) apresentaram pontos de carbono maiores que 10 nanômetros ao analisar a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de estruturas poliméricas em diferentes temperaturas. Uma faixa de diâmetro de 100-200 nm foi encontrada quando a síntese foi realizada por pirólise de ácido cítrico e etilenodiamina a 150°C. O autor relatou que com o aumento da temperatura, as nanopartículas apresentaram tamanhos menores (para 200 °C, tamanhos entre 10 e 15 nm, e entre 250 °C e 300 °C apresentaram partículas em torno de 5 nm).

Além do material utilizado para a síntese, o método de purificação é outro fator que pode influenciar no tamanho dos pontos de carbono. A purificação através de tubos de diálise com diferentes pesos moleculares pode dar resultados diferentes. Zhang et al. (2013) encontraram diferentes tamanhos de pontos de carbono <5 nm, 10–20 nm e 16–20 nm, ao usar tubos de diálise de 1000–3500 Da, 3500–7000 Da e > 7000 Da, respectivamente.

A maneira como é realizada a síntese também pode influenciar no tamanho final das nanopartículas. Gonçalves et al. (2010) realizaram a síntese de nanopartículas de carbono por ablação direta a laser produzindo pontos de carbono com dimensões de até 100 nm.

Enquanto Sagar Mittal et al. (2019) relataram CDs sintetizados pelo método hidrotérmico a partir de ácido cítrico com adição de etanol com tamanho variando de 20 nm a 30 nm. CDs também preparados pelo método hidrotérmico a partir de clara de ovo e apresentaram diâmetro de 2,1 nm (Z. Zhang et al., 2015).

Alguns estudos relatam que as intensidades de fotoluminescência aumentaram com a diminuição do tamanho das partículas, provavelmente relacionado ao aparecimento de novos estados eletrônicos na superfície livre (Sargin et al., 2019).

2.6.3 Propriedades dos Pontos de Carbono

O conjunto de propriedades dos pontos de carbono têm atraído muita atenção para este novo tipo de material de carbono de escala monométrica, desde a sua descoberta, pois quando comparados com outras partículas como corantes orgânicos, pontos quânticos semicondutores e nanogrupos de metal, os pontos de carbono têm algumas vantagens exclusivas. As principais propriedades dos pontos de carbono são:

- Fluorescência

Uma das características mais importantes dos pontos de carbono é a emissão de fluorescência. A partir desta característica é possível usar a técnica de espectroscopia de fluorescência que é uma poderosa tecnologia óptica e que fornece um bom método de detecção simples, sensível e flexível (Pan et al., 2017). Por isso o grande interesse em desenvolvimento de sensores a partir de CDs.

A luminescência é a emissão de luz causada por alguma substância que está no estado eletrônico excitado e pode se apresentar por fluorescência e fosforescência. A fluorescência ocorre pela emissão de fótons acompanhada da mudança de transição de S_1 para S_0 ou, de maneira mais geral, uma transição entre estados (Sikorska et al., 2019).

São poucos os compostos orgânicos que emitem fluorescência. Estes geralmente são caracterizados por sistemas conjugados de ligações duplas de carbono, com caráter aromático e estruturas moleculares rígidas. Os CDs apresentam uma alta absorção na região do ultra-violeta em torno de 260-320 nm, e menor intensidade de absorção na região do espectro visível e próxima ao infravermelho (YE et al., 2017).

Além disso, a fluorescência é sensível ao ambiente que a molécula emissora se encontra, levando a mudanças na intensidade (diminuição ou aumento e/ou deslocando para azul ou vermelho nos máximos de fluorescência). Um fator que influencia fortemente a fluorescência é o pH, pois afeta a dissociação ou o equilíbrio da protonação e altera as taxas de processos não-radiativos que competem com a fluorescência, interferindo no seu rendimento quântico e tempo de vidas. A temperatura também pode afetar o sinal de fluorescência (Sikorska et al., 2019). Suas propriedades eletrônicas privilegiadas, como doadores e receptores de elétrons, fazem com que tenham um espectro de fotoluminescência eletroquímica e quimioluminescência amplo, o que os torna estes nanomateriais desejados nos campos de eletrônica, catálise e sensores (Shaker et al., 2020).

- Solubilidade

A abundância dos grupos hidrofílicos como carboxil, amina ou hidroxil na superfície faz com que os CDs tenham excelente solubilidade em água e fácil modificação. Por esses motivos, os CDs atraíram atenção significativa e têm sido aplicados em detecção, bioimagem e diagnóstico médico e fotoeletrocatalise nas últimas décadas (YE et al., 2017).

- Baixa toxicidade

Testes de toxicidade mostraram que a taxa de sobrevivência celular foi de 90-100%, o que representa uma morte celular mínima, sendo seguros para uso in vivo e in vitro (Ray et al., 2009; Sahu et al., 2012).

- Biocompatibilidade

CDs possuem grupos funcionais $-OH$ e $-COOH$ em sua superfície, que podem facilmente formar ligações de hidrogênio com moléculas de água e, assim fornecer boa biocompatibilidade com tecidos ou órgãos vivos. Por não haver toxicidade, nocividade nem provocar rejeição imunológica, faz dos pontos de carbono um material que pode ser aplicado nas áreas biomédicas, incluindo bioimagem, sondas químicas, fototerapia, terapia de tumor, além de melhorar a eficiência terapêutica, que é de grande importância para o desenvolvimento social e humano (C. Wang et al., 2021).

Em virtude das propriedades excepcionais e facilidade de síntese, os CDs têm apresentado diversas aplicações, tais como: administração de medicamentos e carreamento de drogas (Amer Ridha et al., 2020; J. Li et al., 2020), sensoriamento de íons ou moléculas (Pajewska-Szmyt et al., 2020b; X. Wang et al., 2020), catálise (V. B. Kumar et al., 2017), bioimagem ou marcação celular (Zhong et al., 2020) entre outras.

2.6.4 Síntese de pontos de carbono

A síntese dos pontos de carbono é de extrema importância, pois os diversos métodos de síntese aliados aos precursores, estão diretamente relacionados com a morfologia dos CDs.

Os pontos luminescentes à base de carbono podem ser sintetizados por métodos físicos e químicos. Várias técnicas de síntese são encontradas na literatura, como por exemplo, ablação a laser (H. Gonçalves et al., 2010), eletroquímica (Hou et al., 2015), combustão ou aquecimento (S. Li et al., 2015), descarga de arco (Sim et al., 2019), ultrassom (Qiao et al., 2019), micro-ondas (Pajewska-Szmyt et al., 2020a), microplasma (Ma et al., 2020) ou hidrotérmica (C. Zhang et al., 2020), sendo estes divididos principalmente em duas metodologias: *top-down* e *bottom-up*.

No método *top-down* (de cima para baixo) ocorre a quebra do material de partida (pó de grafite, grafeno, nanotubos de carbono e materiais de carbono) (Dong et al., 2014). A carbonização dos precursores de carbono natural/sintético é o principal processo de síntese de CDs pelo método *top-down*. A partir de matérias de carbono ocorre a quebra de materiais, formando o carvão ativado, vela de fuligem, grafite, nanotubos de carbono, os materiais acionados por essas estratégias exibem baixa fluorescência. Além disso, os métodos *top-down* (descarga de arco, ablação por laser, oxidação eletroquímica, carbonização) requerem procedimentos experimentais mais complexos (com altas temperaturas, correntes de elétrons, entre outros) com procedimentos longos e em várias etapas. Desta forma, existem poucos relatos usando esses métodos para gerar CDs atualmente (S. Li et al., 2021).

Na metodologia *bottom-up* (de baixo para cima) os pontos de carbono são formados a partir de precursores moleculares através de reações químicas, tratamento hidrotérmico e micro-ondas. Através desta metodologia, os CDs são sintetizados pela montagem de pequenas moléculas como ácido cítrico e glicose. Os métodos de síntese podem ser divididos

em: microondas, tratamento ultrassônico, tratamento hidrotérmico/solvotérmico, jato de plasma e hipertermia magnética (Kurian & Paul, 2021).

Na síntese de CDs pelo processo hidrotérmico/solvotérmico, a reação é conduzida por alta temperatura e altas pressões de vapor. Como resultado a geração dos CDs é consequência da natureza dos solventes - por exemplo, ponto de ebulição, polaridade. Além disso, o tempo de reação e o tipo de catalisador (H_2SO_4 e $KMnO_4$, por exemplo) influenciam significativamente a natureza dos CDs. Este é um método que vem ganhando popularidade por ser barato, simples e fácil de executar em larga escala (Melvin Ng et al., 2021). Além disso, a síntese por métodos hidrotérmicos é bastante promissora, pois utiliza biomassa barata e renovável além da reação menos perigosa (A. K. Singh et al., 2019).

Nos últimos anos, a pesquisa sobre CDs sintetizados a partir de recursos naturais cresceu exponencialmente. O benefício do uso de recursos naturais para a síntese de CDs em relação aos recursos químicos vai além dos custos, disponibilidade e baixa toxicidade, pois contêm carboidratos, lipídios e proteínas essenciais para a formação da estrutura dos pontos de carbono (Radnia et al., 2020).

Uma gama de matéria prima a base de carbono que podem ser utilizadas na síntese destes nanomateriais, como por exemplo, pequenas moléculas orgânicas: ácido cítrico, acetona, ácido sulfúrico, etanol, pireno (Y. Hu & Gao, 2019; Sreenath et al., 2019; Zhan et al., 2018), materiais a base de grafeno (Tjandra et al., 2019; Y. Zhao et al., 2017) e alternativas mais limpas a partir de fontes renováveis proveniente de biomassas como o suco de laranja (Sahu et al., 2012), o alho (C. Sun et al., 2016) e resíduos carbonáceos como o lodo de esgoto e microalgas (Plácido et al., 2019).

Na busca sustentável para a síntese destas nanopartículas, novos estudos vêm sendo apresentados utilizando, a biomassa de microrganismos para a síntese destas nanopartículas incluindo: microalgas, bactérias, leveduras e fungos. As microalgas são candidatas promissoras para a síntese de pontos de carbono por apresentarem grandes quantidades de carbono, proteínas e lipídios em sua composição. Além disso, o grande interesse em transformar a biomassa de microalgas em biocombustível, para impulsionar o potencial econômico também é crucial no desenvolvimento de novos produtos e processos de valor agregado a partir da enorme quantidade de biochar gerado da pirólise de microalgas (Khoo

et al., 2020). O biochar da microalga *Chlorella vulgaris* possui alta presença de heteroátomos, principalmente como C, N, P e K, permitindo a aplicação desses biomateriais como sensores, dispositivos de armazenamento de energia e capacitores (Binda et al., 2020).

Analisando a literatura é possível notar que apenas um estudo sobre a síntese de nanopartículas de carbono a partir do biochar gerado da pirólise da biomassa das microalgas é encontrado. Plácido, Bustamante-López, K.E. Meissner, et al. (2019) avaliaram pela primeira vez a transformação de biochar de microalgas em pontos de carbono e sua posterior aplicação como sensores de íons de metais tóxicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}) em sistemas aquosos. Este estudo mostrou que é possível a transformação de biochar de microalgas em pontos de carbono e que diferentes metais pesados apresentaram extinção por fluorescência em diferentes níveis.

2.6.5 Aplicações dos Pontos de Carbono

As nanopartículas quânticas de carbono apresentam várias aplicações nas mais diversas áreas da ciência física, química, engenharia e medicina, devido as suas excelentes propriedades. As propriedades óticas e a intensidade de fluorescência com variação desprezível (mesmo após um longo tempo de armazenamento), apresentadas pelos CDs, fazem com que sejam aplicados principalmente como sensores para detecção de íons e moléculas nos campos de proteção ambiental e bioanálise. O sistema de detecção é baseado principalmente no sinal de fluorescência, que responde pela interação dos CDs com as células ou íons metálicos. Portanto, após os íons metálicos serem adicionados às soluções de CDs, a fluorescência é atenuada. A mudança na intensidade da fluorescência dos CDs pela alteração do comprimento de onda de excitação proporciona as aplicações de detecção (Perumal et al., 2021).

Os CDs foram vastamente estudados como sensores para detectar metais tóxicos presente na água já que oferecem grande risco a saúde humana e animal quando estão fora dos limites possíveis. Os íons de metais pesados, como mercúrio, chumbo, cádmio e arsênico, representam sérios riscos ambientais e de saúde em todo o mundo. Quando ingeridos ou inalados acima dos níveis recomendados, podem causar várias doenças em humanos (Chini et al., 2019).

O cromo (Cr) é um metal amplamente utilizado nas indústrias de tintas, galvanoplastia, metalurgia e curtumes. É encontrado em ambientes aquosos principalmente nos estados trivalente Cr (III) e hexavalente Cr (VI). O Cr (VI) é estável, solúvel em água, altamente tóxico e cancerígeno mesmo em concentrações muito baixas (de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil, o limite permitido de Cr (VI) para descarte de efluentes tratados é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$) (Conama, 2008; Srinath et al., 2002).

O Cr (III), bastante utilizado na indústria do couro, não apresenta risco a saúde, porém pode ser convertido em Cr (VI) por meio da reoxidação, como cloração, peróxido de hidrogênio e manganês em condições extremas (W. Zhang et al., 2022). Além disso, sais e compostos de Cr (III) também podem causar danos genéticos *in vivo* e *in vitro* (Novotnik et al., 2016).

Desta forma, muitos países estabeleceram padrões de emissão rígidos para as concentrações máximas permitidas de Cr (VI) e Cr total. De acordo, com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a concentração máxima permitida de cromo total na água potável é de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (J. Li et al., 2019).

O uso de pontos de carbono para a detecção de Cr (VI) foi relatado em alguns trabalhos. Li et al., (2019) usaram ácido sórbico e L-prolina como precursores para formar CDs através de um método térmico (autoclave a 200°C durante 5 h). Estes pontos de carbono foram utilizados como uma sonda de alta sensibilidade e seletividade para detecção de Cr (VI). A resposta linear observada foi na faixa de $0,5\text{--}100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, e o limite de detecção calculado foi de 34 nmol L^{-1} .

Um sensor fluorescente simples e sensível foi preparado através do método sonoquímico (30 min com sonda ultrassônica (80 kHz)) utilizando nitrato de bário e nitrato de oxizircônio. A detecção de íon Cr (III) em águas residuais de curtimento de couro apresentou um limite de detecção de $3,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (Saif et al., 2019).

Desta forma, as evidências que o tratamento de efluentes acoplado a biorrefinaria de microalgas e o desenvolvimento de nanopartículas podem agregar valor ao processo de produção de biocombustíveis, tornando competitivos com os combustíveis convencionais e a lacuna existente de trabalhos abordando este assunto, sugere a necessidade de estudos

que avaliem a rota completa da biorrefinaria (produtos e rendimento obtido) e a produção de pontos de carbono a partir do biochar de microalgas.

Capítulo 3

Scientometric analysis of microalgae consortium-based wastewater treatment

Este capítulo traz o estudo: *Scientometric analysis of consortium-based wastewater treatment*, publicado como um capítulo no livro *Valorisation of Microalgal Biomass and Wastewater Treatment* (p.21-32). O capítulo trata de uma análise cientométrica sobre o tratamento de efluentes com consórcios de microalgas.

Aline C. C. Pena^{a,b}, Luciane F. Trierweiler^b, Mariliz Gutterres^a

^a Laboratory for Leather and Environmental Studies (LACOURO)

^b Group of Intensification, Modeling, Simulation, Control, and Optimization of Process
(GIMSCOP)

Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Chemical Engineering Post-graduated
Program (PPGEQ), Chemical Engineering Department, Porto Alegre-RS, Brazil

Abstract

In recent years, developing new sustainable and environmentally friendly technologies to remove pollutants from wastewater has been a challenge for society. In this context, several studies have reported using microalgae consortiums for the biodegradation of pollutants as an attractive alternative for wastewater treatment. Accordingly, it is opportune to carry out a complete analysis of information on relevant research in this area for the ideal design of incentive structures and research development in this field. This chapter presents a scientometric analysis of a microalgae consortium-based wastewater treatment. A set of relevant keywords was used to search for documents in Web of Science databases: Science Citation Index-Expanded (SCI-E), Social Sciences Citation Index (SSCI), Arts & Humanities Citation Index (A & HCI), and Emerging Sources Citation Index (ESCI). A large sample of 2.743 published documents was found and thoroughly analyzed. The scientometric study of the extracted documents includes an analysis of the documents, authors, year of publication, countries, contributing institutions, and citations received. Among the works found, they were faced with more than 287 reviews of the literature that provide insights on the new technologies presented and the development and trends of research in this field.

Keywords: microalgae, scientometric analysis, consortium, wastewater, treatment

3.1 Introduction

Microalgae have been the subject of several studies. Over 50,000 documents have been found in the literature since 1990 highlighting various microalgae applications, such as wastewater treatment (Fontoura et al., 2017), biofuel production (Aketo et al., 2020), drug development (Mehariya et al., 2021), food (de Carvalho et al., 2020), among others.

The wastewater treatment process carried out with microalgae represents a versatile possibility since these microorganisms have a high capacity to fix carbon dioxide from the air and remove nutrients dissolved in the water (Shahid et al., 2020). In addition, at the end of the wastewater treatment process with microalgae, the generated biomass can be transformed into third-generation biofuel, giving rise to biodiesel, ethanol, biokerosene, biohydrogen, biogas (methane), and chemical intermediates for the petrochemical sector (Dasan et al., 2019).

Another advantage is that these microorganisms quickly adapt to changes in the environment, whether in temperature, pH, salinity, or nutrient availability and establish symbiotic relationships with other microorganisms such as fungi, bacteria, or even with different species of microalgae, making it possible to carry out the treatment of different types of wastewater (Pérez et al., 2016; J. Wang et al., 2021).

The application of a consortium (bacteria, fungi, or different species of microalgae) for the treatment of wastewater is reported in the literature due to the ease of maintaining the culture, efficiency in the pollutant removal process, and superior biomass production when compared to monocultures (Talapatra et al., 2021). The application of consortia for different types of wastewater is described, such as municipal (Solís-Salinas et al., 2021), leather industry (A. C. C. Pena et al., 2020), pharmaceutical industry (Murshid & Dhakshinamoorthy, 2021), agro-industrial (Chia et al., 2021) and dairy farm (Hena et al., 2015).

Thorough understanding of the process and the current research progress in this area could facilitate the establishment of effluent treatments with microalgae consortia and their applications. In this context, scientometric methods have been performed to quantitatively analyze information from the literature to report the current research and predict future perspectives. Several scientometric analyzes were carried out on research in the area of microalgae, such as food (Konur, 2020c), bioenergy (Konur, 2020a), and bioremediation (Konur, 2020b). However, a scientometric study on wastewater treatment with microalgae consortium has not yet been found.

Assumed the gap presented, this work performed a scientometric analysis on microalgae consortia in wastewater treatment. In the present study, the scientometric characteristics and the interconnection among documents between 1945 and 2021 were analyzed. Keywords were selected to search the Web of Science (WoS) platform. Changes over the years, new research trends, and prospects for research were identified.

3.2 Materials and methodology

The Web of Science (WoS) database was used to perform a scientometric analysis of consortium-based wastewater treatment. The survey was conducted in the period from January 1945 to September 2021 using four Web of Science databases: Science Citation

Index-Expanded (SCI-E), Social Sciences Citation Index (SSCI), Arts & Humanities Citation Index (A&HCI), and Emerging Sources Citation Index (ESCI). A set of relevant keywords was used to search the abstracts for keywords, titles, and authors of the articles searched.

Three groups of words were used to perform the search on the WoS platform: the first referring to microalgae, the second to wastewater treatment, and the third to the consortium of microalgae, including fungi, bacteria, and different species of microalgae. The set of keywords used to perform the search is in Appendix A. The articles, reviews, proceedings paper, meeting abstracts, editorial material, notes, and reprint were selected.

The extracted documents were analyzed using scientometric parameters: (1) document, (2) publishing authors, (3) publishing countries, (4) publishing institutions, (5) publishing year, (6) publishing journals, and (7) citation analysis.

3.3 Results

3.3.1 Document type

Through the search performed, 2,743 documents were found; there were articles, reviews, meeting abstracts, editorial material, and notes. Table 1 shows the quantities found for the different types of documents.

Table 1. Distribution of documents found by type

Document type	Number	%
Articles	2,448	89.25
Reviews	287	10.46
Editorial material	4	0.14
Notes	3	0.11
Meeting abstracts	1	0.04
	2,743	100%

The total number of documents related to wastewater treatment with consortium found (2,743) shows that the area has been gaining space in research. It is due to the growing need to find clean, sustainable, and efficient ways to treat wastewater (S. A. R. Khan et al., 2022).

The majority were articles with 89.25%, followed by 10.46% reviews. The others totaled 0.29 % of the sample. However, there is still room for research on wastewater treatment with a consortium, especially the discoveries of social impact, since 0.87% of the papers were indexed in the Social Sciences Citation Index and Arts & Humanities Citation Index.

The majority (2,717) of the documents were written in English, followed by 9 Spanish, 6 French, 3 Polish, 3 Russian, 2 Portuguese, 1 Korean, 1 Japanese, and 1 Turkish.

3.3.2 Publishing authors

A total of 9,298 authors were found. The 20 authors with the highest number of publications and the number of articles with more than 100 citations on wastewater treatment with consortium are presented in Table 2. The 20 most prolific authors hold 15.38% of documents, shaping research in this area.

Raul Munoz appears as the author who published the most significant number of papers (65 papers), most of which deal with wastewater treatment with the consortium of microalgae and bacteria. The author has 11 articles with more than 100 citations, presenting a high impact on the subject.

Table 2: The 20 authors with the highest number of publications

	Authors	Paper number	% Paper number	P100*
1	Raul Muñoz	65	2.37	11
2	Yoav Bashan	34	1.24	11
3	Luz Bashan	31	1.13	10
4	Roger Ruan	21	0.77	1
5	Hee-Mock Oh	20	0.73	2
6	Yongjun Zhao	20	0.73	0
7	Eduardo Jacob-lobes	19	0.69	0
8	Elena Ficara	18	0.66	0
9	Pedro Garcia	18	0.66	0
10	Yang Liu	18	0.66	0
11	Joan Garcia	17	0.61	1
12	Jean Steyer	17	0.61	1
13	Yuhuan Liu	16	0.58	2
14	Juan Liu	16	0.58	0
15	Mallavarapu Megharaj	16	0.58	2
16	Benoit Guieysse	16	0.58	3
17	Esther Posadas	15	0.55	2
18	Saul Blanco	15	0.55	2
19	Qian Lu	15	0.55	0
20	Navid Moheimani	15	0.55	0

P100 = number of papers with at least 100 citations

3.3.3 Publishing Countries

In this section, the countries that contributed to the selected documents were analyzed, totalizing 102 countries that contributed with publications on studies on wastewater treatment with a consortium. Table 3 shows the 20 countries that provided the most published documents and the number of articles with more than 100 citations. The 20 most active countries had 107% of the articles from a total of 142.27%, since some articles have more than one country of authors.

China has the highest number of publications with 20.39%, strongly impacting research with consortium for wastewater treatment. This is noted since China has the greatest economic development globally and has invested heavily in recent years in scientific and technological progress (Kang & Liu, 2021). The USA has 14.83% of publications and 30 articles with more than 100 citations, showing its pioneering spirit and the incentive for research in this area. When analyzing the European Union countries, it is possible to notice that they published 716 papers, equivalent to 26.10% of these documents, surpassing China and the USA. On the other hand, South America is represented by Brazil and Mexico, with 10.2% of publications.

Table 3: The 20 countries with the highest number of publications

	Country	Paper number	% Paper number	P100*
1	China	561	20.39	17
2	USA	408	14.83	30
3	India	258	9.38	9
4	Spain	242	8.80	16
5	South Korea	147	5.34	9
6	Brazil	145	5.27	1
7	Australia	139	5.05	8
8	Mexico	136	4.94	13
9	Italy	116	4.22	3
10	France	95	3.45	4
11	Canada	93	3.38	5
12	Malaysia	81	2.94	3
13	Portugal	77	2.80	2
14	Japan	75	2.73	0
15	England	74	2.69	7
16	Germany	74	2.69	4
17	Egypt	61	2.22	1
18	Netherlands	60	2.18	1
19	Taiwan	57	2.07	1
20	Belgium	52	1.89	3

P100 = number of papers with at least 100 citations

3.3.4 Publishing institutions

A total of 2,498 institutions contributed to the documents found. Through the results, it is possible to observe that research in this area is disseminated globally, with a diversity of research institutions and higher education. An analysis of the institutions that most collaborate with the studies of wastewater treatment with consortia was also carried out; Table 4 shows the 20 institutions with the highest number of documents published and the country of origin.

Once again, China stands out as it has four institutions with the highest number of documents. The “Chinese Academy of Sciences” is the institution with the highest number of articles published worldwide, representing 3.93%. China and the USA together represent 11.68% of institutions with publications in this area, referring to a greater concentration of research in the leading institutions for public reasons. It was declared by 75.9% of all documents that there was funding for research. The support provided by associations to encourage development has been expressive for these institutions to develop research in this area (Konur, 2011).

Table 4: The 20 institutions with the highest number of publications

	Institution	Country	Paper number	% Paper number	P100*
1	Chinese Academy of Sciences	China	108	3.93	5
2	Indian Institute of Technology System	India	68	2.47	1
3	Universidad de Valladolid	Spain	61	2.22	9
4	Centre National de La Recherche Scientifique	France	52	1.89	2
5	Harbin Institute of Technology	China	49	1.78	1
6	Universidad Nacional Autonoma De Mexico	Mexico	41	1.49	1
7	Egyptian Knowledge Bank	Egypt	39	1.42	1
8	University of Chinese Academy of Sciences	China	39	1.42	1
9	University of Minnesota System	United States	34	1.24	1
10	United States Department of Energy	United States	31	1.13	0
11	Nanchang University	China	30	1.09	1
12	University of Minnesota Twin Cities	United States	30	1.09	1
13	Universidade do Porto	Portugal	29	1.05	1
14	National Institute of Technology	India	28	1.02	1
15	Consejo Superior de Investigaciones Cientificas	Spain	27	0.98	2
16	Institut National de la Recherche Agronomique	France	26	0.94	1
17	Council of Scientific Industrial Research	India	25	0.91	1
18	Ghent University	Belgium	25	0.91	2

19	Korea Research Inst. of Bioscience Biotechnology	South Korea	25	0.91	2
20	Universidade Federal do Rio Grande	Brazil	25	0.91	1

P100 = number of papers with at least 100 citations

3.4.5 Publishing Year

Research in wastewater treatment with consortiums began to emerge in the early 1990s, with only 1 article being found in 1989. Figure 1 shows the number of papers published over the years. The publication peaked in this area in 2020, with 411 documents presented. However, only documents published until September 2021 (365) were counted. It shows that research in this area is on the rise. It is possible to notice that the number of publications follows a sigmoid growth trend until 2020 ($R^2=0.98$). The accentuated growth of documents since 2005 shows the importance of research in the area of wastewater treatment with microalgae consortia. It is justified by the search for clean and sustainable technologies for the treatment of effluents (S. A. R. Khan et al., 2022).

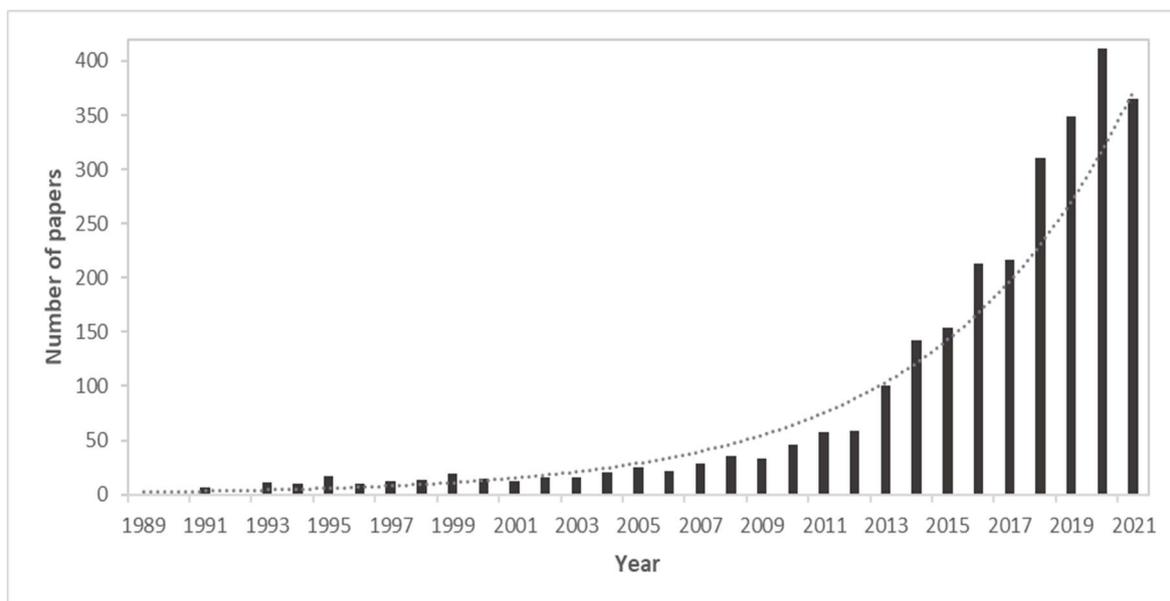


Figure 1: Publications distributed by years (1945-2021)

3.3.5 Publishing journals

The analysis carried out on the WoS platform showed that 602 journals contributed to the documents found. Table 5 presents the 20 most influential journals, with 43.3% of papers. First in the rank is this “Bioresource Technology” which published 264 papers, of which 22 had more than 100 citations. It is followed by “Algal Research Biomass Biofuels and Bioproducts” and “Water Research” with 177 and 83 papers. “Algal Research Biomass Biofuels and Bioproducts” published only two articles with more than 100 citations; however, this is a newly created journal (2012) since “Water Research” was created in 1967, which has 11 articles with more than 100 citations. Featured journals have high impact factors 9,642, 4401, and 11,236 for “Bioresource Technology Algal Research Biomass Biofuels and Bioproducts” and “Water Research”, confirming the reliability of these journals.

Table 5: The 20 journals with the highest number of publications

	Journal	Paper number	% Paper number	P100*
1	Bioresource Technology	264	9.60	22
2	Algal Research Biomass Biofuels and Bioproducts	177	6.43	2
3	Water Research	83	3.02	11
4	Science of the Total Environment	81	2.94	1
5	Journal of Applied Phycology	72	2.62	1
6	Chemosphere	61	2.22	3
7	Environmental Science and Pollution Research	48	1.74	0
8	International Biodeterioration Biodegradation	45	1.64	1
9	Water Science and Technology	44	1.60	0
10	Applied Microbiology and Biotechnology	39	1.42	2
11	Journal of Hazardous Materials	37	1.34	0
12	Journal of Environmental Management	36	1.31	0
13	Journal of Cleaner Production	35	1.27	2
14	Environmental Technology	31	1.13	1
15	Desalination and Water Treatment	25	0.91	0
16	Journal of Chemical Technology and Biotechnology	25	0.91	1
17	Renewable Sustainable Energy Reviews	24	0.87	4
18	Chemical Engineering Journal	22	0.80	1
19	Biochemical Engineering Journal	21	0.76	0
20	Ecological Engineering	21	0.76	0

P100 = number of papers with at least 100 citations

3.3.6 Citation analysis

In this section, an analysis is made of the papers with the most significant impact on research on wastewater treatment with microalgae consortium. The authors of the 20 documents with the highest number of citations are shown in Table 6. The number of document citations reflects the importance of the topic and the article's quality and influence. These documents were published between 1991 and 2018. The 2010 decade was the most proliferating, with 15 documents. On the other hand, in the 2000s, only four documents were published.

Seven research articles represented the documents, while the reviews were well represented with 13 documents. The review "Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review" had the highest number of citations (818).

7 research articles represented the documents, while the reviews were well represented with 13 documents. The review "Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review" had the highest number of citations (818).

57 authors contributed to the 20 most cited articles. Authors "Luz Bashan" and "Yoav Bashan" were the authors with the highest number of documents contributed with three articles. The most active countries were the USA, India, and Mexico, with the highest number of articles (5, 4, and 4, respectively) among the 15 countries that contributed to the 20 most influential papers.

Of the institutions that contributed to this sample of 20 papers, were 37. The institutions with the most influential documents are The "Bashan Foundation", "Cranfield University", "Maharshi Dayanand Saraswati University", "University of Valladolid", "University of Georgia" and "University System of Georgia". The 20 most influential articles were published in 10 journals. The most cited journals in the area were: "Water Research", "Bioresource Technology" and "Biotechnology Advances" which received 1916, 1802, and 922 citations in total, respectively.

Table 6: The 20 papers on wastewater treatment with the highest number of citations consortium

	Paper	Journal	Year	Total number of citations
1	Muñoz and Guieysse (Muñoz & Guieysse, 2006)	Water Research	2006	818
2	Chinnasamy et al. (Chinnasamy et al., 2010)	Bioresource Technology	2010	479
3	Henderson et al. (RK et al., 2008)	Water Research	2008	437
4	Bashan et al. (de-Bashan & Bashan, 2010)	Bioresource Technology	2010	432
5	Ramanan et al. (Ramanan et al., 2016)	Biotechnology Advances	2016	428
6	Khan et al. (MI et al., 2018)	Microbial Cell Fact	2018	411
7	Bashan (Bashan et al., 2013)	Plant and Soil	2013	402
8	Parmar et al. (Parmar et al., 2011)	Bioresource Technology	2011	336
9	Hart et al. (Hart et al., 1991)	Hydrobiologia	1991	331
10	Wahlen et al. (Wahlen et al., 2011)	Bioresource Technology	2011	309
11	Olguín (Olguín, 2012)	Biotechnology Advances	2012	264
12	Muñoz et al. (Muñoz et al., 2015)	Rev. Environ. Sci. Bio/Technology	2015	246
13	Bhatnagar et al. (Bhatnagar et al., 2011)	Applied Energy	2011	246
14	Oren (Oren, 2010)	Environmental Technology	2010	246
15	Garrido (Moreno-Garrido, 2008)	Bioresource Technology	2008	245

16	Markou et al. (Markou et al., 2014)	Water Research	2014	228
17	Subashchandraboise et al. (Subashchandraboise et al., 2011)	Biotechnology Advances	2011	228
18	Bashan et al. (De-Bashan et al., 2004)	Water Research	2004	225
19	Gonsalves et al. (A. L. Gonçalves et al., 2016)	Algal Research	2016	207
20	Henderson et al. (Henderson et al., 2010)	Water Research	2016	206

3.4 Conclusion

The scientometric analysis carried out in this study on research in wastewater treatment with consortium of microalgae containing bacteria, fungi, and/or several microalgae species provided essential data on the development of research in this area. Insights were provided on the quantity, language, and type of documents found, main authors, influential countries, research institutions, year of publication, and papers with the highest citations. The search revealed that 2,743 documents were published from 1989 to 2021. Presenting a sigmoidal growth since the beginning of the research, it is expected to continue to follow the behavior and grow in the coming years due to the great importance of discoveries of clean and sustainable technologies for the treatment of wastewater. The results show that scientometric studies in this area have great potential to provide information on the progress of research on wastewater treatment with the consortium and solid technologies and the recognition of emerging methods. Especially for the provision of incentives, since there is interest especially on researchers, their institutions, and their most influential countries on research.

The keywords

"microalgae" or "microalga" or "micro-alga" or "micro-algae" or "chlorophyceae" or "Chlorella" or "Dunaliella" or "Euglena" or "Haematococcus" or "Nannochloropsis" or "Ostreococcus" or "Scenedesmus" or "Tetraselmis"

"wastewater" or "effluent" or "waste water" or "waste-water" or "treatment" or "biotreatment" or "biodegradation" or "nutrient removal" or "nutrient recovery" or "phycoremediation" or "bioremediation"

"consortium" or "co-culture" or "consortia" or "co-cultivation" or "Fungi" or "fungus" or "bacterial" or "bacteria" or "Cyanobacteria"

References

1. Fontoura, J. T., Rolim, G. S., Farenzena, M. & Gutterres, M. Influence of light intensity and tannery wastewater concentration on biomass production and nutrient removal by microalgae *Scenedesmus* sp. *Process Saf. Environ. Prot.* 1, 355–362 (2017).
2. Aketo, T. et al. Selection and characterization of microalgae with potential for nutrient removal from municipal wastewater and simultaneous lipid production. *J. Biosci. Bioeng.* (2020) doi:10.1016/J.JBIOSEC.2019.12.004.
3. Mehariya, S., Goswami, R. K., Karthikeyan, O. P. & Verma, P. Microalgae for high-value products: A way towards green nutraceutical and pharmaceutical compounds. *Chemosphere* 280, 130553 (2021).
4. de Carvalho, J. C. et al. Microalgal biomass pretreatment for integrated processing into biofuels, food, and feed. *Bioresource Technology* vol. 300 122719 (2020).
5. Shahid, A. et al. Cultivating microalgae in wastewater for biomass production, pollutant removal, and atmospheric carbon mitigation; a review. *Sci. Total Environ.* 704, 135303 (2020).
6. Dasan, Y. K., Lam, M. K., Yusup, S., Lim, J. W. & Lee, K. T. Life cycle evaluation of microalgae biofuels production: Effect of cultivation system on energy, carbon emission and cost balance analysis. *Sci. Total Environ.* 688, 112–128 (2019).
7. Pérez, L., Salgueiro, J. L., Maceiras, R., Cancela, Á. & Sánchez, Á. Study of influence of pH and salinity on combined flocculation of *Chaetoceros gracilis* microalgae. *Chem. Eng. J.* 286, 106–113 (2016).

8. Wang, J. et al. Construction of fungi-microalgae symbiotic system and adsorption study of heavy metal ions. *Sep. Purif. Technol.* 268, 118689 (2021).
9. Talapatra, N., Gautam, R., Mittal, V. & Ghosh, U. K. A comparative study of the growth of microalgae-bacteria symbiotic consortium with the axenic culture of microalgae in dairy wastewater through extraction and quantification of chlorophyll. *Mater. Today Proc.* (2021) doi:10.1016/J.MATPR.2021.06.227.
10. Solís-Salinas, C. E. et al. Long-term semi-continuous production of carbohydrate-enriched microalgae biomass cultivated in low-loaded domestic wastewater. *Sci. Total Environ.* 798, 149227 (2021).
11. Pena, A. C. C., Agustini, C. B., Trierweiler, L. F. & Gutterres, M. v. J. *Clean. Prod.* 263, 121618 (2020).
12. Murshid, S. & Dhakshinamoorthy, G. P. Application of an immobilized microbial consortium for the treatment of pharmaceutical wastewater: Batch-wise and continuous studies. *Chinese J. Chem. Eng.* 29, 391–400 (2021).
13. Chia, S. R. et al. CO₂ mitigation and phycoremediation of industrial flue gas and wastewater via microalgae-bacteria consortium: Possibilities and challenges. *Chem. Eng. J.* 425, 131436 (2021).
14. Hena, S., Fatimah, S. & Tabassum, S. Cultivation of algae consortium in a dairy farm wastewater for biodiesel production. *Water Resour. Ind.* 10, 1–14 (2015).
15. Konur, O. The scientometric analysis of the research on the algal foods. *Handb. Algal Sci. Technol. Med.* 485–506 (2020) doi:10.1016/B978-0-12-818305-2.00031-0.
16. Konur, O. The evaluation of the research on the biofuels: a scientometric approach | Publons. in *Handbook of Algal Science, Technology and Medicine* (2020).
17. Konur, O. The scientometric analysis of the research on the algal bioremediation. *Handb. Algal Sci. Technol. Med.* 607–627 (2020) doi:10.1016/B978-0-12-818305-2.00038-3.
18. Kang, Y. & Liu, R. Does the merger of universities promote their scientific research performance? Evidence from China. *Res. Policy* 50, 104098 (2021).

19. Konur, O. The scientometric evaluation of the research on the algae and bio-energy. *Appl. Energy* 88, 3532–3540 (2011).
20. Khan, S. A. R., Ponce, P., Yu, Z., Golpîra, H. & Mathew, M. Environmental technology and wastewater treatment: Strategies to achieve environmental sustainability. *Chemosphere* 286, 131532 (2022).
21. Muñoz, R. & Guieysse, B. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. *Water Res.* 40, 2799–2815 (2006).
22. Chinnasamy, S., Bhatnagar, A., Hunt, R. W. & Das, K. C. Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biofuel applications. *Bioresour. Technol.* 101, 3097–3105 (2010).
23. RK, H., A, B., SA, P. & B, J. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Res.* 42, 3435–3445 (2008).
24. de-Bashan, L. E. & Bashan, Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresour. Technol.* 101, 1611–1627 (2010).
25. Ramanan, R., Kim, B. H., Cho, D. H., Oh, H. M. & Kim, H. S. Algae–bacteria interactions: Evolution, ecology and emerging applications. *Biotechnol. Adv.* 34, 14–29 (2016).
26. MI, K., JH, S. & JD, K. The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. *Microb. Cell Fact.* 17, (2018).
27. Bashan, Y., de-Bashan, L. E., Prabhu, S. R. & Hernandez, J.-P. Advances in plant growth-promoting bacterial inoculant technology: formulations and practical perspectives (1998–2013). *Plant Soil* 2013 3781 378, 1–33 (2013).
28. Parmar, A., Singh, N. K., Pandey, A., Gnansounou, E. & Madamwar, D. Cyanobacteria and microalgae: A positive prospect for biofuels. *Bioresour. Technol.* 102, 10163–10172 (2011).
29. Hart, B. T. et al. A review of the salt sensitivity of the Australian freshwater biota. *Hydrobiol.* 1991 2101 210, 105–144 (1991).

30. Wahlen, B. D., Willis, R. M. & Seefeldt, L. C. Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. *Bioresour. Technol.* 102, 2724–2730 (2011).
31. Olguín, E. J. Dual purpose microalgae-bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a Biorefinery. *Biotechnol. Adv.* 30, 1031–1046 (2012).
32. Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I. & Jeison, D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 2015 144 14, 727–759 (2015).
33. Bhatnagar, A., Chinnasamy, S., Singh, M. & Das, K. C. Renewable biomass production by mixotrophic algae in the presence of various carbon sources and wastewaters. *Appl. Energy* 88, 3425–3431 (2011).
34. Oren, A. Industrial and environmental applications of halophilic microorganisms. *Environ. Technol.* 31, 825–834 (2010).
35. Moreno-Garrido, I. Microalgae immobilization: Current techniques and uses. *Bioresour. Technol.* 99, 3949–3964 (2008).
36. Markou, G., Vandamme, D. & Muylaert, K. Microalgal and cyanobacterial cultivation: The supply of nutrients. *Water Res.* 65, 186–202 (2014).
37. Subashchandrabose, S. R., Ramakrishnan, B., Megharaj, M., Venkateswarlu, K. & Naidu, R. Consortia of cyanobacteria/microalgae and bacteria: Biotechnological potential. *Biotechnology Advances* (2011) doi:10.1016/j.biotechadv.2011.07.009.
38. De-Bashan, L. E., Hernandez, J. P., Morey, T. & Bashan, Y. Microalgae growth-promoting bacteria as “helpers” for microalgae: a novel approach for removing ammonium and phosphorus from municipal wastewater. *Water Res.* 38, 466–474 (2004).
39. Gonçalves, A. L., Pires, J. C. M. & Simões, M. A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. *Algal Res.* (2016) doi:10.1016/j.algal.2016.11.008.
40. Henderson, R. K., Parsons, S. A. & Jefferson, B. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Res.* 44, 3617–3624 (2010).

Capítulo 4

Metodologia

Este capítulo apresenta a metodologia empregada para realização deste trabalho que está organizado em duas partes. Na primeira parte é estudada uma proposta de rota de biorrefinaria de microalgas para a produção de biocombustíveis e pontos de carbono com cultivo de microalgas em efluente de curtume em um processo termoquímico. É descrita a escolha do cenário de biorrefinarias os cálculos usados para rendimento de produtos finais da rota. Na segunda parte é descrita a síntese de nanopartículas de carbono a partir de biochar de microalgas, a metodologia empregada e os métodos de quantificação.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), no Laboratório de Controle e Integração de Processos (LACIP) do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Síntese Orgânica e Polímeros (Instituto de Química) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.1 Estudo de nova rota da biorrefinaria

Foi feita uma análise dos processos de uma biorrefinaria e em seguida proposta uma nova rota para produção de biocombustíveis e pontos de carbono.

4.1.1 Possíveis cenários para implantação de uma biorrefinaria

Primeiramente, foram analisados os possíveis cenários para construção de uma rota de biorrefinaria. A análise foi dividida em 4 etapas: (I) sistema de cultivo de microalgas; (II)

colheita de microalgas; (III) conversão de biomassa; e (IV) transformação em produtos finais. Para isso, dados experimentais relatados na literatura foram coletados dos bancos de dados Scopus e WoS. Em cada etapa, foram analisadas as operações unitárias e os principais parâmetros relevantes para a tomada de decisão e a configuração da rota da biorrefinaria.

4.1.2 Proposta da rota da biorrefinaria

A biorrefinaria de microalgas proposta visando o tratamento de efluentes de curtume (EC) para produzir biocombustíveis pela rota termoquímica (RT) foi denominada: biorrefinaria de microalgas EC-RT. A biorrefinaria de microalgas EC-RT proposta neste trabalho assume as premissas e condições avaliadas para cada uma das 4 fases anteriormente citadas.

Na primeira etapa que consiste no sistema de cultivo de microalgas foi selecionado com base em estudos relatados na literatura que se mostraram mais vantajosos e econômicos: (1) cepa de microalgas, (2) suprimento de dióxido de carbono (CO_2), (3) fonte de nutrientes, (4) tipo de biorreator e (5) fonte de iluminação.

Na segunda etapa, a técnica de colheita de microalgas foi analisada e apresentados os métodos mais utilizados e com maior eficiência e potencial econômico, sendo possível escolher os métodos a serem utilizados na biorrefinaria proposta.

Na terceira etapa, onde ocorre a conversão de biomassa em biocombustíveis, foram analisadas as metodologias usadas para a produção de biocombustíveis e proposta uma rota em que diversos produtos podem ser extraídos, além dos biocombustíveis.

Por fim, na última fase em que ocorre a transformação em produtos finais, foi apresentado um novo produto (pontos de carbono) para as biorrefinarias. Ao final foi calculado o rendimento de todos os produtos da biorrefinaria.

Com o intuito de propor uma nova rota de biorrefinaria para a produção de biocombustíveis e outros produtos de valor agregado, foi levado em consideração em cada uma das fases, processos que apresentam maior economia e possibilidade de reciclo de produtos. A biorrefinaria estruturada, aponta novos produtos de valor agregado que possam viabilizar a concorrência dos biocombustíveis com combustíveis tradicionais.

4.1.3 Cálculos dos rendimentos dos produtos

Os cálculos dos rendimentos dos produtos gerados na biorrefinaria EC-RT foram realizados com base nas premissas descritas em cada etapa da biorrefinaria. Para realização dos cálculos foram usadas as Equações 1 a 9. Um detalhamento dos cálculos é realizado a seguir.

1. Composição do meio para alimentar a lagoa aberta (ORP)

A partir da Equação 1 é possível calcular o volume total de cultivo a partir das considerações de diluição do efluente de curtume com efluente de esgoto (Saranya & Shanthakumar, 2019):

$$\begin{aligned} \text{volume total do cultivo} &= \text{volume do efluente de curtume} + \\ &\text{volume do efluente de esgoto} + \text{inóculo de microalga} \quad (\text{Eq. 1}) \end{aligned}$$

2. Produção de biomassa POR

Para calcular a biomassa recuperada do cultivo foi utilizada a Equação 2, baseada no rendimento alcançado por Saranya & Shanthakumar (2019) (3,51 g L⁻¹ de biomassa) e no reator proposto:

$$\begin{aligned} \text{recuperação do cultivo} &= \text{volume total do cultivo} * (90\%) \\ \text{biomassa} &= \text{recuperação do cultivo} * 3,51 \text{ g L}^{-1} * \text{volume do reator} \quad (\text{Eq. 2}) \end{aligned}$$

3. Frações produzidas na pirólise:

As frações de bioóleo (Equação 3), biochar (Equação 4) e gás (Equação 5) foram calculadas com referência nas quantidades de 42, 18 e 40%, respectivamente (Shirazi et al., 2020):

$$\text{bioóleo} = 42\% * \text{biomassa} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{biochar} = 18\% * \text{biomassa} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{gás} = 40\% * \text{biomassa} \quad (\text{Eq. 5})$$

4. Rendimento de gasolina e biodiesel:

O rendimento de gasolina e biodiesel foram calculados pelas equações 6 e 7, respectivamente. Para realização dos cálculos foram considerados 4,2 vezes o valor da biomassa para o rendimento de gasolina (galões) e 2,5 vezes a biomassa para o rendimento de biodiesel (galões) (Thilakaratne et al., 2014):

$$\text{Gasolina}(\text{gal}) = 4,2 * \text{biomassa} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\text{Biodiesel}(\text{gal}) = 2,5 * \text{biomassa} \quad (\text{Eq. 7})$$

5. Rendimento de Pontos de carbono

Foi realizado o cálculo de rendimento de pontos de carbono a partir de biochar através da Equação 8, levando em conta os resultados de rendimento obtidos na segunda parte deste trabalho (resultados experimentais):

$$\text{pontos de carbono} = 3,3\% \text{ de biochar} \quad (\text{Eq. 8})$$

6. Rendimento de CO₂

Por fim, com base nos dados de Lee et al. (2020a) foi calculada a quantidade de CO₂ presente no gás (Equação 9), que irá para a lagoa aberta:

$$\text{CO}_2 = 9 \text{ de } 17,5\% \text{ de gás} \quad (\text{Eq. 9})$$

4.2 Síntese de pontos de carbono

Foram realizados experimentos para obtenção de pontos de carbono a partir de biochar gerado na pirólise da biomassa das microalgas. Foram sintetizados pontos de carbono de biochar de microalgas através de despolimerização termoquímica com H₂SO₄ e KMnO₄ em diferentes concentrações. A caracterização dos CDs foi realizada por meio de intensidade de fluorescência, Potencial Zeta, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

4.2.1 Substrato e produtos químicos

A biomassa seca da microalga *Chlorella sorokiniana* foi cedida pela Olson Nutrition LTDA. Foram utilizados os seguintes produtos químicos de grau analítico recebidos de fornecedores locais: permanganato de potássio (KMnO_4), ácido sulfúrico H_2SO_4 , acetona, óxido de cromo (Cr_2O_3) e dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Água ultrapura (Gehaka) foi usada ao longo deste estudo.

4.2.2 Preparação de biochar

A biomassa da microalga *Chlorella sorokiniana* foi utilizada para gerar o biochar. A reação de pirólise foi realizada em um sistema em escala de laboratório desenvolvido pelo grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP). As informações do reator são apresentadas no Apêndice A.

O reator foi carregado com 150 g de biomassa seca e o sistema que estava na temperatura ambiente foi aquecido até a temperatura final de 500°C , com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 5°C min^{-1} . Durante o aquecimento foram coletados os produtos líquidos e queimados os produtos gasosos. Após atingida a temperatura final de pirólise, o aquecimento foi desligado e o reator resfriado até temperatura ambiente. Em seguida o biochar foi recolhido, pesado, triturado e peneirado com malha de 1 mm, a fim de se obter partículas menores.

4.2.3 Caracterização da biomassa de microalgas e biochar

A biomassa seca e o biochar foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As amostras secas foram aplicadas sobre uma superfície de alumínio e analisadas por FT-IR. Para investigar os possíveis grupos funcionais existentes nas nanopartículas obtidas, foram coletados espectros FT-IR por um espectrofotômetro (modelo PerkinElmer) com um amostrador de 4000 a 650 cm^{-1} com 16 velocidades de varredura, as análises espectrais foram realizadas usando o software Spectragryph versão 1.1 (Spectroscopy Ninja).

A análise termogravimétrica foi realizada no SDT Q600 V20.9 Build 20 (TA instruments). As amostras foram analisadas na faixa de temperatura de 28°C a 800°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de atmosfera de N₂.

4.2.4 Despolimerização do biochar

Na etapa de despolimerização termoquímica do biochar das microalgas foi realizado um estudo preliminar com o objetivo de avaliar qual seria o melhor agente a ser utilizado (KMnO₄ ou H₂SO₄).

Os agentes despolimerizantes foram avaliados separadamente. Foi usada uma variável (concentração) em um delineamento experimental composto central 1 × 5 e um nível: composto químico. O primeiro a ser avaliado foi o permanganato de potássio KMnO₄ denominado como biochar BK. As concentrações químicas avaliadas de KMnO₄ foram 0, 1,46, 5, 8,54 e 10% da massa, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Design do composto central para avaliar o composto químico (KMnO₄) e a concentração

KMnO ₄	Amostra
0,00 %	B
1,46 %	BK1,46
5,00 %	BK5,0
5,00 %	BK5,0
8,54%	BK8,54
10,00%	BK10,0

As amostras contendo 5% de biochar foram misturadas em frascos Erlenmeyer com adição de 20 mL de água nas respectivas concentrações de KMnO₄ (Tabela 2). As amostras foram aquecidas por 3 horas a 15 psi e 120°C. Após a despolimerização, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 20 min em temperatura ambiente para separar as partículas maiores. 20 mL de acetona foram adicionadas à fase líquida, formando uma segunda fase (pouco visível). As fases foram separadas por centrifugação (4000 rpm por 20 min) (Han et

al., 2017). A fase superior foi tratada por evaporação rotativa até secar. Os sólidos foram obtidos após mais duas extrações com 20 mL de acetona.

Em seguida, os sólidos foram ressuspensos em água e ultrassonicados por 20 min a 50% da potência (200 W) (Branson, W450®). As amostras foram purificadas com bolsa de diálise ($M_w = 12.000$ a 14.000 Da) por 24 h e um recipiente contendo 500 mL de água ultrapura. Após este processo as amostras foram filtradas com membrana de acetato de celulose de $0,2 \mu\text{m}$ (Merck Milipore) para remover impurezas. As amostras foram secas e ressuspensas em água ultrapura na concentração de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ e mantidas a 4°C até que as análises de caracterização fossem realizadas.

O rendimento dos pontos de carbono para as amostras sintetizadas com KMnO_4 (CD-BK) foi calculado a partir da quantidade produzida mg por 5 g de biochar utilizados na despolimerização. Um esquema das etapas para a síntese de pontos de carbono é mostrado na Figura 6.



Figura 6: Ilustração esquemática da etapa de síntese de pontos de carbono

A mesma metodologia foi seguida para despolimerização com ácido sulfúrico (H_2SO_4). As concentrações químicas avaliadas foram as mesmas anteriores (0, 1,46, 5, 8,54 e 10%), conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Concentração do H₂SO₄ utilizadas no delineamento composto central

H ₂ SO ₄	Amostra
0,00 %	B
1,46 %	BH1,46
5,00 %	BH5,0
5,00 %	BH5,0
8,54%	BH8,54
10,00%	BH10,0

Testes preliminares foram realizados com H₂SO₄, porém, essas amostras apresentaram baixa intensidade de fluorescência e, portanto, foram descartadas e o estudo seguiu utilizando apenas KMnO₄.

4.2.5 Caracterização de pontos de carbono

Os pontos de carbono foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de emissão e potencial Zeta.

A espectroscopia de Emissão (PL) foi registrada por um espectrofotômetro (UV-2550, Shimadzu), os espectros de absorção e emissão e as medições foram realizadas na região de 400 a 650 nm.

O potencial Zeta e a condutividade foram obtidos o pelo equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern).

4.2.6 Análise estatística

A análise estatística dos dados de intensidade de fluorescência foi realizada no Microsoft Excel (versão 2012). Os valores de significância estatística para as médias foram

avaliados usando ANOVA (teste F de análise de variância). As diferenças foram aceitas como significativas quando o valor de p foi $< 0,05$.

Após avaliação estatística, as amostras sintetizadas com 8,54% (CD-BK8,54) e 10% (CD-BK10,0) de KMnO_4 foram selecionadas para dar continuidade aos experimentos.

Das amostras selecionadas (CD-BK8,54 e CD-BK10,0) foram coletadas imagens de microscopia de força atômica (AFM, através do equipamento Shimadzu modelo SPM-9500J3). Os espectros de FT-IR também foram coletados para estas amostras.

4.2.7 Detecção fluorescente de Cr (VI) e Cr (III)

Foram testadas a detecção de fluorescência após adição dos íons Cr (III) e Cr (VI) em solução nas amostras CD-BK8,54 e CD-BK10,0. De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil, o limite permitido para Cr (VI) para lançamento de esgoto tratado é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr (III) (Conama, 2008). Portanto, a faixa de análise selecionada foi abaixo destes valores para garantir a detecção de concentrações menores: $0,01 \text{ mg L}^{-1} - 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para os íons Cr (VI) e $0,1 \text{ mg L}^{-1} - 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr (III).

Amostras de CD-BK8,54 e CD-BK10,0 foram adicionadas em uma solução de íons metálicos em uma proporção de 3:1 em volume, separadamente. A mistura foi homogeneizada e, após 10 minutos, os espectros de emissão luminescente foram obtidos em triplicata. As intensidades correspondentes de fluorescência das soluções com Cr (III) e Cr (VI) com pontos de carbono foram registradas (F). A extinção da fluorescência foi analisada através dos valores de F/F_0 , onde F_0 é a intensidade de fluorescência das amostras de CDs sem o metal.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo são analisados os possíveis cenários de uma biorrefinaria de microalgas e descrita uma biorrefinaria proposta para produção de gasolina, biodiesel e pontos de carbono. e os resultados experimentais da síntese de pontos de carbono a partir de biochar são apresentados e discutidos.

5.1 Proposta de uma nova rota de biorrefinaria

5.1.1 Sistema de cultivo de microalgas

A eficiência de uma biorrefinaria depende principalmente de cinco fatores essenciais para o cultivo de microalgas: (1) cepa de microalgas, (2) suprimento de dióxido de carbono (CO₂), (3) fonte de nutrientes, (4) tipo de biorreator e (5) fonte de iluminação.

- *Cepa de microalgas*

As microalgas têm uma grande diversidade com cerca de 300.000 espécies existentes. No entanto, atualmente há um conhecimento mais profundo de apenas aproximadamente 40.000 espécies (Nilesh Hemantkumar & Ilza Rahimbhai, 2019; Safi et al., 2014). Na busca de melhores resultados, vários estudos investigaram microalgas que possuem aplicações biotecnológicas comerciais altamente promissoras. Um pequeno número de espécies é relatado na literatura com excelente potencial industrial, sendo a *Chlorella*, *Dunaliella* e *Arthrospira* considerados as principais microalgas cultivadas na indústria e as mais pesquisadas (de Carvalho et al., 2020; Madeira et al., 2017; Mobin & Alam, 2017; Morais Junior et al., 2020). *Chlorella* é um gênero de microalgas verde, unicelular do filo Chlorophyta. Pode se adaptar em diferentes ambientes, obtendo uma composição variada de proteína (5 a 58%), carboidratos (5 a 25%) e lipídios (2 a 84%), de acordo com o meio que

está sendo cultivada (Tandon & Jin, 2017). É considerada uma boa alternativa para o crescimento em águas residuais pois se adapta facilmente, além de produzir grandes quantidade de biomassa que pode ser usada para produção de biocombustíveis (Lam et al., 2017).

- Fornecimento de dióxido de carbono

Outro fator que influencia fortemente o crescimento é a fonte de carbono. Concentrações mais altas de biomassa podem ser alcançadas quando a injeção de CO₂ é realizada (Supriyanto et al., 2019) [25]. A aeração é essencial para manter o ambiente homogêneo e, quando realizado com CO₂, fornece os requisitos de carbono das microalgas. No conceito de biorrefinaria de microalgas EC-RT, o uso do dióxido de carbono gerado no próprio estágio de pirólise (após ser separado de outros gases) para o cultivo é uma maneira de reduzir as emissões de fontes de gases de efeito estufa causados por CO₂, garantir que o cultivo seja mantido homogêneo e suprir as necessidades de carbono. Além disso, aumenta a proporção de custo-benefício dos produtos finais das biorrefinarias, à medida que o CO₂ de outro estágio do processo é reutilizado.

- Fonte de nutrientes

Para o crescimento de microalgas, é necessário fornecer regularmente nutrientes específicos, como fósforo, nitrogênio, ferro e enxofre. Esses nutrientes são facilmente encontrados em alguns tipos de águas residuais (Ovsyannikova et al., 2020). Os efluentes da indústria de couro (EC) apresentam grandes quantidades de carga orgânica e nutrientes, como fósforo e nitrogênio. Uma pesquisa foi realizada nos bancos de dados com as palavras-chave: *Chlorella, wastewater, effluents and tanneries*. Os estudos dos últimos cinco anos, que usam as microalgas *Chlorella* para tratar as águas residuais de um curtume completo (Ribeira, Curtimento e Acabamento) (Hansen et al., 2021), são apresentados na Tabela 4.

Os efluentes da indústria do couro apresentam grandes quantidades de carga orgânica e de nutrientes, como fósforo e nitrogênio. Os curtumes são classificados em: (i) curtumes integrados - beneficiam couro verde ou preservado para obtenção de couro acabado, incluindo todas as etapas do processo (ribeira, curtimento e acabamento), (ii) curtumes de curtimento – processam couro verde ou preservado para obtenção de materiais intermediários (curtidos) (iii) curtumes de processo de acabamento - processam couro

curtido (*wet-blue*) para obter couro acabado (Hansen et al., 2021). Os curtumes integrados são os que geram todo o efluente da indústria do couro (ribeira, curtimento e acabamento). Todos os estudos referenciados usam efluentes da indústria de couro de todas as fases de processamento, ou seja, desde a etapa de ribeira até o acabamento final.

Tabela 4: Estudos recentes de microalgas *Chlorella* usados no tratamento de efluentes de curtume (EC)

Diluições do efluente de curtumes	Tratamento prévio	Biomassa	Espécie	Referência
30% EC 70% Esgoto	Não	3.51 g L ⁻¹	<i>C. vulgaris</i>	(Saranya & Shanthakumar, 2019)
EC e Esgoto doméstico	Tratamento secundário	-	<i>C. vulgaris</i>	(Nagabalaji et al., 2019)
100%	Tratamento secundário	-	<i>C. vulgaris</i>	(Nagabalaji et al., 2020)
100%	Pré-tratamento com ozônio	1.06 g L ⁻¹ .	<i>C. sorokiniana</i>	(Saranya & Shanthakumar, 2020)
100%	Lodo ativado convencional e biochar	-	<i>C. prototecoides</i>	(Sforza et al., 2020)
40% EC 60% água destilada	Não	0.64 g L ⁻¹	<i>C. variabilis</i>	(Nagi et al., 2020)

Os trabalhos de Nagabalaji et al., 2019, 2020; Saranya & Shanthakumar, 2020; Sforza et al., 2020 realizaram o tratamento do efluente antes da fitorremediação com microalgas *Chlorella*. Enquanto, Nagi et al., (2020) e Saranya & Shanthakumar, (2019) não usaram tratamento prévio ao cultivo de microalgas em EC, sendo a principal diferença entre os

trabalhos encontrados, optando-se por usar trabalhos sem tratamento prévio. No entanto, as águas residuais não tratadas de curtumes precisaram ser diluídas devido à alta carga química e orgânica que afeta o desenvolvimento da biomassa e a turbidez, que perturbam a entrada de luz na colheita (A. C. C. Pena et al., 2020). Além disso, o Cr (III) é um metal facilmente encontrado em curtume, sendo que altas concentrações deste metal pode inibir o crescimento destes microrganismos (Agustini et al., 2018). Saranya & Shanthakumar (2019) usaram 30% EC + 70% de esgoto para cultivo, alcançando um crescimento de 3,51 g L⁻¹ de microalgas, enquanto Nagi et al. (2020) usaram 40% EC + 60% de água destilada, atingindo 0,64 g de L⁻¹ de biomassa de microalgas. Dessa forma, o uso de 30% de EC com 70% de esgoto Saranya & Shanthakumar (2019), mostrou um maior crescimento de biomassa, além de não haver necessidade de tratamento prévio das águas residuais ou diluição com água limpa.

- Tipo de biorreator

A escolha de tanques abertos ou sistemas fechados também é crítica. As lagoas abertas têm sido usadas há muito tempo para o cultivo de microalgas em larga escala devido à sua construção simples e uma operação relativamente fácil. Globalmente, mais de 80% da biomassa de algas é gerada em lagoas abertas, principalmente devido ao menor investimento para esses sistemas (Chew et al., 2018; Rawat et al., 2011) e a construção e operação são mais fáceis do que os sistemas fechados (Zuccaro et al., 2019). As lagoas abertas sem agitação são mais econômicas, sendo mais simples de gerenciar e é considerada a melhor opção em grande escala (Prussi et al., 2014). No entanto, o crescimento das microalgas é baixo. Portanto, é necessário arejar com CO₂ para obter um maior rendimento em biomassa.

É essencial considerar que o sistema de cultivo de microalgas aberto está sujeito a flutuações de temperatura, exposição à contaminação, evaporação da água e variação de pH (Zuccaro et al., 2019).

- Fonte de iluminação

A luz é outro fator crucial para o crescimento de microalgas. Molazadeh et al. (2019) diferenciaram a luz para cada tipo de sistema: os sistemas fechados geralmente estão sob luz artificial e ao ar livre sob luz solar. Para o cultivo de microalgas, a luz solar é uma

fonte alternativa à luz artificial, pois é uma fonte natural e econômica para o processo (T. T. D. Nguyen et al., 2022; Rashid et al., 2015).

5.1.2 Colheita das microalgas

Após o cultivo de microalgas, a colheita é uma etapa sequencial para recolher a biomassa do meio de cultura. Essa etapa é responsável pela maioria dos custos da produção de biomassa de microalgas em escala industrial, pois representam 20 a 30% dos custos do processo de produção de biomassa (Christenson & Sims, 2011; Salim et al., 2011). As microalgas crescem em suspensão com baixa concentração, têm um tamanho entre 2 e 20 μm e sua densidade próxima à água dificulta o processo de separação (Yin et al., 2020). Além disso, eles permanecem estáveis em suspensão, pois apresentam estabilidade coloidal devido à carga negativa na superfície celular e à secreção de matéria orgânica intracelular que estabiliza as partículas no meio de cultura, tornando a separação de biomassa ainda mais desafiadora (Behera et al., 2020).

A literatura apresenta vários métodos para a colheita de biomassa de microalgas: centrifugação (Abu-Shamleh & Najjar, 2020; Molina-Miras et al., 2019), sedimentação (Sung et al., 2019; Wei et al., 2020), filtração (Lau et al., 2020; F. Zhao et al., 2020), coagulação (Loganathan et al., 2018; Silva et al., 2021), floculação (Rashid et al., 2019; Q. Wang, Oshita, et al., 2021) e flotação (Alkarawi et al., 2021; Z. Huang et al., 2019). Para escolher a técnica a ser aplicada na biorrefinaria de microalgas EC-RT, deve-se considerar a cepa de microalgas, o consumo de energia, os produtos químicos aplicados e os danos que podem causar aos produtos finais. Além disso, ao selecionar um método de colheita apropriado, deve-se considerar o nível aceitável de umidade na biomassa para o próximo estágio do processo (Molina Grima et al., 2003). A Tabela 5 resume alguns aspectos, vantagens e desvantagens importantes das técnicas mais usadas para a colheita de microalgas e se são aplicáveis ou não para separação da *Chlorella vulgaris*.

Tabela 5 : Aspectos importantes dos principais métodos de colheita da biomassa de microalgas

Técnicas de colheita	<i>Chlorella vulgaris</i>	Custos de operação e manutenção	Larga escala	Recuperação (%)	Vantagem	Desvantagem	Referencias
Centrifugação	Aplicável	Custo elevado, devido aos altos requisitos de energia	Adequado	>90	Alta eficiência Método rápido Não são necessários produtos químicos	Alto Consumo de energia Possibilidade de danos a célula	(Nejati et al., 2020; Pankratz et al., 2020)
Sedimentação	Não aplicável	Baixo custo	Adequado	10–50	Tecnica fácil Reuso da água	Método lento Não é possível aplicar em todas as espécies	(Najjar & Abu-Shamleh, 2020)
Filtração	Não aplicável	A limpeza de membranas e a troca regular de filtros são caras	Adequado	20–87	Não causa danos a célula Sem produtos químicos Alta eficiência	Processo lento Possibilidade de entupimento	(Mathimani & Mallick, 2018)
Floculação	Aplicável	Coagulantes e floculantes são caros	Adequado	50–90	Fácil e rápida Baixo dano a célula	Floculantes na biomassa Floculantes podem ser caros e tóxicos	(Nitsos et al., 2020)
Flotação	Aplicável	Coagulante caro Ar é barato	Adequado	80–90	Curto tempo de operação Eficiência de 90%	Controle do tamanho das bolhas Surfactantes e coagulantes na biomassa	(Leite et al., 2019, 2020)

Os métodos convencionais de colheita de microalgas são centrifugação, sedimentação e filtração (Kadir et al., 2018). Esses métodos podem ser combinados com

outros métodos, como floculação, coagulação ou flotação, para reduzir custos ou tornar o processo mais eficiente (Aliyu et al., 2021; Kadir et al., 2018).

A centrifugação é um método que aplica forças centrífugas para separar a biomassa de microalgas do meio de crescimento. A centrífuga pode ser usada para recuperar todos os tipos de microalgas e é simples de esterilizar e limpar (Aliyu et al., 2021). No entanto, esse método possui alta demanda de energia, tornando o processo caro (Kadir et al., 2018). Após a centrifugação, a umidade das microalgas coletadas é equivalente a aproximadamente 20% (Nejati et al., 2020; Pankratz et al., 2020).

A floculação é um dos métodos convencionais que recebeu mais atenção devido à sua baixa demanda e simplicidade de energia (Taghavijeloudar et al., 2023). Esse método é promissor, pois aglomera pequenas partículas (células) em grupos maiores que facilitam os processos de sedimentação, filtração e centrifugação (Kadir et al., 2018). Fasaei et al., (2018) relataram a avaliação de 28 cenários para colheita e desidratação em larga escala de microalgas através do desempenho técnico-econômico. Após a colheita, os resultados mostraram custos totais mais baixos com o aumento da concentração usando a técnica de floculação. Houve uma redução significativa de volume (50 vezes para o sistema de cultura) com menos consumo de energia. Os autores concluíram que as operações de floculação seguidas de filtração da membrana ou uma etapa de acabamento como a centrifugação são economicamente atraentes.

A floculação pode ser realizada com floculantes químicos ou naturais. Na floculação química (que usa coagulantes metálicos), a biomassa tem muitos metais no final do processo de colheita. Além disso, os coagulantes metálicos resultam em um alto custo para o processo e, dependendo das quantidades usadas, é uma alternativa ambientalmente hostil (Mahata et al., 2021; T. D. P. Nguyen et al., 2019). A floculação pode ser realizada com floculantes naturais, que são mais baratos e são ecológicos. Entre eles estão os taninos de vegetais usados na indústria de couro para couros para o curtimento (Auad et al., 2019).

Nos trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa do LACOURO, o tanino vegetal de acácia mostrou eficiência de recuperação de biomassa de aproximadamente 98% para as microalgas *Chlorella sp.* com 200 mg⁻¹ de tanino vegetal por biomassa Chl, sem ajuste de pH, tempo de mistura de 2 min (20 rpm) e tempo de sedimentação de 5 min (Tolfo Da

Fontoura, 2017). O método de floculação para a colheita de biomassa usando um floculante natural não apresenta risco ambiental. Desta forma, optou-se por seguir o modo de floculação de centrifugação.

5.1.3 Conversão de biomassa em biocombustível

Os trabalhos científicos encontraram foco no uso de microalgas para a produção de biocombustíveis de terceira geração. Diferentes maneiras de converter biomassa de microalgas em biocombustíveis e subprodutos são relatados na literatura. A conversão termoquímica, bioquímica e química é possível para a produção de biocombustíveis a partir de microalgas (Z. Huang et al., 2022; B. Wang et al., 2022).

A conversão química em biodiesel é considerada o método de transesterificação ácido/catalítico e transesterificação de fluidos supercríticos e dá origem ao biodiesel como o principal produto. A transesterificação ácida/catalítica ocorre em dois estágios: o óleo é extraído de microalgas e convertido em um éster metílico de ácidos graxos. Após a remoção de lipídios, a biomassa restante pode ser usada para recuperação de proteínas, produção de fertilizantes e digestão anaeróbica. A conversão química de biomassa em biocombustíveis acoplada em biorrefinarias de microalgas está bem estabelecida na literatura, com muitos trabalhos abordando essa técnica. Quatro cenários de biorrefinaria para extração lipídica prévia e produção de biocombustíveis foram desenvolvidos e analisados por Ubando et al. (2020) - 1: Extração lipídica com hexano, seguido de extração de proteínas e produção de fertilizantes e metano; 2: Extração lipídica com hexano, produção de metano e fertilizante; 3: Extração lipídica com hexano, produção de biomassa seca; 4: Extração lipídica com 2-metiltetra-hidrofurano, produção de metano e fertilizantes.

A conversão bioquímica (fermentação, digestão anaeróbica e fotólise é um processo que ocorre lentamente, transformando a biomassa em produtos específicos, como bioetanol, biohidrogênio, biogás, entre outros (Aliyu et al., 2021). É um processo que consome baixas quantidades de energia e é ecológico, devido ao fato que não é necessário adição de reagentes químicos no processo (Choo et al., 2019). No entanto, são processos demorados e de baixo rendimento.

Os processos termoquímicos para a conversão de biomassa incluem torrefação, pirólise, gaseificação, liquefação hidrotérmica ou combustão (Das et al., 2021). Essas

técnicas são operações com condições flexíveis de temperatura e ajuste de distribuição do produto (C. Yu et al., 2021). Entre esses métodos termoquímicos, a pirólise é uma das técnicas mais robustas e desenvolvidas para transformar produtos energéticos e chamar a atenção para a produção de um maior rendimento de energia do que outras tecnologias de conversão termoquímica (Sotoudehniakarani et al., 2019). A principal diferença é que a pirólise é um processo endotérmico, e a maioria dos processos termoquímicos é exotérmica (combustão, torrefação e liquefação hidrotérmica) (D. J. Lee et al., 2020; Shimizu et al., 2021). O processo de pirólise acoplado à biorrefinaria de microalgas ainda é pouco discutido na literatura.

O processo de pirólise consiste na decomposição termoquímica de matéria orgânica sem oxigênio e altas temperaturas (entre 300 ° C e 700 ° C), produzindo biochar e gases: CH₄, CO₂, H₂ e CO (W. Hu et al., 2021; Taberner et al., 2012). Vários tipos de reatores projetados já foram testados quanto à pirólise, como cone de rotação, queda livre, vácuo, leito fluidizado, ablativo e rotativo (Veses et al., 2014). O reator rotativo possui um design simples que requer um baixo fluxo de gás transportador e apresenta construção relativamente barata, e é ideal para pirólise rápida em larga escala (Campuzano et al., 2019). Além disso, a biomassa que passa pela centrífuga (sai com 20% de umidade) não precisa passar por secagem adicional antes que o processo termoquímico seja realizado, uma vez que o reator pode ser alimentado com biomassa úmida, resultando em economia no processo.

Durante a pirólise rápida das microalgas, altos rendimentos de óleo podem ser alcançados a uma temperatura de 400-600 ° C, devido às taxas de aquecimento rápido e ao tempo de permanência, evitando reações colaterais e minimizando a formação de biochar (F. Li et al., 2019).

O bio-óleo obtido de *C. vulgaris* pelo processo de pirólise convencional não pode ser usado diretamente como diesel ou gasolina devido à sua viscosidade, alto teor de oxigênio, instabilidade térmica e baixa corrosividade. Após a obtenção do bio-óleo, em alguns casos é necessária a etapa de melhoramento, o que pode ser feito através de destilação, hidrotreatamento ou mesmo pirólise catalítica para que frações similares a diesel ou gasolina possam ser obtidas (X. J. Lee et al., 2020a). A destilação ou hidrotreatamento requer alta pressão, alta temperatura que ainda apresenta alguns gargalos. A pirólise catalítica pode modificar produtos voláteis e ser integrada ao processo, o que é considerado um método

importante para melhorar a qualidade do óleo de pirólise. Com a adição de catalisadores na pirólise, a qualidade do produto principal (bio-óleo) melhora à medida que a biomassa é dividida em moléculas de menor peso molecular. A adição do catalisador reduz as quantidades de oxigênio e nitrogênio, melhorando a estabilidade do bio-óleo e evitando a polimerização (Q. Li et al., 2020).

O número de catalisadores testados em pirólise ainda é limitado. As zeólitas estão entre os catalisadores mais utilizados na pirólise catalítica, pois são eficientes e seletivos, tornando as características do bio-óleo mais perto dos combustíveis de transporte. Os catalisadores ácidos baseados em zeólitas são usados principalmente porque apresentam estruturas com poros aprimorados e menor teor de ácido formando gasolina aromática (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) (Jia et al., 2017). Pesquisas recentes mostram que é possível melhorar o rendimento aromático e reduzir a formação de coque usando zeólitas. As zeólitas modificados por metal promovem a reação de oxigenação e a reação de aromatização de olefina e retém a capacidade de seletividade (M. Huang et al., 2020, 2021). Portanto, através da pirólise catalítica, é possível obter compostos aromáticos de alta qualidade, eliminando a necessidade de separação ou outros tratamentos caros para que o bio-óleo seja usado diretamente como uma mistura para diesel ou gasolina (Shamsul et al., 2017).

A característica da biomassa e as condições operacionais da pirólise podem alterar as proporções dos produtos gerados (D. J. Lee et al., 2020). Através de uma pesquisa realizada no banco de dados com as palavras-chave "Catalytic fast pyrolysis", "*Chlorella*" e "Zeolite", foi possível encontrar trabalhos realizados nos últimos 5 anos que realizaram a rápida pirólise catalítica da biomassa de *Chlorella*. A Tabela 6 apresenta os estudos de pirólise rápida catalítica realizados com a biomassa de microalgas de *Chlorella*.

Tabela 6: Estudos de pirólise rápida catalítica com biomassa de microalgas de *Chlorella* nos últimos 5 anos

Temperatura	Bio-óleo (%)	Biochar (%)	Gás (%)	Espécies	Referência
650 °C	38.2	38,9	22.9	<i>Chlorella</i>	(Yao et al., 2019)
700 °C	38.8	27.6	33.6	<i>vulgaris</i>	
450 °C	<30.0	42.5	< 30.0	<i>Chlorella</i>	(Sotoudehniakarani et al., 2019)
500 °C	<45.0	>30.0	< 30.0		
550 °C	47.7	>30.0	>20.0		
450 °C	34.0	25.0	41.0	<i>Chlorella</i> <i>sorokiniana</i>	(Shirazi et al., 2020)
500 °C	39.0	19.0	42.0		
550 °C	42.0	18.0	40.0		

Alguns dos estudos encontrados não apresentaram dados sobre o biochar e rendimento de gás, tornando impossível usá-los como referência. Shirazi et al. (2020) estudaram o efeito da temperatura da pirólise e obtiveram uma maior produção de bio-óleo (42%) a uma temperatura de 550 ° C. O rendimento de biochar e gás foi de 18% e 40%, respectivamente.

5.1.4 Obtenção dos produtos finais

A pirólise da biomassa de microalgas produz três produtos: bio-óleo, biochar e gás. O óleo pirolítico geralmente contém água, formando a fase aquosa (água e outros produtos solúveis em água) e a fase oleosa (Yang et al., 2019). A fração sólida gerada é chamada biochar (material poroso). O gás de síntese é uma mistura de gases formados durante a pirólise (X. J. Lee et al., 2020b).

- Bio-óleo

Os óleos gerados em pirólise são viscosos, escuros e corrosivos, contendo hidrocarbonetos, ácidos, álcoois, fenóis, açúcares, furanos, poliaromáticos, compostos de

nitrogênio e carbonilas (Ganesan et al., 2020). O bio-óleo pode gerar energia (calor) queimando em caldeiras ou refinada para combustíveis de transporte (Taberner et al., 2012). Sotoudehniakarani et al. (2019) relataram $55,0 \pm 3,00\%$ de água no bio-óleo obtido com pirólise catalítica rápida da biomassa de *Chlorella* a 550°C . Dessa forma, a fração orgânica de 45% pode ser convertida em biocombustíveis. A transformação do bio-óleo gerada em pirólise em biocombustíveis de transporte pode ocorrer principalmente a partir da separação dos hidrocarbonetos benzênicos benzeno, tolueno e xileno (BTX) (quando presente), hidroprocessamento e fracionamento. Na metodologia adotada por Thilakaratne et al. (2014), o BTX é separado por destilação após pirólise catalítica. Os compostos pesados restantes são enviados para hidroprocessamento e fracionamento, dando origem a produtos de gasolina e diesel sem processos adicionais (Thilakaratne et al., 2014).

Na etapa de hidroprocessamento, o bio-óleo reage com hidrogênio na presença de um catalisador e calor. Esse processo remove átomos de cloro, nitrogênio, oxigênio e enxofre e reduz a corrosividade e a viscosidade do bio-óleo (Thilakaratne et al., 2014). O bio-óleo hidrotratado reage com hidrogênio na presença de um catalisador para remoção completa do oxigênio fracionado em uma mistura de gasolina e óleo diesel (Brown et al., 2013).

Baseado em Thilakaratne et al. (2014), foi possível calcular o rendimento de gasolina (4,2 galões por toneladas métricas de biomassa seca) e diesel (2,5 galões por toneladas métricas de biomassa seca) a partir das toneladas de biomassa gerada no processo.

- Biochar

O biochar derivado da pirólise é um material rico em carbono. Possui propriedades físico-químicas vantajosas, como estabilidade mecânica e térmica, alta área específica, condutividade elétrica e baixo custo. Essas características tornam o biochar adequado para várias aplicações (K. L. Yu et al., 2017b).

Um uso simples e amplamente utilizado é aplicado em solos para o sequestro de carbono e aumento da fertilidade (Roy & Dias, 2017). Aplicações como carvão ativado para produto químico (Q. Wang, Yu, et al., 2021), farmacêutico (Zhu et al., 2022) e outras indústrias (Kan et al., 2016) também estão se expandindo.

Uma área específica maior de $351\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ foi observada para o biochar de *Chlorella* produzido a 550°C , em comparação com as temperaturas de pirólise de 450°C e 650°C , 266 e

151 m² g⁻¹, respectivamente (Amin et al., 2020). O biochar mostrou poros grandes, aleatórios e bem formados com uma superfície carregada negativamente. Assim, o biochar gerado pode passar por uma etapa de ativação e ser usado como um adsorvente. A ativação química é um processo de estágio único, no qual a conversão de biomassa residual em um resíduo carbonáceo e o desenvolvimento de porosidade ocorre em uma única etapa (Chowdhurya & Panb, 2021).

O desenvolvimento de adsorventes baratos para a remoção seletiva de gases tem sido objeto de muitos trabalhos de pesquisa para realizar a separação de gás. O carbono ativado recebeu muita atenção devido à sua grande área superficial, porosidade, hidrofobicidade intrínseca, baixa reatividade de ácido/base e excelente termostabilidade (Chowdhurya & Panb, 2021).

Recentemente, a síntese de nanopartículas de carbono (pontos de carbono) foi proposta a partir do biochar resultante da pirólise da biomassa de microalgas (A. Pena et al., 2023; Plácido et al., 2019). Uma proposta para sintetizar nanopartículas de carbono (pontos de carbono) do biochar de microalgas foi apresentada pela primeira vez por Plácido et al. (2019). Essas nanopartículas têm características que podem ser aplicadas como sensores para íons de metais pesados em sistemas aquosos. Outra aplicação comum é como um adsorvente para poluentes do solo e da água. Suas características, muito próximas ao carbono ativado (carbonilos, hidroxilos e outros) fazem com que esse material se ligue facilmente com poluentes orgânicos ou inorgânicos, como metais no solo ou na água (Ahmad et al., 2014). O biochar das microalgas *Chlorella vulgaris* tem uma alta presença de heteroátomos, principalmente como C, N, P e K, permitindo a aplicação desses biomateriais como sensores, dispositivos de armazenamento de energia e capacitores (Binda et al., 2020).

Plácido et al. (2019) avaliaram a transformação de biochar de microalgas em pontos de carbono e sua aplicação subsequente como sensores de íons de quatro íons metálicos (Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺). A fluorescência do material proposto era estável em uma ampla faixa de pH e resistente à fotodegradação, tornando-o adequado como uma sonda de fluorescência. A fluorescência dos pontos de carbono (CDs) foi extinta por todos os íons metálicos e exibiu diferentes níveis de temperatura.

Essa é uma maneira de sintetizar CDs fácil e ecológica, agregando valor ao resíduo de biochar gerado na etapa de pirólise. Os pontos de carbono atraíram muita atenção recentemente devido a suas propriedades (condutividade elétrica, estabilidade térmica, resistência mecânica, resistência química, fotoluminescência, baixo custo e fácil funcionalização da superfície) (Sikiru et al., 2023).

- Gás

Além de biochar, os gases de baixo peso molecular são gerados durante o processo de pirólise. Os principais gases gerados na etapa de pirólise são CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e H₂ (Du et al., 2021). As espécies gasosas dominantes do gás de síntese produzido é o CO₂, variando de 9 a 17,5%, seguido por CO (1,0 - 2,2%) e outros hidrocarbonetos leves, como CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e H₂ (X. J. Lee et al., 2020a). CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e H₂ podem ser separados por membranas densas e compostas com base em poli-hexilmetilsiloxano (Grushevenko et al., 2020). O CO₂ pode ser reciclado e usado para arejar microalgas em crescimento (Aliyu et al., 2021).

5.1.5 Proposta da rota de biorrefinaria

Diferentes caminhos foram apresentados nas seções anteriores para a produção de biocombustíveis e produtos adicionados no processo. Sendo assim, a partir da análise realizada na literatura, uma rota de biorrefinaria das microalgas para a produção de biocombustíveis é proposta na Tabela 7. A rota é dividida em 4 partes e em cada uma delas são apresentadas suas características.

Para o sistema de cultivo de microalgas, as microalgas do gênero *Chlorella* foram selecionadas, porque possuem altas composições lipídicas em sua biomassa. Além de se adaptar facilmente a diferentes tipos de águas residuais. Nesta proposta de biorrefinaria a lagoa aberta, juntamente com o CO₂ liberado na etapa de pirólise e a luz solar foram escolhidos, pela facilidade e economia.

Tabela 7: Condições de cultivo de microalgas na Biorrefinaria EC-TR

	Microalga	Condições de cultivo	Meio de cultivo
1. Sistema de cultivo da microalga	<i>Chlorella</i>	CO ₂ produzido na pirólise Luz solar Lagoa aberta	30% Efluente de curtume 70% esgoto urbano
2. Colheita da biomassa	Floculação		Centrifugação
	200 mg tanino vegetal/g de (Chl) Sem ajuste de pH 20 rpm (2 min) Sedimentação (5 min)		Redução da umidade na biomassa para 20%
3. Conversão da biomassa	Termoquímico		Conversão
	Pirólise Rápida Reator de tambor rotativo Catalítica (Zeólita modificada com Zn) 550°C		42% bio-óleo 18% biochar 40% gás
4. Transformação em produtos finais	Bio-óleo	Biochar	Gás
	Hidroprocessamento: gasolina e diesel	Síntese de pontos de carbono: sensor de metais	Separação dos gases com membrana CO ₂ usado na etapa de cultivo

Desta forma, a pesquisa que não realizou o tratamento anterior nas águas residuais do curtume foi selecionada, pois economiza custos com pré-tratamento, e o foco deste trabalho é priorizar a alta produção de biomassa e barata. O trabalho de (Saranya & Shanthakumar, 2019) foi selecionado para ser usado como base para calcular a quantidade de águas residuais necessárias e o rendimento da biomassa.

Na etapa de colheita de microalgas, o tanino vegetal de acácia foi selecionado para executar a etapa de floculação, seguida de centrifugação para recuperar a biomassa de microalgas. O tanino vegetal é um produto natural (não metálico, diferente dos outros floculantes existentes) e que pode ser obtido junto à cadeia produtiva dos curtumes.

Esta proposta se concentrou no uso completo da biomassa de microalgas para a conversão de biocombustíveis pela via termoquímica, uma vez que o interesse deste estudo é a produção de biocombustíveis e pontos de carbono. Além disso, o cultivo de microalgas em águas residuais torna inviável usar biomassa em alimentos e medicamentos. A via termoquímica para converter a biomassa em produtos através de pirólise catalítica (zeólita modificada por Zn) foi escolhida para a etapa de conversão de biomassa. O principal interesse nesta pesquisa realizada na literatura foi estimar a produção de biocombustíveis e de outros produtos. Assim, Shirazi et al. (2022) foram escolhidos, usando os dados obtidos à temperatura de 550 ° C, com pirólise catalítica rápida.

Na última etapa da produção dos produtos de interesse, com base em Thilakaratne et al. (2014), foi possível calcular o rendimento de gasolina (4,2 gal / toneladas métricas de biomassa seca) e diesel (2,5 gal / toneladas métricas de biomassa seca) para 0,106 toneladas de óleo geradas na pirólise. Além disso, o rendimento de pontos de carbono pode ser baseado nos valores apresentados por Pena et al. (2023). Os gases gerados são separados, nos quais o CO₂ é usado no estágio inicial de aeração da colheita e os outros gases são produtos de valor agregado.

5.1.6 Rendimento de biorrefinaria

De acordo com o Guia Técnico Ambiental de Curtumes (2005), um curtume de porte médio com uma produção diária de 3.000 couros produz por dia 1.560,0 m³ de águas residuais. Para facilitar os cálculos de biorrefinaria de microalgas EC-RT e torná-los padrão, serão considerados 1.000 m³ de águas residuais de couro. Suponha que essa água residual vá para uma lagoa aberta, de acordo com as diluições consideradas pelos autores Saranya & Shanthakumar (2019) (30% de águas residuais da indústria de couro e 70% de águas residuais do esgoto municipal). A concentração de microalgas a 10% é considerada inóculo. Considerando os 1.000 m³ produzidos no curtume, são necessários 2.333,33 m³ de esgoto doméstico para diluir e 333,33 m³ de inóculo de microalgas (10% do volume).

Para calcular o volume de cultivo de acordo com as quantidades apresentadas foi utilizada a equação 1:

$$\begin{aligned} \text{volume total do cultivo} &= 1,000 \text{ m}^3 (\text{efluente de curtume}) + \\ &2,333 \text{ m}^3 (\text{efleunte esgoto}) + 333.33 \text{ m}^3 (\text{inóculo}) = \mathbf{3,666 \text{ m}^3} \end{aligned}$$

No final de 15 dias de cultivo (tempo médio para crescimento da microalga e consumo dos nutrientes do efluente), 90% da água tratada é removida para recuperação de biomassa e 10% são devolvidos a lagoa aberta para continuar o processo (Pankratz et al., 2019). Após o cultivo, 90% do meio ($3,29 \times 10^3 \text{ m}^3$) vai para o estágio de colheita por floculação. De acordo com o estudo de Saranya e Shanthakumar (2019)] 3,51 g de biomassa de microalgas, foram obtidos por litro de água residual ao final de 15 dias de cultivo. O cálculo é realizado pela Equação 2:

$$\begin{aligned} \text{recuperação do cultivo} &= 3,666.6 \text{ m}^3 * (90\%) = 3,299.4 \text{ m}^3 \\ \text{biomassa} &= 3,299.4 \text{ m}^3 * 3.51 \text{ g.L}^{-1} * 1000 \text{ L.m}^{-3} = 11.58 \times 10^6 \text{ g} = 11.58 \text{ toneladas} \end{aligned}$$

No sistema de pirólise, a partir de 11,58 toneladas de biomassa produzidas, é possível obter 42% da fração líquida da pirólise (4,86 Toneladas de bio-óleo). No entanto, a fração orgânica é de apenas 45% do bio-óleo, equivalente a 2,19 toneladas de fração orgânica para gerar gasolina e diesel (Sotoudehniakarani et al., 2019). Os cálculos de rendimento de bio-óleo, biochar e gás foram calculados pelas equações 3, 4 e 5 respectivamente:

11.58 tons of microalgae biomass:

$$\text{bio - óleo (42\%)} = 4.86 \text{ toneladas de bioóleo}$$

$$\text{biocarvão (18\%)} = 2.08 \text{ toneladas de biocarvão}$$

$$\text{gás (40\%)} = 4.63 \text{ toneladas de gás}$$

Os cálculos de rendimento de gasolina e diesel foram feitos de acordo com os resultados obtidos por Thilakarathne et al., (2014). Sabendo que 4,2 gal de gasolina e 2,5 gal de biodiesel são gerados a partir de 1 tonelada de biomassa seca e geram 48,64 galões de gasolina e 28,95 galões de biodiesel, esses valores foram calculados pelas Eq. 6 e Eq. 7, respectivamente:

$$4.2 \frac{\text{gal gasolina}}{\text{toneladas metrica de biomassa seca}} * 11.58 \text{ Toneladas de biomassa de microalga}$$

= **48.64 galões de gasolina**

$$2.5 \frac{\text{gal biodiesel}}{\text{toneladas metrica de biomassa seca}} * 11.58 \text{ Toneladas de biomassa de microalga}$$

= **28,95 galões de biodiesel**

O outro produto gerado na pirólise é o biochar (18%). Na biorrefinaria proposta de microalgas EC-TR são geradas 2,08 toneladas de biochar. Todo o biochar será aplicado na síntese de pontos de carbono. A partir do rendimento descrito na parte experimental de síntese de pontos de carbono (3.3% a partir do biochar) foi possível obter um rendimento para esta proposta de biorrefinaria 68,64 kg de CDs como calculado pela Equação 8:

$$2.08 \text{ tons} * 3.3\% = \mathbf{68,64 \text{ kg de pontos de carbono}}$$

Por fim, 40,0% de gás é gerado a partir da biomassa pirolisada, o que é equivalente a 4,63 toneladas de gás. O CO₂ presente no gás varia de 9 a 17,5% (420 a 810 kg de CO₂) (X. J. Lee et al., 2020a), estes cálculos foram realizados com as Equação 9.

$$4.63 \text{ toneladas} * (9 \text{ to } 17.5\%) = \mathbf{420 \text{ a } 810 \text{ kg de CO}_2}$$

A Figura 7 apresenta a proposta de Biorrefinaria de Microalgas EC-RT com os rendimentos calculados.

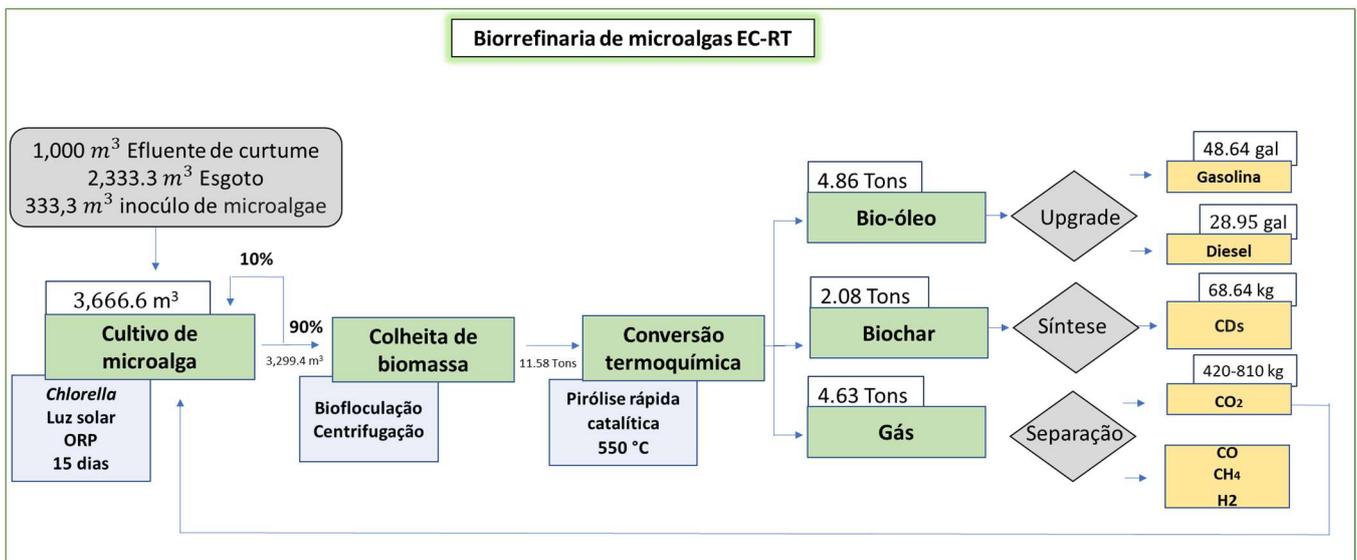


Figura 7: Biorrefinaria proposta

A reutilização dos produtos dentro do processo (bio-óleo, biochar e CO₂) coloca a biorrefinaria proposta dentro do conceito de economia circular sustentável (Weber et al., 2020). Além de reduzir os custos para a produção de biocombustíveis ainda é necessária uma avaliação econômica para confirmar essa hipótese. Uma alternativa à Biorrefinaria de Microalgas EC-RT seria descentralizar o processo em duas etapas: (i) curtume e (ii) biorrefinaria. O curtume com a sua unidade de tratamento de microalgas de águas residuais e a biomassa gerada transformada por pirólise. O óleo gerado na pirólise seria transportado para uma biorrefinaria para processar esses produtos finais. A biorrefinaria teria a capacidade de transformação dos produtos de pirólise de todos os curtumes da região (Figura 8). O modelo proposto deve ser implantado onde houver disponibilidade de produtos para a biorrefinaria, ou seja, concentração industrial de curtumes. Em muitos países, os curtumes estão localizados próximos uns dos outros, pois alguns fornecem matéria-prima para outros. A instalação da biorrefinaria nesses polos poderia facilitar o transporte do bio-óleo. Esta proposta visa reduzir o custo de mais instalações e possibilitar que a refinaria seja utilizada por outras empresas (Kang et al., 2021).

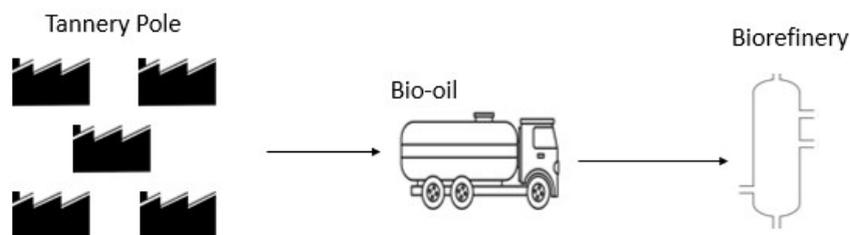


Figura 8: Descentralização da produção de biocombustíveis

5.2 Síntese de pontos de carbono

5.2.1 Caracterização da biomassa de microalgas e biochar

Os principais produtos da pirólise são a fração líquida (bio-óleo), sólida (biochar) e gás. A principal fração gerada na pirólise da biomassa seca de microalgas foi o bio-óleo, com 49,02% em peso de biomassa, seguido do biochar com 31,23% em peso de rendimento de biomassa e, finalmente, 19,75% em peso de gás não condensável.

Através da análise da TGA/DTG da biomassa seca da microalga *Chlorella sorokiniana*, foi possível avaliar a temperatura adequada para a reação de pirólise. A Figura 9(a) apresenta o resultado da TGA da biomassa seca. O primeiro estágio de aquecimento (até 250 °C) envolve a evaporação da umidade da amostra e voláteis leves; a segunda etapa compreende a retirada de compostos voláteis da amostra, entre 250-500°C. O peso reduziu rapidamente nesta janela e os dois picos DTG foram identificados, correspondentes à decomposição a 282°C e 332°C de carboidratos e proteínas, respectivamente (Zhou et al., 2015; Chen et al., 2021). A última etapa (acima de 500°C) refere-se à degradação de compostos, como carbono não volátil em CO e outros compostos. Assim, a temperatura escolhida para realizar a pirólise foi de 500°C, pois é a temperatura que compreende a maior parte da retirada de compostos voláteis da amostra (Jiang et al., 2022). A Figura 9(b) mostra o TGA do biochar gerado na pirólise. É possível observar que o biochar foi mais estável termicamente até aproximadamente 500°C com decomposições desprezíveis (Das et al., 2018).

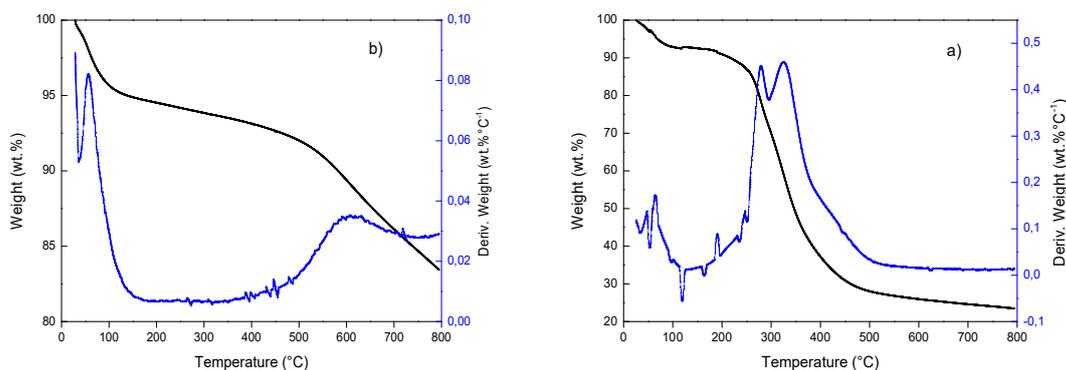


Figura 9: Análise termogravimétrica da biomassa seca da microalga *Chlorella sorokiniana* (a) e do biochar gerado a partir da biomassa da microalga (b)

A Figura 10 apresenta os grupos funcionais de superfície da biomassa seca e do biochar, identificados por meio da análise FTIR. O pico observado em 3278 cm⁻¹ no espectro DB indica a vibração de alongamento dos grupos amina e hidroxila. A banda larga em aproximadamente 3700-3200 cm⁻¹ foi associada ao grupo O-H (fenol, água e álcool). Outras bandas comumente encontradas na biomassa de microalgas são 1532 cm⁻¹ (representando alongamento C-N e absorção de flexão no plano de ligação simples N devido à amida em proteínas) e 1031 cm⁻¹ (representando a ligação simples entre carbono e oxigênio, que

podem estar presentes nos álcoois, ésteres, carboidratos, etc) (Binda et al., 2020). Os espectros de FTIR da biomassa mostraram a maioria dos sinais associados à presença de ligações de carbono (1634 , 1532 , 1453 , 1386 , 1230 cm^{-1}), sendo a banda 1634 cm^{-1} associada a amida 1 a banda 1532 cm^{-1} associada a amida 2 e banda de amida 3 (1386 cm^{-1}). As ligações associadas aos carbonos aromáticos foram os picos em 1634 , 1532 e 1453 cm^{-1} . O pico em 1700 cm^{-1} (no gráfico da biomassa) pode estar associado ao éster presente na amostra.

Após o processo de pirólise, o espectro do biochar perdeu intensidade e nitidez nos picos, mostrando uma modificação da estrutura do biochar. A banda de 1250 cm^{-1} desapareceu, indicando que a concentração de proteína foi reduzida. Em altas temperaturas, espécies de ésteres ligados a fosfato que podem se formar a partir de ácidos carboxílicos e álcoois, foram observados em 1091 cm^{-1} . Além disso, o pico em 887 cm^{-1} pode ser atribuído à ligação formadas por fosforo e hidrogênio (Binda et al., 2020).

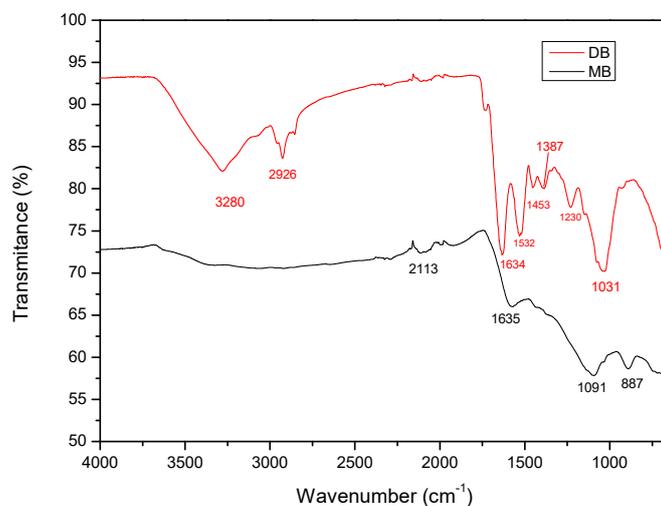


Figura 10: FTIR de biomassa seca e biochar de microalgas

5.2.2 Caracterização dos CDs

Após o processo de síntese dos pontos de carbono, as amostras despolimerizadas com KMnO_4 apresentaram alta solubilidade em água e coloração amarelada ou marrom escura,

comumente encontradas em amostras de pontos quânticos de carbono (Fig. 11)(Gusain et al., 2021).



Figura 11: Amostra de pontos de carbono após a despolimerização com KMnO_4 (CD-BK8,54)

O grau de repulsão eletrostática entre partículas carregadas foi medido pelo potencial Zeta. A Tabela 8 mostra os resultados da análise de potencial Zeta para as amostras despolimerizadas com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os resultados mostram que estas apresentam baixa estabilidade, uma vez que valores apresentados estão próximos de 0. A amostra B0 (sem adição de H_2SO_4) apresentou carga negativa mais alta (-26,60) e tem a maior força repulsiva entre as moléculas. Essa característica de moléculas (com carga negativa) facilita as interações com outras partículas carregadas positivamente, (como íons metálicos por exemplo, que é o interesse desta pesquisa), mostrando que a adição de ácido não favoreceu a síntese de partículas estáveis.

Tabela 8. Resultado da análise de potencial Zeta das amostras despolimerizadas com ácido sulfúrico

Amostra	Potencial Zeta
B0	-26,60
BH1,46	4,54
BH5,0A	-1,00
BH5,0B	-4,17
BH8,54	0,69
BH10,0	3,39

O potencial Zeta reflete a carga da interface das nanopartículas presentes na emulsão. Um elevado valor de potencial Zeta em módulo (aproximadamente 30mV) reflete a estabilidade físico-química das emulsões, uma vez que forças repulsivas tendem a evitar possíveis agregações da fase interna (Roland et al., 2003).

O processo de obtenção das CDs a partir do biochar foi realizado com o agente KMnO_4 em diferentes concentrações (0-10%), ajustando a temperatura de aquecimento para 121°C e o tempo de reação (3 h). O rendimento dos CDs variou em cada amostra, ressaltando que a concentração do solvente influenciou o processo. O maior rendimento (CD(g)/biochar(g)) foi obtido pelo CD-BK8,54 (3,30%). A Tabela 9 apresenta os resultados dos rendimentos das amostras e análise de potencial Zeta. Os resultados mostram que as amostras despolimerizadas com KMnO_4 apresentaram estabilidade (carga negativa). Uma carga negativa mais alta resulta em força repulsiva entre as moléculas. Essa característica das moléculas (com carga negativa) facilita as interações com outras partículas com carga positiva, como os íons metálicos (Pandey et al., 2020). O rendimento de pontos de carbono encontrados neste trabalho variou para as concentrações de KMnO_4 e podem estar associados ao processo de síntese, onde uma maior massa foi recuperada pela rota evaporação para o BK8,54.

Tabela 9: Análise de rendimento e potencial Zeta

	Rendimento %	Potencial Zeta
BC0	0,95	-26,60
BK1,46	0,42	-42,47
BK5,0A	1,25	-26,17
BK5,0B	1,29	-21,30
BK8,54	3,30	-33,47
BK10,0	1,30	-31,13

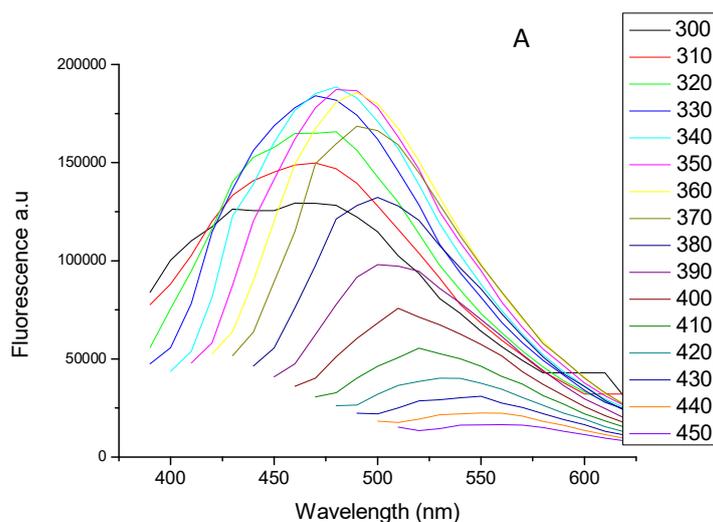
Para avaliar o desempenho da fluorescência, a despolimerização com KMnO_4 foi realizada em diferentes concentrações e otimizada considerando a intensidade de fluorescência (FI). A Figura 12 mostra a emissão dependente de excitação (variando de 300 a 450 nm) de pontos de carbono preparados com KMnO_4 em várias concentrações (0, 1,46, 5,00, 5,00, 8,54 e 10,00%). O comprimento de onda de emissão varia com o comprimento de onda de excitação (eixo y). As amostras analisadas puderam emitir fluorescência nos comprimentos de onda de excitação, diminuindo o FI até atingir 625 nm.

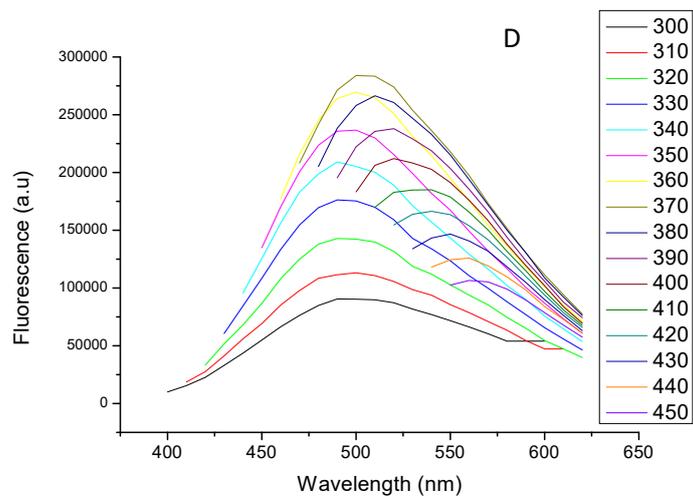
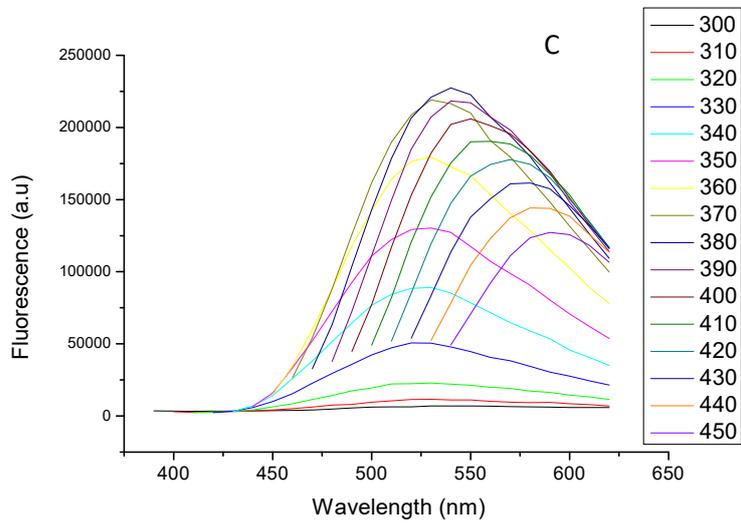
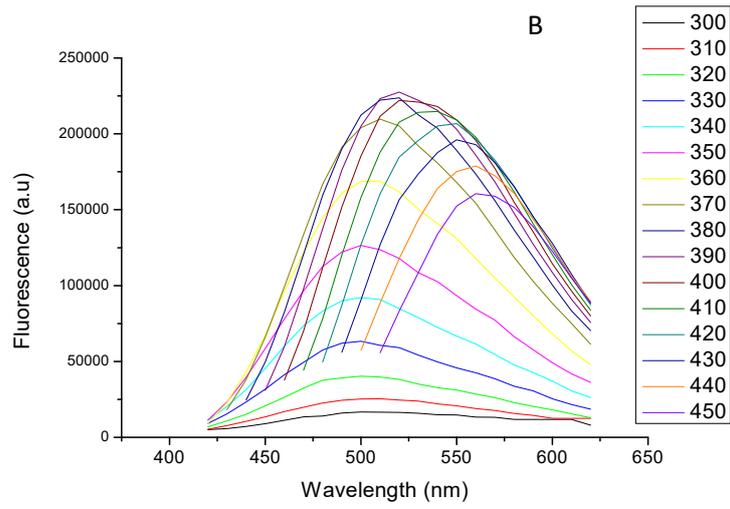
As amostras em que a despolimerização foi realizada com H_2SO_4 também foram avaliadas quanto a intensidade de fluorescência (Figura 13). É possível notar que as amostras (H_2SO_4) apresentaram baixa intensidade quando comparado com os resultados dos experimentos utilizando KMnO_4 .

Os resultados mostram que o KMnO_4 é capaz de realizar uma maior despolimerização do biochar das microalgas por apresentarem maiores valores de IF, e a maior intensidade de fluorescência pode ser proveniente das estruturas aromáticas. De acordo com Plácido e Capareda (2015) a estrutura do biochar de resíduos de algodão é modificada pelo KMnO_4 reduzindo os compostos orgânicos e atuando como agente oxidante durante a degradação térmica, formando maior número de compostos aromáticos, o que não foi observado ao usar o H_2SO_4 . A baixa estabilidade entre as moléculas e a baixa IF fez com que essas amostras fossem desconsideradas para as próximas análises.

O IF máximo das amostras aumentou com o aumento da concentração de KMnO_4 (Fig. 12 A-F). Os resultados reforçaram que o KMnO_4 pode realizar maior despolimerização do biochar de microalgas, uma vez que essas amostras apresentaram maiores intensidades de fluorescência, característica dos pontos de carbono (Plácido & Capareda, 2015). A emissão máxima alcançada em um comprimento de onda de excitação foi encontrada em amostras despolimerizadas com KMnO_4 (CD-BK8,54 e CD-BK10,0).

Considerando os valores máximos de intensidade de fluorescência, uma análise estatística foi realizada e apresentada na Figura 12G. As amostras do primeiro bloco (CD-BMK0, CD-BK1,46, CD-BK5,0A e CD-BK5,0B) apresentaram diferença estatística (p -valor $<0,05$) ao comparar as intensidades de fluorescência com as amostras do segundo bloco (CD-BK8,54 e CD-BK10,0). No entanto, as amostras CD-BK0, CD-BK1,46, CD-BK5,0A e CD-BK5,0B apresentaram o mesmo FI e CD-BK8,54 e CD-BK10,0. É possível notar que as amostras despolimerizadas com KMnO_4 CD-BK8,54 e CD-BK10,0 apresentaram os maiores valores de intensidade de fluorescência, todas as amostras apresentaram estabilidade e o maior rendimento foi obtido pela amostra CD-BK8,54. As amostras CD-BK8,54 e CD-BK10,0 foram selecionadas para realizar a análise de quantificação de cromo por estarem no grupo de melhor desempenho. Não foram encontrados outros estudos que relatavam rendimento dos pontos de carbono para que pudesse ser comparado com estes resultados.





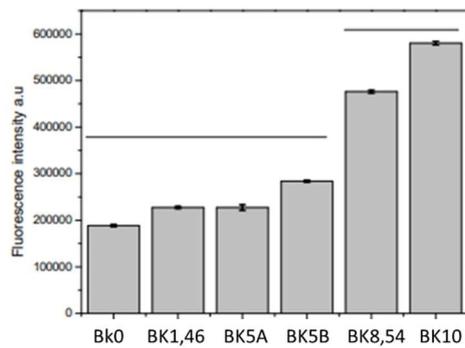
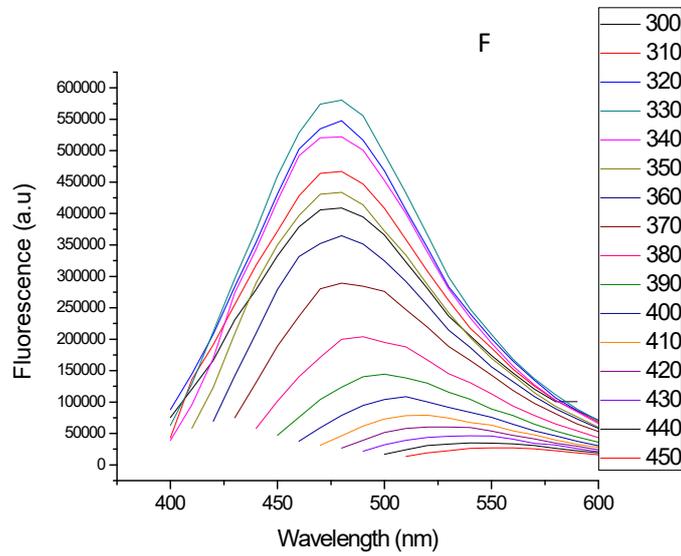
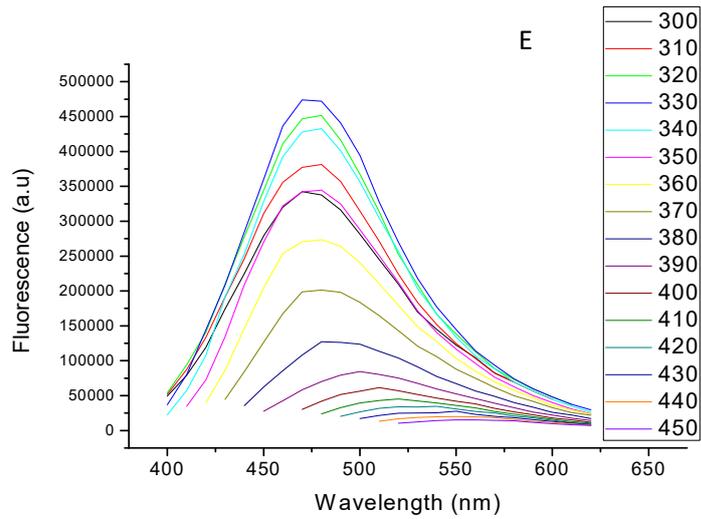
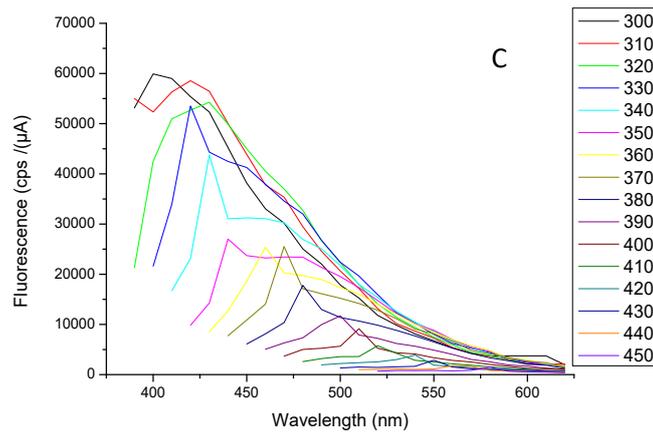
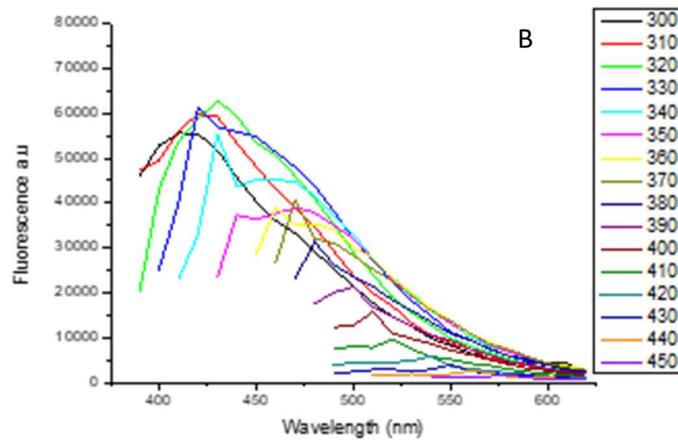
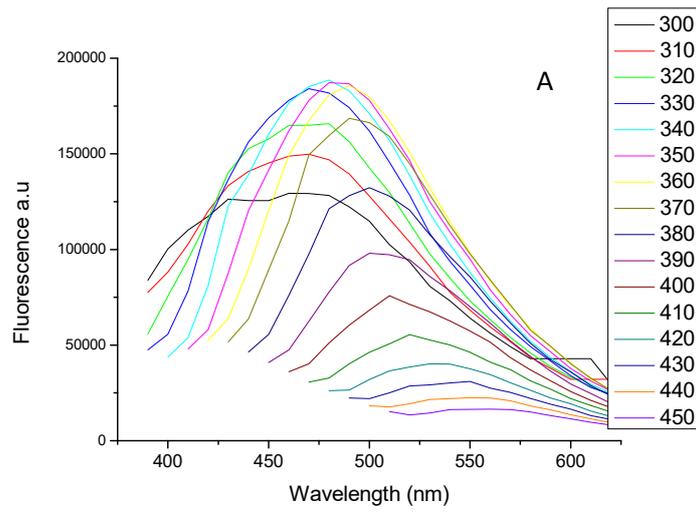


Figura 12: Espectro de emissão de fluorescência Biochar com diferentes concentrações de KMnO_4 A) CD-BK0; B) CD-BK1,46; C) CD-BK5,0A; D) CD-BK5,0B; E) CD-BK8,54; F) CD-BK10,0; e G) análise estatística da intensidade de fluorescência



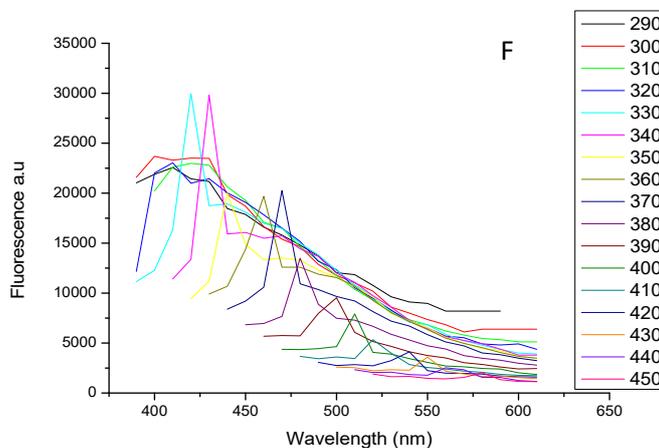
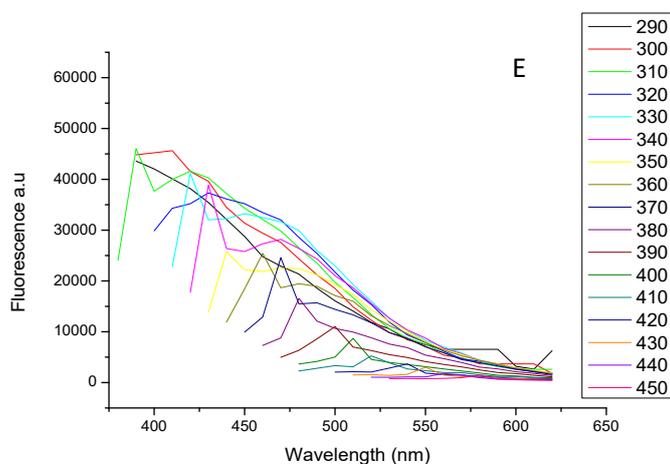
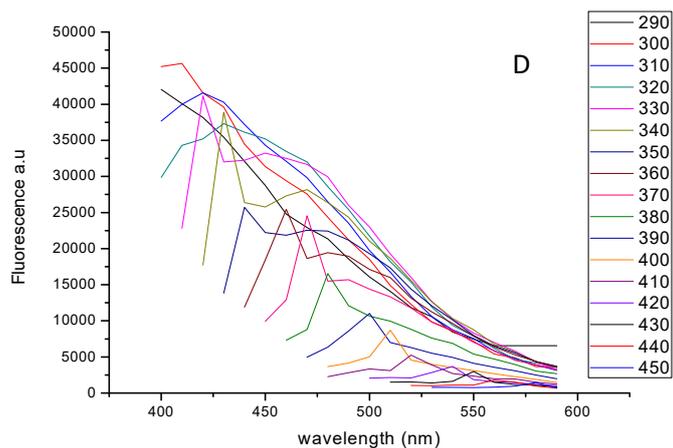


Figura 13. Espectro de fluorescência do Biochar com diferentes concentrações de H₂SO₄.

a) MB01 b) MBH02 c) MBH03 d) MBH04 e) MBH05 f) MBH06

Os espectros de FTIR foram analisados (Figura 14) para identificar qualitativamente as composições das amostras de CD-BK8,54 e CD-BK10,0 após a despolimerização. Ambas as

amostras, CD-BK8,54 e CD-BK10,0, apresentaram picos semelhantes com intensidades diferentes. Os picos 3171 e 3179 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento de $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$. A banda em 1592 cm^{-1} indica vibrações de núcleos aromáticos. A banda intensa próxima a 1450 cm^{-1} indica que o grupo fenila está ligado a estruturas do material ou mesmo ligado a átomos com pares isolados e ligações C dupla O, o que pode ser observado em 1445 cm^{-1} para ambos. Eles também exibem um pico largo em torno de 1445 cm^{-1} , indicando que eles têm uma estrutura semelhante ao grafite (Zheng et al., 2013). O pico de 1354 cm^{-1} indica a presença de estiramento C-H. Os picos 880 - 766 - 669 cm^{-1} e 880 - 765 - 666 cm^{-1} (CD-BK8,54 e CD-BK10,0, respectivamente), podem ser atribuídos a vibrações dos carbonos aromáticos, ou ligações simples entre C-O (Plácido et al., 2019; Sadjadi & Koohestani, 2022). As ligações de N-H ou N-H₂ podem ser representadas pelos vários picos próximos a 800 cm^{-1} . O FTIR destas amostras não apresentou picos relevantes após 1592 cm^{-1} .

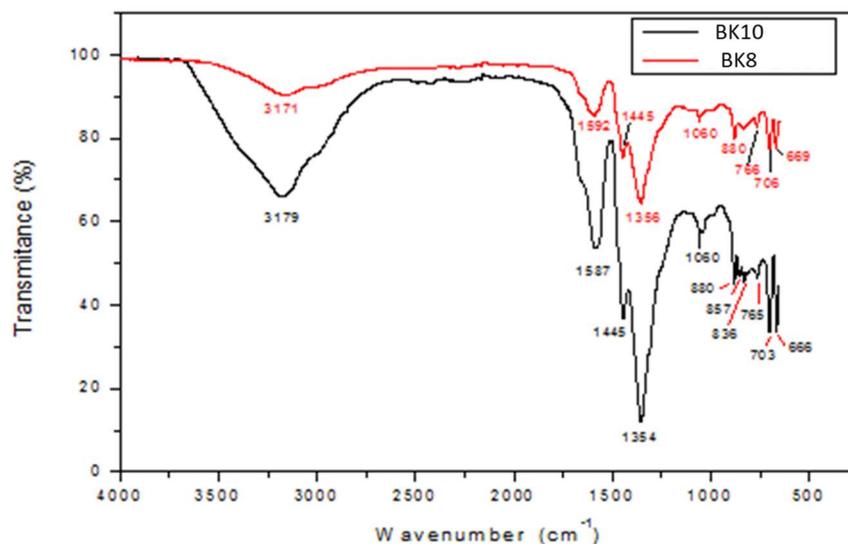


Figura 14: FTIR das amostras CD-BK8,54 e CD-BK10,0

A Figura 15 mostra a morfologia das CDs através da microscopia AFM. O CD-BK8,54 apresentou altura média de partícula de 16,7 nm e máxima de 43,5 nm. O CD-BK10,0 apresentou altura máxima de 115,2 nm e média de 55,8 nm. Essner et al. (2015) fizeram síntese térmica da urina e sintetizaram CDs entre 10-30 nm com uma distribuição de tamanho bimodal centrada em torno de 17 nm, podendo atingir 55 nm. Enquanto, para a urina (dieta rica em aspargos) o tamanho chegava a 80 nm. (Shamsipur et al., 2018) apresentaram resultados semelhantes ao analisar a imagem do microscópio eletrônico de transmissão (TEM) de estruturas poliméricas com diâmetros na faixa de 100-200 nm, quando a síntese foi realizada por pirólise de ácido cítrico e etilenodiamina a 150° C. O autor relatou que conforme a temperatura aumentava, as nanopartículas apresentavam tamanhos menores (para 200 °C, tamanhos entre 10 e 15 nm, e entre 250 °C e 300 °C apresentavam partículas em torno de 5 nm).

Além do material utilizado para a síntese, o método de purificação é outro fator que pode influenciar no tamanho dos CDs. A purificação através de tubos de diálise com diferentes pesos moleculares pode dar resultados diferentes. (X. Zhang et al., 2013a) encontraram diferentes tamanhos de pontos de carbono <5 nm, 10–20 nm e 16–20 nm, ao usar tubos de diálise de 1000–3500 Da, 3500–7000 Da e > 7000 Da, respectivamente.

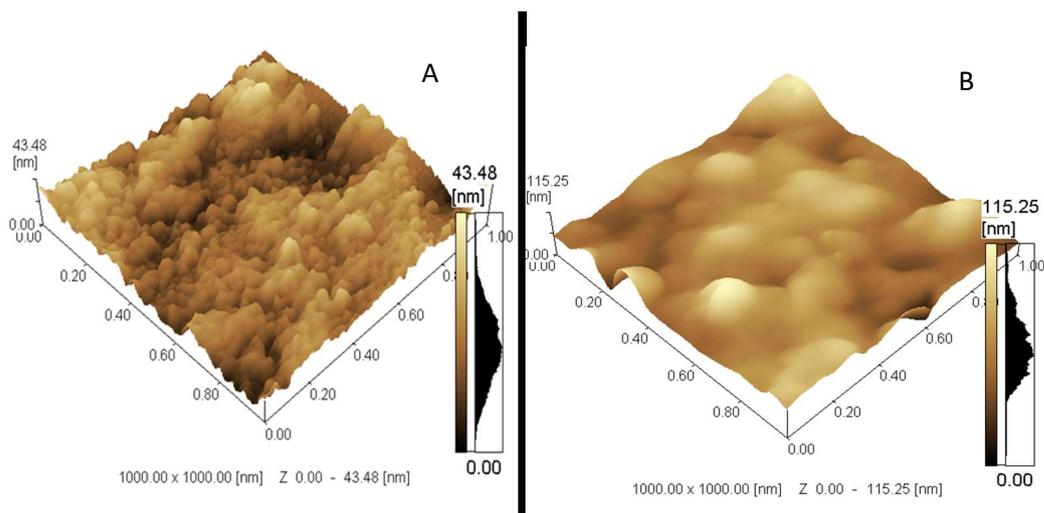
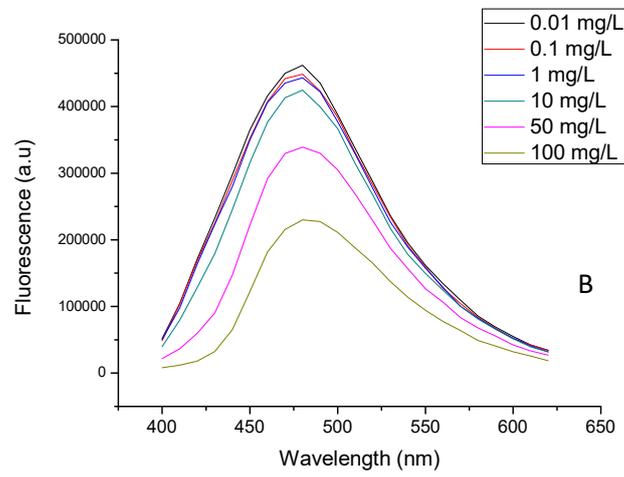
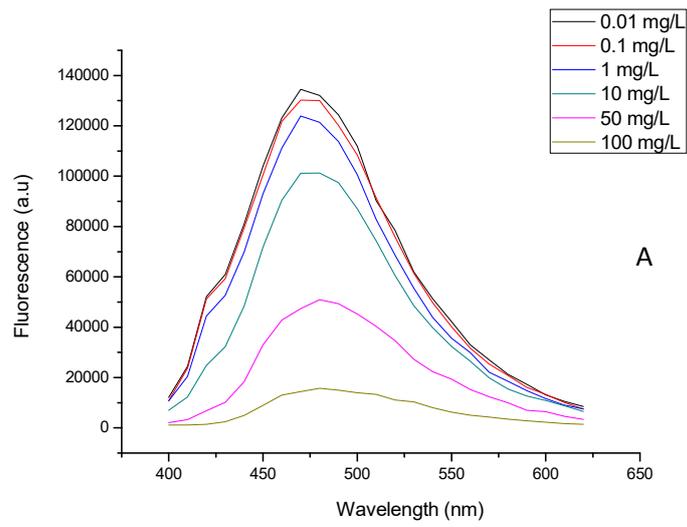


Figura 15: AFM das amostras CD-BK8,54 (A) e CD-BK10,0 (B)

5.2.3 Detecção de Cr (VI) e Cr (III) por Espectroscopia de fluorescência

A aplicação de pontos de carbono como sensores de íons metálicos (Cr (VI) e Cr (III)) foi estudada. Uma análise prévia do espectro de fluorescência de Cr (VI) e Cr (III) foi realizada na concentração de 1 mg L^{-1} (Figura S5) para escolher o comprimento de excitação ideal para o ensaio de extinção. O espectro de fluorescência permitiu verificar que a emissão de Cr (VI) apresentou picos antes de 450 nm. Em 470 nm, onde estavam centrados os picos de emissão de CD-BK8,54 e CD-BK10,0, a intensidade para Cr (VI) foi próxima de zero, o mesmo sendo observado para Cr (III). Consequentemente, a fluorescência de Cr (VI) e Cr (III) não influencia a análise realizada no comprimento de onda de emissão de 470 nm. Portanto, as análises foram realizadas ao longo dos comprimentos de onda de emissão (400 nm a 625 nm), que foram fixados na excitação de 330 nm (intensidade máxima).

Através da Figura 12 E e F (CD-BK8,54 e CD-BK10,0, respectivamente), foi possível perceber que os picos de emissão estão centrados em 470 nm, para ambas. Os comprimentos de onda de excitação ideais são 330 nm (Figura S3 e Figura S4) para ambos. Os espectros de fluorescência de CD-BK8,54 e CD-BK10,0 com concentrações crescentes de Cr (VI) ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$, $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1}) e Cr (III) ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1}) são mostrados na Figura 16. Os pontos de carbono foram testados com valores de aplicação para detecção de Cr (VI) de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e de Cr (III) de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, que são valores abaixo daqueles permitido pelo (CONAMA, 2008).



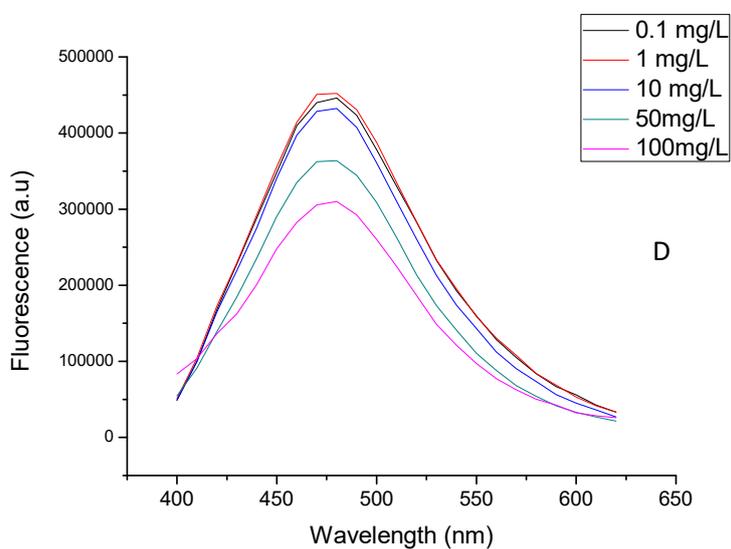
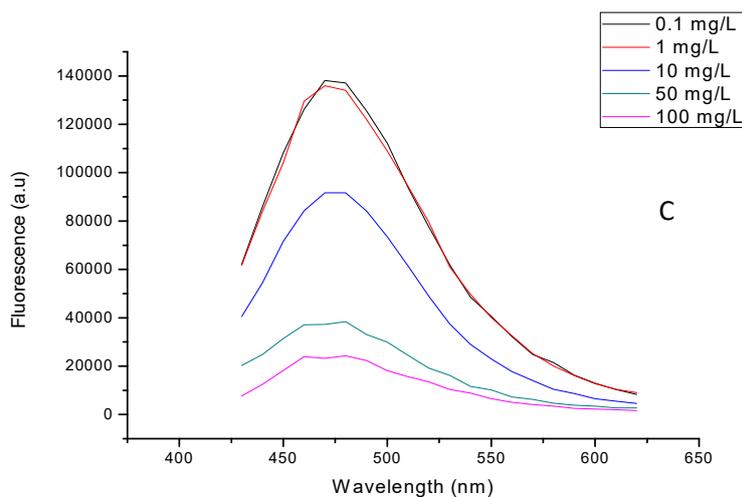


Figura 16: Espectro de fluorescência no comprimento de onda de excitação de 330 nm com concentrações crescentes de Cr (VI): CD-BK8,54 (A) e CD-BK10,0 (B) e Cr (III): CD-BK8,54 (C) e CD-BK10,0 (D)

A intensidade de fluorescência (FI) diminui quando a concentração de Cr (VI) aumenta para ambos (CD-BK8,54 e CD-BK10,0). Existe uma relação linear entre a concentração de Cr (VI) e o FI de CDs em 0,01-50 mg L⁻¹ (Figura 17). O coeficiente de determinação (R^2) é 0,9993 e 0,9917 para CD-BK8,54 e CD-BK10,0, respectivamente. O limite de detecção da sonda fluorescente utilizada está abaixo do limite máximo de Cr (VI) aceito pelo (Conama, 2008) (0,01 mg L⁻¹ em água potável). Os resultados mostraram que o sensor forneceu um método promissor para detectar Cr (VI) com uma ampla faixa de detecção e baixo limite de detecção em condições ideais de operação.

Para as amostras em que foi adicionado Cr (III), o coeficiente de determinação foi de 0,9975 e 0,9981 para CD-BK8,54 e CD-BK10,0 na faixa de 0,1-100 mg L⁻¹, respectivamente. Esses sensores também podem detectar Cr (III) desde os valores máximos permitidos pelo (CONAMA, 2008) (0,1 mg L⁻¹ em água potável) até valores encontrados em efluentes de curtumes da indústria do couro, por exemplo (40,53 ± 0,51 mg L⁻¹) (Piccin et al., 2016) .

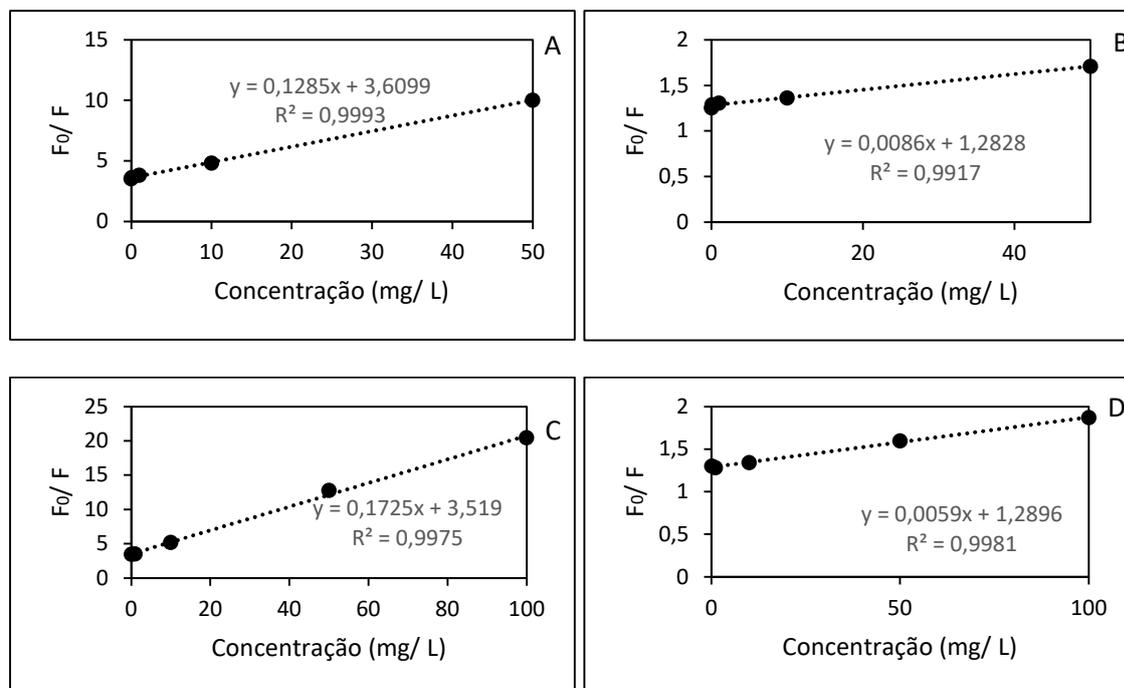


Figura 17: Relação linear entre a razão de intensidade de fluorescência (F_0/F) e a concentração de Cr (VI) na água para CD-BK8,54 (A) e CD-BK10,0 (B) e Cr (III) para CD-BK8,54 (C) e CD -BK10,0 (D)

Comparando os perfis de fluorescência dos nanossensores (CD-BK8,54 e CD-BK10,0) na concentração de 100 mg L⁻¹, observou-se extinção superior com o nanossensor CD-BK8,54. A amostra CD-BK8,54 apresentou afinidade por Cr (VI) e Cr (III) com extinção acentuada de 98% e 90%, respectivamente (Figura 18). O nanossensor CD-BK10,0 exibiu extinção, mas com menor extinção para Cr (VI) e Cr (III) de 60% e 46%, respectivamente. Ambos os nanossensores mostraram maior seletividade para Cr (VI) quando comparados ao Cr (III). Outros testes adicionais devem ser realizados para conhecer a influência do Cr (VI) e do Cr (III) na presença de outros metais. Além de um estudo ser recomendado que possibilita o uso de nanossensores em efluentes reais.

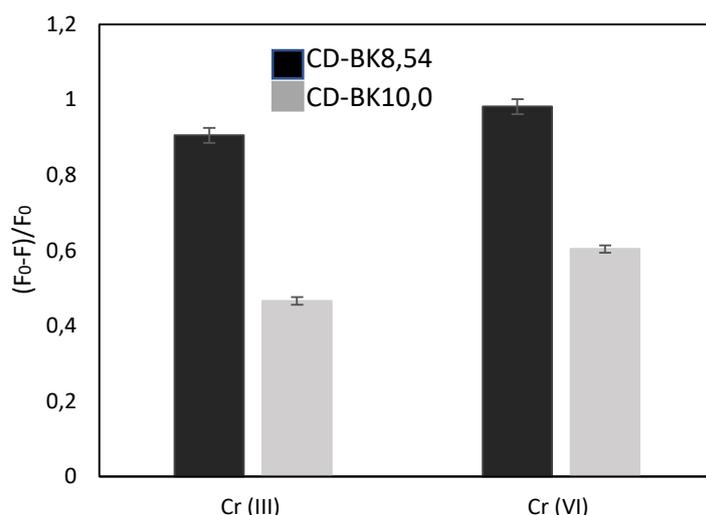


Figura 18: Eficiências de extinção de fluorescência de CD-BK8,54 e CD-BK10,0 após adição de Cr (VI) e Cr (III)

Diferentes resultados foram encontrados ao realizar a análise acima no comprimento de onda de excitação de 350 nm com a amostra CD-BK10,0. Variando as diferentes concentrações de Cr (III) ou Cr (VI) foi possível perceber que houve uma acentuada extinção da fluorescência na presença do Cr (VI), o que não ocorreu com o Cr (III) (Figura 19).

As propriedades químicas, eletrônicas e vibracionais dos pontos de carbono fazem com que ocorram diferentes dinâmicas e níveis de extinção da fluorescência na presença dos metais analisados. A extinção eficiente da fluorescência indica interação entre íons de metais pesados e fluoróforos. Este efeito foi atribuído à transferência de energia, um mecanismo de transferência de elétrons ou uma combinação de ambos. Os íons Cr (III) e Cr (VI) podem aceitar ou doar elétrons para CDs para formar complexos metálicos (Bayazeed Alam et al., 2022). Isso é favorecido pelas ligações apresentadas (C ligação simples O, C ligação dupla O e C ligação simples OH) que facilitam as ligações com os metais analisados. Além disso, podem apresentar grupos de fósforo ou nitrogênio, pois a biomassa das microalgas está concentrada nesses compostos que facilitam a ligação dos metais com as CDs (Plácido et al., 2019; A. K. Singh et al., 2019).

A extinção de $84,9 \pm 0,03$ % para Cr (VI) contra $51,2 \pm 0,02$ % para Cr (III) mostra que o nanossensor CD-BK10,0 possui maior seletividade para Cr (VI) neste comprimento de onda. Este fenômeno não foi observado para a amostra CD-BK8,54 no comprimento de onda de 350 nm apenas para a amostra CD-BK10,0. A complexidade da seletividade apresentada pela

amostra CD-BK10,0 no comprimento de onda de 350 nm precisa ser estudada no futuro. Plácido, Bustamante-López, K.E. Meissner, et al. (2019) relataram pela primeira vez a síntese de pontos de carbono a partir de microalgas. Os metais estudados pelos autores foram Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . Assim, este é o primeiro estudo que usa pontos de carbono do biochar de microalgas para detecção de Cr (VI) e Cr (III). Resultados semelhantes foram encontrados para o cromo usando nanopartículas de cianita naturais com pontos de carbono (Bardhan et al., 2022).

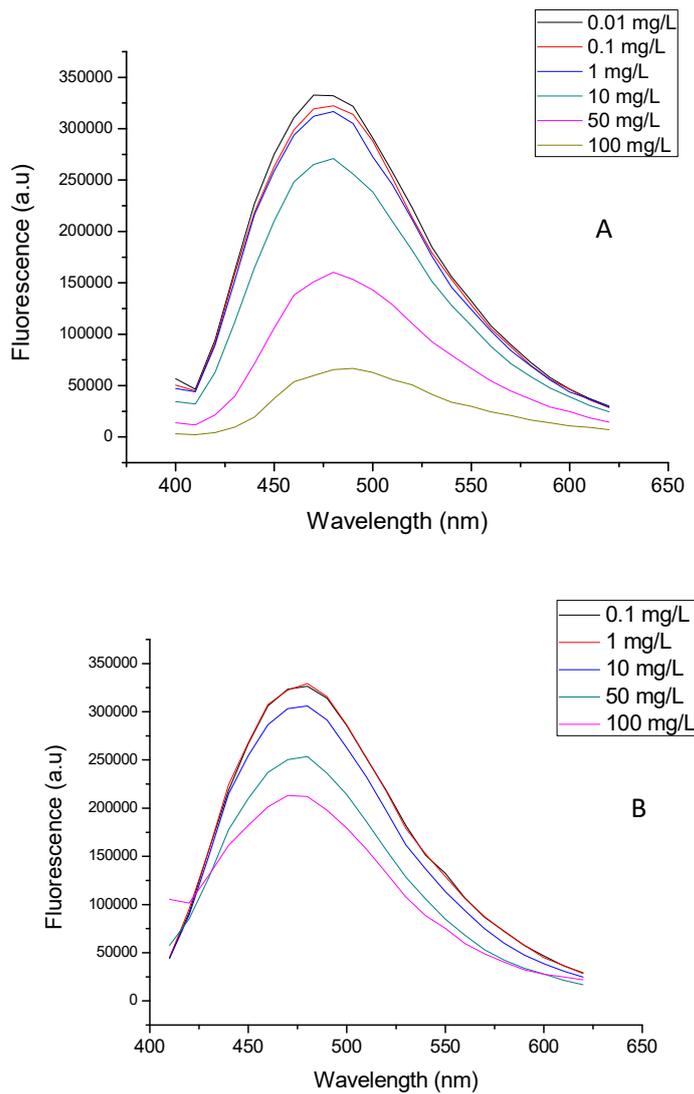


Figura 19: Extinção de fluorescência em comprimento de onda de excitação de 350 nm com diferentes concentrações de Cr (VI) com CD-BK10,0 (A) e Cr (III) com CD-BK10,0 (B)

O coeficiente de determinação e a relação linear entre a concentração de Cr (VI) ou Cr (III) e o FI são apresentados na Tabela 10. Os parâmetros de ajuste obtidos nos experimentos de extinção de íons metálicos Cr (VI) e Cr (III) a 350 nm comprimento de têmpera para o nanossensor CD-BK10,0 são descritos. A detecção e análise das espécies iônicas tóxicas de Cr (VI) e Cr (III) em águas residuais é uma área crucial de pesquisa. Vários reagentes químicos e os diferentes métodos que requerem instrumentação onerosa usados no passado para detectar e determinar íons Cr (VI) e Cr (III) não biodegradáveis apresentam limitações severas (Dawra & Dabas, 2022). Os resultados mostram que o sistema de detecção proposto possui alta precisão e reprodutibilidade.

A. K. Singh et al. (2019) relataram o limite de detecção para Cr (VI) de $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para os pontos de carbono sintetizados a partir da biomassa seca de microalga *Dunaliella salina*. Neste estudo, não foram analisadas amostras com concentração de Cr (VI) menor que $0,01 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 10: O coeficiente de determinação e relação linear entre a concentração de Cr (VI) ou Cr (III) e o FI no comprimento de onda de excitação de 350 nm

	Relação linear	R ²	(F _o -F)/F _o
Cr (III)	$y = 0,0073x + 1,330$	0,9973	$0,512 \pm 0,02$
Cr (VI)	$y = 0,0276x + 1,3278$	0,9992	$0,849 \pm 0,03$

Capítulo 6

Conclusões

A partir dos estudos realizados, uma proposta de uma nova rota de biorrefinaria de microalgas com tratamento de efluentes de curtume da indústria de couro foi realizada. O efluente do curtume (1.000 m³) rende 11,58 toneladas de biomassa de microalgas, equivalente a 11,58 kg m⁻³. Os dados avaliados projetaram um rendimento de 48,68 galões de gasolina e 28,95 gal de diesel a partir de 1.000 m³ de efluentes de curtume, que geram 2,43 toneladas de gás e 3,62 toneladas de biochar a biorrefinaria proposta. O biochar pode ser usado para produção de pontos de carbono chegando a um rendimento calculado de 68,79 kg. Nesta proposta, o CO₂ foi recuperado da etapa de pirólise e injetado na cultura de microalgas. Desta forma, a nova rota de biorrefinaria de microalgas apresenta resultado úteis para projetar tecnologias baseadas em biorrefinaria de microalgas para produção de biocombustíveis juntamente com tratamento de águas residuais e um novo produto: as nanopartículas de carbono.

Os pontos de carbono foram sintetizados a partir de um resíduo da pirólise (biochar de microalgas) por um método termoquímico com diferentes concentrações de H₂SO₄ e

KMnO₄, propondo um novo destino para esse resíduo. Os resultados de intensidade de fluorescência e estabilidade para a despolimerização realizada com KMnO₄ mostram-se melhores quando comparado com os resultados apresentados pelo H₂SO₄. O biochar de microalgas quando despolimerizado com 8,54% e 10,0% de KMnO₄ (CD-BK8,54 e CD-BK10,0, respectivamente) apresentou maiores intensidades máximas de fluorescência e boa estabilidade.

Ocorreu extinção de fluorescência quando as amostras CD-BK8,54 e CD-BK10,0 foram colocadas em contato com os íons metálicos Cromo (III) e Cromo (VI) na faixa de detecção 0,1 mg L⁻¹ 100 mg L⁻¹, e 0,01 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, respectivamente no comprimento de extinção de 330 nm. No entanto ao analisar o comprimento de extinção de 350 nm, a amostra CD-BK10,0 apresentou maior seletividade pelo íon metálico Cr (VI) apresentando uma extinção de 0,849±0.03% contra 0,512±0.02% para o Cr (III).

A amostra CD-BK10,0 (biochar despolimerizado com 10,0% KMnO₄) apresentou maior seletividade para Cromo (VI) quando analisada no comprimento de extinção de 350 nm. Os CDs foram sintetizados de forma renovável e podem ser usados como sensores para os metais Cromo (VI) e Cromo (III).

Desta forma, um novo destino para um dos resíduos da pirólise (biochar de microalgas), foi apresentado. A síntese de pontos de carbono a partir de microalgas, assim como as suas aplicações, ainda apresentam questões que precisam ser melhor estudadas.

6.1 Trabalhos futuros

Os pontos de carbono podem ser provenientes de vários tipos de material, inclusive nos tempos atuais a busca por biomassa e rejeitos tem chamado a atenção. O uso da biomassa e rejeitos na produção de pontos de carbono apresentam diversas vantagens, uma vez que são provenientes de fontes renováveis e baratas, pois são derivadas de resíduos agroindustriais, biomassa gerada no tratamento de efluentes entre outros. Além disso, a toxicidade na síntese dos pontos de carbono é reduzida ao usar a biomassa ao invés de reagentes químicos. Além disso, é proporcionado um destino de valor agregado a estes rejeitos

A biomassa seca de microalga (um precursor verde) é uma alternativa para reduzir etapas e custos da síntese de pontos de carbono, uma vez que não é necessária a realização de pirolise da biomassa, este é um tema pouco encontrado na literatura e precisa de atenção. Desta forma, o teste de síntese de pontos de carbono a partir da biomassa seca da microalga *Chlorella sorokiniana*, sem uma etapa de pirolise é uma alternativa para trabalhos futuros.

Apêndice

O reator de pirólise é do tipo leito fixo construído em aço inox 304. O corpo do reator é constituído por um tubo com diâmetro interno de 100mm e altura de 200 mm, com volume interno de aproximadamente 1,6 L. A saída de voláteis consiste em um tubo de vidro na posição vertical acoplado à tampa do reator por uma junta de compressão. O aquecimento do reator é realizado por uma camisa de aquecimento elétrico com 800W de potência que cobre a parede externa do reator. A medição da temperatura é realizada por um termopar K inserido na saída dos voláteis com a ponta posicionada dentro do corpo do reator, em contato com a biomassa que está sendo pirolisada. O controle de temperatura é realizado por um sistema baseado em Arduino, com leitura de termopar e atuação na camisa de aquecimento através de um relé de estado sólido. A potência de aquecimento é definida pela manipulação do tempo em que a jaqueta de aquecimento é ligada dentro de um período de 10s (ciclo de trabalho), que é calculado por uma lógica de controle proporcional integral (PII) para seguir uma rampa de aquecimento predefinida. O reator e o sistema de aquecimento são isolados termicamente por vários blocos de concreto usinados no formato do equipamento para formar um forno. A saída volátil é acoplada a um condensador de vidro padrão Allihn, com altura útil de 300 mm e diâmetro externo de 25 mm. O condensador é resfriado com uma corrente de água à temperatura ambiente. No fundo do condensador, um balão de fundo redondo de 250 mL é usado para coletar os produtos líquidos. O frasco coletor possui saída para gases não condensáveis, que são conduzidos por uma mangueira de silicone até um tubo de aço inox para queima. Todos os equipamentos são posicionados dentro de um sistema de exaustão de vapores e gases. Nenhum gás de arraste foi utilizado nos experimentos, os produtos saem do reator apenas por expansão de volume com a produção de vapores, vapores e gases de pirólise. É importante observar que todo o volume do reator pode conter no máximo aproximadamente 0,45g de oxigênio do ar, quantidade essa que acreditamos ser prontamente deslocada pelo vapor que sai do reator durante a fase de secagem, deixando o reator livre de oxigênio gasoso após esta fase. O reator descrito está esquematizado na Figura S1.

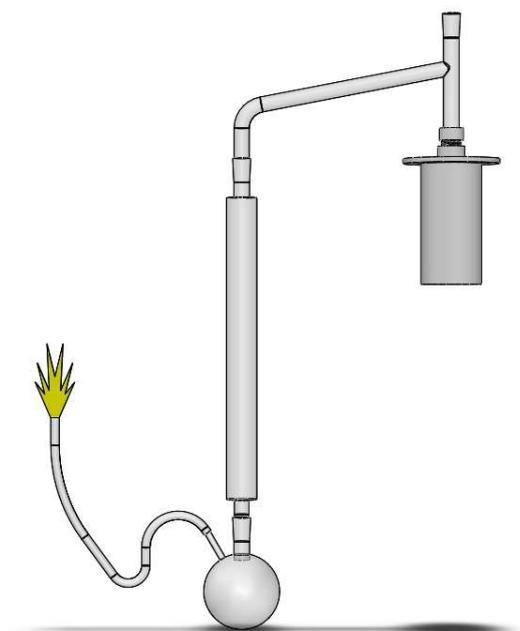


Figura S1: Esquema do reator de pirólise

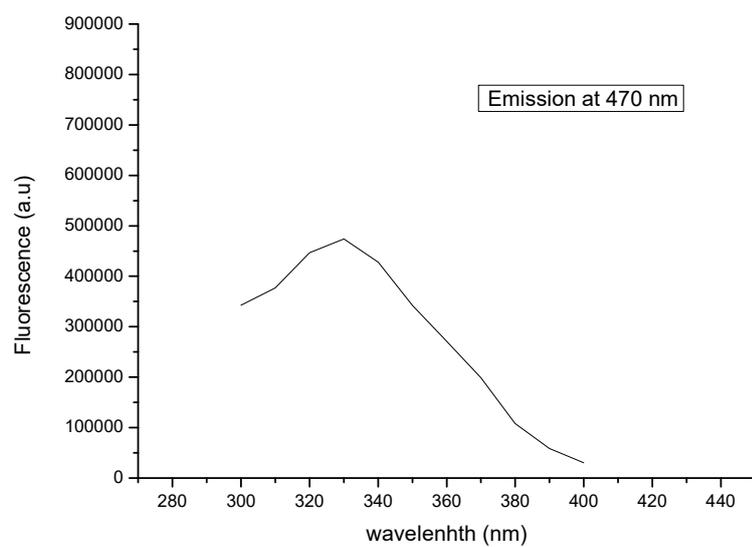


Figure S3: Os espectros de excitação de fluorescência de CD-BK8,54

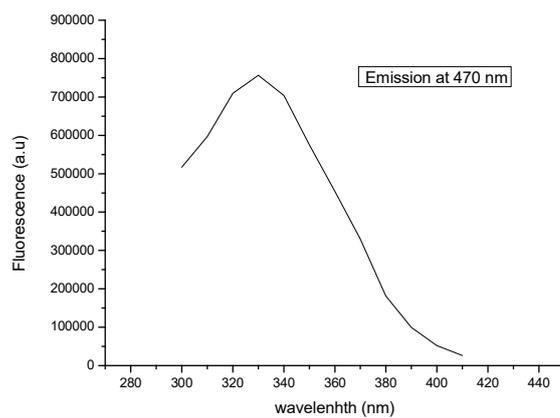


Figure S4: Os espectros de excitação de fluorescência de CD-BK10,0

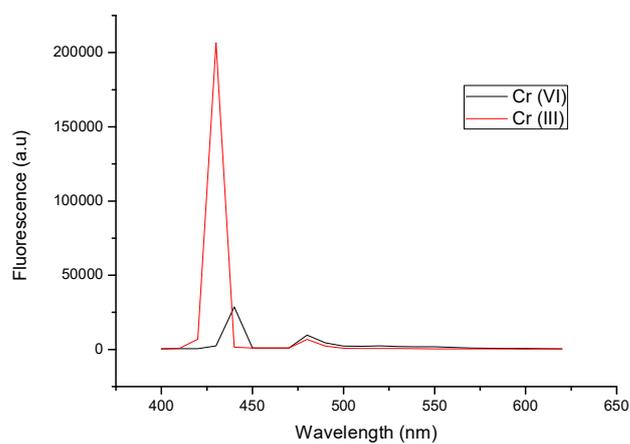


Figure S5: Os espectros de fluorescência de Cr (VI) and Cr (III) 1 mg/L

Referências Bibliográficas

- Abu-Shamleh, A., & Najjar, Y. S. H. (2020). Optimization of mechanical harvesting of microalgae by centrifugation for biofuels production. *Biomass and Bioenergy*, *143*, 105877. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105877>
- Agustini, C. B., Meyer, M., Da Costa, M., & Gutterres, M. (2018). Biogas from anaerobic co-digestion of chrome and vegetable tannery solid waste mixture: Influence of the tanning agent and thermal pretreatment. *Process Safety and Environmental Protection*, *118*, 24–31. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2018.06.021>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. In *Chemosphere* (Vol. 99, pp. 19–33). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Aketo, T., Hoshikawa, Y., Nojima, D., Yabu, Y., Maeda, Y., Yoshino, T., Takano, H., & Tanaka, T. (2020). Selection and characterization of microalgae with potential for nutrient removal from municipal wastewater and simultaneous lipid production. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOESC.2019.12.004>
- Akhtar, J., & Saidina Amin, N. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(7), 5101–5109. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.05.033>
- Aliyu, A., Lee, J. G. M., & Harvey, A. P. (2021). Microalgae for biofuels via thermochemical conversion processes: A review of cultivation, harvesting and drying processes, and the associated opportunities for integrated production. In *Bioresource Technology Reports* (Vol. 14, p. 100676). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100676>
- Alkarawi, M. A. S., Caldwell, G. S., & Lee, J. G. M. (2021). Continuous foam flotation harvesting with enhanced drainage: Overcoming the recovery-enrichment paradox. *Algal Research*, *54*, 102203. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102203>
- Alves, O. L. (2010). Cartilha sobre Nanotecnologia. *Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial*, 60.
- Amer Ridha, A., Pakravan, P., Hemati Azandaryani, A., & Zhaleh, H. (2020). Carbon dots; the smallest photoresponsive structure of carbon in advanced drug targeting. In *Journal of Drug Delivery Science and Technology* (Vol. 55, p. 101408). Editions de Sante. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101408>
- Amin, M., Chetpattananondh, P., & Khan, M. N. (2020). Ultrasound assisted adsorption of reactive dye-145 by biochars from marine *Chlorella* sp. extracted solid waste pyrolyzed at various temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(6), 104403. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104403>
- Aniza, R., Chen, W. H., Lin, Y. Y., Tran, K. Q., Chang, J. S., Lam, S. S., Park, Y. K., Kwon, E. E., & Tabatabaei, M. (2021). Independent parallel pyrolysis kinetics of extracted proteins and lipids

- as well as model carbohydrates in microalgae. *Applied Energy*, 300, 117372.
<https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.117372>
- ANP. (2020). *Agencia nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis*.
- Aslam, A., Fazal, T., Zaman, Q. uz, Shan, A., Rehman, F., Iqbal, J., Rashid, N., & Ur Rehman, M. S. (2020). Biorefinery of Microalgae for Nonfuel Products. In *Microalgae Cultivation for Biofuels Production* (pp. 197–209). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817536-1.00013-8>
- Auad, P., Spier, F., & Gutterres, M. (2019). Vegetable tannin composition and its association with the leather tanning effect. *Chemical Engineering Communications*, 207(5), 722–732.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1618843>
- Bardhan, S., Roy, S., Das, S., Saha, I., Mondal, D., Roy, J., Kr. Chanda, D., Das, S., Karmakar, P., & Das, S. (2022). Real-time sensitive detection of Cr (VI) in industrial wastewater and living cells using carbon dot decorated natural kyanite nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 273, 121061. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2022.121061>
- Bashan, Y., de-Bashan, L. E., Prabhu, S. R., & Hernandez, J.-P. (2013). Advances in plant growth-promoting bacterial inoculant technology: formulations and practical perspectives (1998–2013). *Plant and Soil* 2013 378:1, 378(1), 1–33. <https://doi.org/10.1007/S11104-013-1956-X>
- Bayazeed Alam, M., Hassan, N., Sahoo, K., Kumar, M., Sharma, M., Lahiri, J., & Singh Parmar, A. (2022). Deciphering interaction between chlorophyll functionalized carbon quantum dots with arsenic and mercury toxic metals in water as highly sensitive dual-probe sensor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 431, 114059.
<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2022.114059>
- Behera, B., Nageshwari, K., Darshini, M., & Balasubramanian, P. (2020). Evaluating the harvesting efficiency of inorganic coagulants on native microalgal consortium enriched with human urine. *Water Science and Technology*, 82(6), 1217–1226. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.143>
- Bhatnagar, A., Chinnasamy, S., Singh, M., & Das, K. C. (2011). Renewable biomass production by mixotrophic algae in the presence of various carbon sources and wastewaters. *Applied Energy*, 88(10), 3425–3431. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2010.12.064>
- Bhattacharya, M., & Goswami, S. (2020). Microalgae – A green multi-product biorefinery for future industrial prospects. In *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* (Vol. 25, p. 101580). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101580>
- Biernat, K., & Grzelak, P. L. (2015). Biorefinery Systems as an Element of Sustainable Development. *Biofuels - Status and Perspective*. <https://doi.org/10.5772/60448>
- Binda, G., Spanu, D., Bettinetti, R., Magagnin, L., Pozzi, A., & Dossi, C. (2020). Comprehensive comparison of microalgae-derived biochar from different feedstocks: A prospective study for future environmental applications. *Algal Research*, 52, 102103.
<https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2020.102103>
- Bogireddy, N. K. R., Lara, J., Fragoso, L. R., & Agarwal, V. (2020). One-step hydrothermal preparation of highly stable N doped oxidized carbon dots for toxic organic pollutants sensing and bioimaging. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126097.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126097>

- Borges, F. C., Du, Z., Xie, Q., Trierweiler, J. O., Cheng, Y., Wan, Y., Liu, Y., Zhu, R., Lin, X., Chen, P., & Ruan, R. (2014). Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent. *Bioresource Technology*, *156*, 267–274. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.01.038>
- Borges, F. C., Xie, Q., Min, M., Muniz, L. A. Ô. R., Farenzena, M., Trierweiler, J. O., Chen, P., & Ruan, R. (2014). Fast microwave-assisted pyrolysis of microalgae using microwave absorbent and HZSM-5 catalyst. *Bioresource Technology*, *166*, 518–526. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.05.100>
- Bridgwater, T. (2018). Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part I. *Johnson Matthey Technology Review*, *62*(1), 118–130. <https://doi.org/10.1595/205651318X696693>
- Brown, T. R., Thilakarathne, R., Brown, R. C., & Hu, G. (2013). Techno-economic analysis of biomass to transportation fuels and electricity via fast pyrolysis and hydroprocessing. *Fuel*, *106*, 463–469. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.11.029>
- Camisasca, A., & Giordani, S. (2017). Carbon nano-onions in biomedical applications: Promising theranostic agents. In *Inorganica Chimica Acta* (Vol. 468, pp. 67–76). Elsevier S.A. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.009>
- Campuzano, F., Brown, R. C., & Martínez, J. D. (2019). Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *102*, 372–409. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.12.014>
- Cayuela, M. L., van Zwieten, L., Singh, B. P., Jeffery, S., Roig, A., & Sánchez-Monedero, M. A. (2014). Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, *191*, 5–16. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2013.10.009>
- Celente, G. de S., Rizzetti, T. M., Sui, Y., & Schneider, R. de C. de S. (2022). Potential use of microalga *Dunaliella salina* for bioproducts with industrial relevance. *Biomass and Bioenergy*, *167*, 106647. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2022.106647>
- Cheali, P., Posada, J. A., Gernaey, K. V., & Sin, G. (2016). Economic risk analysis and critical comparison of optimal biorefinery concepts. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *10*(4), 435–445. <https://doi.org/10.1002/bbb.1654>
- Chen, B. Bin, Liu, M. L., Li, C. M., & Huang, C. Z. (2019). Fluorescent carbon dots functionalization. *Advances in Colloid and Interface Science*, *270*, 165–190. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2019.06.008>
- Chen, Z., Yu, C., Khan, I. A., Tang, Y., Liu, S., & Yang, M. (2020). Toxic effects of different-sized graphene oxide particles on zebrafish embryonic development. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *197*, 110608. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110608>
- Chew, K. W., Chia, S. R., Show, P. L., Yap, Y. J., Ling, T. C., & Chang, J. S. (2018). Effects of water culture medium, cultivation systems and growth modes for microalgae cultivation: A review. In *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (Vol. 91, pp. 332–344). Taiwan Institute of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.05.039>
- Chew, K. W., Yap, J. Y., Show, P. L., Suan, N. H., Juan, J. C., Ling, T. C., Lee, D. J., & Chang, J. S. (2017). Microalgae biorefinery: High value products perspectives. *Bioresource Technology*, *229*, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.006>

- Chia, S. R., Chew, K. W., Leong, H. Y., Ho, S. H., Munawaroh, H. S. H., & Show, P. L. (2021). CO₂ mitigation and phycoremediation of industrial flue gas and wastewater via microalgae-bacteria consortium: Possibilities and challenges. *Chemical Engineering Journal*, *425*, 131436. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131436>
- Chini, M. K., Kumar, V., Javed, A., & Satapathi, S. (2019). Graphene quantum dots and carbon nano dots for the FRET based detection of heavy metal ions. *Nano-Structures & Nano-Objects*, *19*, 100347. <https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2019.100347>
- Chinnasamy, S., Bhatnagar, A., Hunt, R. W., & Das, K. C. (2010). Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biofuel applications. *Bioresource Technology*, *101*(9), 3097–3105. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.026>
- Choi, Y., Kim, S., Choi, M.-H., Ryoo, S.-R., Park, J., Min, D.-H., & Kim, B.-S. (2014). Highly Biocompatible Carbon Nanodots for Simultaneous Bioimaging and Targeted Photodynamic Therapy In Vitro and In Vivo. *Advanced Functional Materials*, *24*(37), 5781–5789. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400961>
- Choo, M. Y., Oi, L. E., Ling, T. C., Ng, E. P., Lee, H. V., & Juan, J. C. (2019). Conversion of microalgae biomass to biofuels. In *Microalgae Cultivation for Biofuels Production* (pp. 149–161). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817536-1.00010-2>
- Chowdhuri, A. R., Singh, T., Ghosh, S. K., & Sahu, S. K. (2016). Carbon Dots Embedded Magnetic Nanoparticles @Chitosan @Metal Organic Framework as a Nanoprobe for pH Sensitive Targeted Anticancer Drug Delivery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(26), 16573–16583. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03988>
- Chowdhurya, S., & Panb, and S. (2021). Biomass-derived microporous adsorbents for selective CO₂ capture. In *Microbial and Natural Macromolecules*. <https://sci-hub.mkksa.top/10.1016/B978-0-12-820084-1.00025-9>
- Christenson, L., & Sims, R. (2011). Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. In *Biotechnology Advances* (Vol. 29, Issue 6, pp. 686–702). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.015>
- Conama. (2008). *RESOLUÇÃO CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2008*.
- Das, P., V.P., C., Mathimani, T., & Pugazhendhi, A. (2021). Recent advances in thermochemical methods for the conversion of algal biomass to energy. In *Science of the Total Environment* (Vol. 766, p. 144608). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144608>
- Dasan, Y. K., Lam, M. K., Yusup, S., Lim, J. W., & Lee, K. T. (2019). Life cycle evaluation of microalgae biofuels production: Effect of cultivation system on energy, carbon emission and cost balance analysis. *Science of the Total Environment*, *688*, 112–128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.181>
- Davi, L. B. O., Silva, M. S., Ferreira, R. L., Muniz, W., Ribeiro, A. S., Lima, D. J. P., de Oliveira, I. N., & Barbosa, C. D. A. E. S. (2021). Multifunctional carbon dots derived from dansyl chloride for ratiometric thermal sensor and reactive oxygen generation. *Dyes and Pigments*, *194*, 109549. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2021.109549>
- Davidovits, P. (2019). Nanotechnology in Biology and Medicine. In *Physics in Biology and Medicine*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813716-1.00018-5>

- Dawra, N., & Dabas, N. (2022). Advances in spectrophotometric determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in water: a review. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2076224>
- de Carvalho, J. C., Magalhães, A. I., de Melo Pereira, G. V., Medeiros, A. B. P., Sydney, E. B., Rodrigues, C., Aulestia, D. T. M., de Souza Vandenberghe, L. P., Soccol, V. T., & Soccol, C. R. (2020). Microalgal biomass pretreatment for integrated processing into biofuels, food, and feed. In *Bioresource Technology* (Vol. 300, p. 122719). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122719>
- de-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2010). Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology*, *101*(6), 1611–1627. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.09.043>
- De-Bashan, L. E., Hernandez, J. P., Morey, T., & Bashan, Y. (2004). Microalgae growth-promoting bacteria as “helpers” for microalgae: a novel approach for removing ammonium and phosphorus from municipal wastewater. *Water Research*, *38*(2), 466–474. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2003.09.022>
- Deprá, M. C., Severo, I. A., dos Santos, A. M., Zepka, L. Q., & Jacob-Lopes, E. (2020). Environmental impacts on commercial microalgae-based products: Sustainability metrics and indicators. *Algal Research*, *51*, 102056. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102056>
- Ding, H., Zhou, X., Qin, B., Zhou, Z., & Zhao, Y. (2019). Highly fluorescent near-infrared emitting carbon dots derived from lemon juice and its bioimaging application. *Journal of Luminescence*, *211*, 298–304. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2019.03.064>
- Dong, Y., Lin, J., Chen, Y., Fu, F., Chi, Y., & Chen, G. (2014). Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals. *Nanoscale*, *6*(13), 7410–7415. <https://doi.org/10.1039/C4NR01482K>
- Doshi, A., Pascoe, S., Cogle, L., & Rainey, T. (2017). The financial feasibility of microalgae biodiesel in an integrated, multi-output production system. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *11*(6), 991–1006. <https://doi.org/10.1002/BBB.1802>
- Dou, R., Cheng, H., Ma, J., & Komarneni, S. (2020). Manganese doped magnetic cobalt ferrite nanoparticles for dye degradation via a novel heterogeneous chemical catalysis. *Materials Chemistry and Physics*, *240*, 122181. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122181>
- Du, Y., Ju, T., Meng, Y., Lan, T., Han, S., & Jiang, J. (2021). A review on municipal solid waste pyrolysis of different composition for gas production. *Fuel Processing Technology*, *224*, 107026. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2021.107026>
- Dubascoux, S., & Wyser, Y. (2019). Nanomaterials in Food: An Overview. *Encyclopedia of Food Chemistry*, 110–117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22459-1>
- Essner, J. B., Laber, C. H., Ravula, S., Polo-Parada, L., & Baker, G. A. (2015). Pee-dots: biocompatible fluorescent carbon dots derived from the upcycling of urine †. *Green Chemistry*, *18*, 243. <https://doi.org/10.1039/c5gc02032h>
- Farrar, M. B., Wallace, H. M., Xu, C. Y., Joseph, S., Dunn, P. K., Nguyen, T. T. N., & Bai, S. H. (2021). Biochar co-applied with organic amendments increased soil-plant potassium and root biomass but not crop yield. *Undefined*, *21*(2), 784–798. <https://doi.org/10.1007/S11368-020-02846-2>

- Farzin, L., Shamsipur, M., Samandari, L., & Sheibani, S. (2018). Recent advances in designing nanomaterial based biointerfaces for electrochemical biosensing cardiovascular biomarkers. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *161*, 344–376. <https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2018.08.060>
- Fasaei, F., Bitter, J. H., Slegers, P. M., & van Boxtel, A. J. B. (2018). Techno-economic evaluation of microalgae harvesting and dewatering systems. *Algal Research*, *31*, 347–362. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.11.038>
- Feng, Y., Li, C., & Zhang, D. (2011). Lipid production of *Chlorella vulgaris* cultured in artificial wastewater medium. *Bioresource Technology*, *102*(1), 101–105. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.06.016>
- Feynman, R. P. (1960). There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science*, *23*(5), 22–36.
- Fiorani, A., Merino, J. P., Zanut, A., Criado, A., Valenti, G., Prato, M., & Paolucci, F. (2019). Advanced carbon nanomaterials for electrochemiluminescent biosensor applications. *Current Opinion in Electrochemistry*, *16*, 66–74. <https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2019.04.018>
- Fontoura, J. T., Rolim, G. S., Farenzena, M., & Gutterres, M. (2017). Influence of light intensity and tannery wastewater concentration on biomass production and nutrient removal by microalgae *Scenedesmus* sp. *Process Safety and Environmental Protection*, *1*(2), 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.024>
- Ganesan, R., Manigandan, S., Samuel, M. S., Shanmuganathan, R., Brindhadevi, K., Lan Chi, N. T., Duc, P. A., & Pugazhendhi, A. (2020). A review on prospective production of biofuel from microalgae. In *Biotechnology Reports* (Vol. 27, p. e00509). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00509>
- Gírio, F., Marques, S., Pinto, F., Oliveira, A. C., Costa, P., Reis, A., & Moura, P. (2017). Biorefineries in the world. In *Lecture Notes in Energy* (Vol. 57, pp. 227–281). Springer Verlag. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48288-0_9
- Gomes, C. S., Piccin, J. S., & Gutterres, M. (2016). Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. *Process Safety and Environmental Protection*, *99*, 98–106. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2015.10.013>
- Gonçalves, A. L., Pires, J. C. M., & Simões, M. (2016). A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. *Algal Research*. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.11.008>
- Gonçalves, H., Jorge, P. A. S., Fernandes, J. R. A., & Esteves da Silva, J. C. G. (2010). Hg(II) sensing based on functionalized carbon dots obtained by direct laser ablation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *145*(2), 702–707. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2010.01.031>
- Goswami, R. K., Mehariya, S., Verma, P., Lavecchia, R., & Zuurro, A. (2020). Microalgae-based biorefineries for sustainable resource recovery from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 101747. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101747>
- Grushevenko, E. A., Borisov, I. L., Knyazeva, A. A., Volkov, V. v., & Volkov, A. v. (2020). Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties. *Separation and Purification Technology*, *241*, 116696. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.116696>

- Gusain, D., Renuka, N., Guldhe, A., & Bux, F. (2021). Use of microalgal lipids and carbohydrates for the synthesis of carbon dots via hydrothermal microwave treatment. *Inorganic Chemistry Communications*, 134, 109021. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2021.109021>
- Han, B., Yu, M., Tingting Pen, Ying Li, Xixi Hu, Rongchao Xiang, Xufen Hou, & Gaohong He. (2017). One-step extraction of highly fluorescent carbon quantum dots by a physical method from carbon black. *New Journal of Chemistry*, 41(13), 5267–5270. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00858A>
- Hansen, É., de Aquim, P. M., & Gutterres, M. (2021). Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: A review. In *Environmental Impact Assessment Review* (Vol. 89, p. 106597). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.ear.2021.106597>
- Hart, B. T., Bailey, P., Edwards, R., Hortle, K., James, K., McMahon, A., Meredith, C., & Swadling, K. (1991). A review of the salt sensitivity of the Australian freshwater biota. *Hydrobiologia* 1991 210:1, 210(1), 105–144. <https://doi.org/10.1007/BF00014327>
- Hemalatha, M., Sravan, J. S., Min, B., & Venkata Mohan, S. (2019). Microalgae-biorefinery with cascading resource recovery design associated to dairy wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 284, 424–429. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.106>
- Hena, S., Fatimah, S., & Tabassum, S. (2015). Cultivation of algae consortium in a dairy farm wastewater for biodiesel production. *Water Resources and Industry*, 10, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.02.002>
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2010). The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research*, 44(12), 3617–3624. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.04.016>
- Hou, Y., Lu, Q., Deng, J., Li, H., & Zhang, Y. (2015). One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion. *Analytica Chimica Acta*, 866, 69–74. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2015.01.039>
- Hu, W., Feng, Z., Yang, J., Gao, Q., Ni, L., Hou, Y., He, Y., & Liu, Z. (2021). Combustion behaviors of molded bamboo charcoal: Influence of pyrolysis temperatures. *Energy*, 226, 120253. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.120253>
- Hu, Y., & Gao, Z. (2019). Hot-injection strategy for 1-min synthesis of carbon dots from oxygen-containing organic solvents: Toward fluorescence sensing of hemoglobin. *Dyes and Pigments*, 165, 429–435. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2019.03.001>
- Huang, M., Ma, Z., Zhou, B., Yang, Y., & Chen, D. (2020). Enhancement of the production of bioaromatics from renewable lignin by combined approach of torrefaction deoxygenation pretreatment and shape selective catalytic fast pyrolysis using metal modified zeolites. *Bioresource Technology*, 301, 122754. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.122754>
- Huang, M., Xu, J., Ma, Z., Yang, Y., Zhou, B., Wu, C., Ye, J., Zhao, C., Liu, X., Chen, D., & Zhang, W. (2021). Bio-BTX production from the shape selective catalytic fast pyrolysis of lignin using different zeolite catalysts: Relevance between the chemical structure and the yield of bio-BTX. *Fuel Processing Technology*, 216, 106792. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2021.106792>

- Huang, Z., Cheng, C., Liu, Z., Luo, W., Zhong, H., He, G., Liang, C., Li, L., Deng, L., & Fu, W. (2019). Gemini surfactant: A novel flotation collector for harvesting of microalgae by froth flotation. *Bioresource Technology*, 275, 421–424. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.106>
- Huang, Z., Zhang, J., Pan, M., Hao, Y., Hu, R., Xiao, W., Li, G., & Lyu, T. (2022). Valorisation of microalgae residues after lipid extraction: Pyrolysis characteristics for biofuel production. *Biochemical Engineering Journal*, 179, 108330. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2021.108330>
- Hussain, F., Shah, S. Z., Ahmad, H., Abubshait, S. A., Abubshait, H. A., Laref, A., Manikandan, A., Kusuma, H. S., & Iqbal, M. (2021). Microalgae an ecofriendly and sustainable wastewater treatment option: Biomass application in biofuel and bio-fertilizer production. A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 137, p. 110603). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110603>
- Ihsanullah, I., Khan, M. T., Zubair, M., Bilal, M., & Sajid, M. (2022). Removal of pharmaceuticals from water using sewage sludge-derived biochar: A review. *Chemosphere*, 289, 133196. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133196>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
- Iijima, S., Yudasaka, M., Yamada, R., Bandow, S., Suenaga, K., Kokai, F., & Takahashi, K. (1999). Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical Physics Letters*, 309(3–4), 165–170. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00642-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00642-9)
- Iranifam, M. (2016). Analytical applications of chemiluminescence systems assisted by carbon nanostructures. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 80, pp. 387–415). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.018>
- Jana, J., Chung, J. S., & Hur, S. H. (2021). Carbon dot supported bimetallic nanocomposite for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 859, 157895. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.157895>
- Javed, F., Aslam, M., Rashid, N., Shamair, Z., Khan, A. L., Yasin, M., Fazal, T., Hafeez, A., Rehman, F., Rehman, M. S. U., Khan, Z., Iqbal, J., & Bazmi, A. A. (2019). Microalgae-based biofuels, resource recovery and wastewater treatment: A pathway towards sustainable biorefinery. *Fuel*, 255, 115826. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115826>
- Jia, L. Y., Raad, M., Hamieh, S., Toufaily, J., Hamieh, T., Bettahar, M. M., Mauviel, G., Tarrighi, M., Pinard, L., & Dufour, A. (2017). Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics. *Green Chemistry*, 19(22), 5442–5459. <https://doi.org/10.1039/C7GC02309J>
- Kadir, W. N. A., Lam, M. K., Uemura, Y., Lim, J. W., & Lee, K. T. (2018). Harvesting and pre-treatment of microalgae cultivated in wastewater for biodiesel production: A review. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 171, pp. 1416–1429). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.074>

- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 57, pp. 1126–1140). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Kang, Y., & Liu, R. (2021). Does the merger of universities promote their scientific research performance? Evidence from China. *Research Policy*, *50*(1), 104098. <https://doi.org/10.1016/J.RESPOL.2020.104098>
- Karfa, P., De, S., Majhi, K. C., Madhuri, R., & Sharma, P. K. (2019). Functionalization of Carbon Nanostructures. In *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology* (pp. 123–144). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11225-1>
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2017.05.011>
- Khan, S. A. R., Ponce, P., Yu, Z., Golpîra, H., & Mathew, M. (2022). Environmental technology and wastewater treatment: Strategies to achieve environmental sustainability. *Chemosphere*, *286*, 131532. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131532>
- Khan, S., Naushad, M., Iqbal, J., Bathula, C., & Sharma, G. (2021). Production and harvesting of microalgae and an efficient operational approach to biofuel production for a sustainable environment. *Fuel*, 122543. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.122543>
- Khoo, K. S., Chew, K. W., Yew, G. Y., Leong, W. H., Chai, Y. H., Show, P. L., & Chen, W.-H. (2020). Recent advances in downstream processing of microalgae lipid recovery for biofuel production. *Bioresource Technology*, *304*, 122996. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.122996>
- Konur, O. (2011). The scientometric evaluation of the research on the algae and bio-energy. *Applied Energy*, *88*(10), 3532–3540. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2010.12.059>
- Konur, O. (2020a). The evaluation of the research on the biofuels: a scientometric approach | Publons. In *Handbook of Algal Science, Technology and Medicine*.
- Konur, O. (2020b). The scientometric analysis of the research on the algal bioremediation. *Handbook of Algal Science, Technology and Medicine*, 607–627. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818305-2.00038-3>
- Konur, O. (2020c). The scientometric analysis of the research on the algal foods. *Handbook of Algal Science, Technology and Medicine*, 485–506. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818305-2.00031-0>
- Kosowska, M., Majchrowicz, D., Ficek, M., Wierzba, P., Fleger, Y., Fixler, D., & Szczerska, M. (2020). Nanocrystalline diamond sheets as protective coatings for fiber-optic measurement head. *Carbon*, *156*, 104–109. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2019.09.042>
- Kotoula, D., Iliopoulou, A., Irakleous-Palaiologou, E., Gatidou, G., Aloupi, M., Antonopoulou, P., Fountoulakis, M. S., & Stasinakis, A. S. (2020). Municipal wastewater treatment by combining in series microalgae *Chlorella sorokiniana* and macrophyte *Lemna minor*: Preliminary results. *Journal of Cleaner Production*, *271*, 122704. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122704>
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, *318*(6042), 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>

- Kumar, R., Ghosh, A. K., & Pal, P. (2020). Synergy of biofuel production with waste remediation along with value-added co-products recovery through microalgae cultivation: A review of membrane-integrated green approach. In *Science of the Total Environment* (Vol. 698, p. 134169). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134169>
- Kumar, R., Kumar, V. B., & Gedanken, A. (2020). Sonochemical synthesis of carbon dots, mechanism, effect of parameters, and catalytic, energy, biomedical and tissue engineering applications. In *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 64, p. 105009). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105009>
- Kumar, V. B., Perkas, N., Porat, Z., & Gedanken, A. (2017). Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of Novel Sn@C-Dots-Modified TiO₂ Catalyst. *ChemistrySelect*, 2(23), 6683–6688. <https://doi.org/10.1002/slct.201701375>
- Kurian, M., & Paul, A. (2021). Recent trends in the use of green sources for carbon dot synthesis—A short review. *Carbon Trends*, 3, 100032. <https://doi.org/10.1016/J.CARTRE.2021.100032>
- Kusmayadi, A., Leong, Y. K., Yen, H. W., Huang, C. Y., & Chang, J. S. (2021). Microalgae as sustainable food and feed sources for animals and humans – Biotechnological and environmental aspects. *Chemosphere*, 271, 129800. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.129800>
- Lam, M. K., Yusoff, M. I., Uemura, Y., Lim, J. W., Khoo, C. G., Lee, K. T., & Ong, H. C. (2017). Cultivation of *Chlorella vulgaris* using nutrients source from domestic wastewater for biodiesel production: Growth condition and kinetic studies. *Renewable Energy*, 103, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.11.032>
- Latiffi, N. A. A., Mohamed, R. M. S. R., Shanmugan, V. A., Pahazri, N. F., Kassim, A. H. M., Matias-Peralta, H. M., & Tajuddin, R. M. (2016). Removal of nutrients from meat food processing industry wastewater by using microalgae *botryococcus* SP. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(16), 9863–9867.
- Lau, A. K. S., Bilad, M. R., Nordin, N. A. H. M., Faungnawakij, K., Narkkun, T., Wang, D. K., Mahlia, T. M. I., & Jaafar, J. (2020). Effect of membrane properties on tilted panel performance of microalgae biomass filtration for biofuel feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109666. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109666>
- Lavrinovičs, A., Mežule, L., & Juhna, T. (2020). Microalgae starvation for enhanced phosphorus uptake from municipal wastewater. *Algal Research*, 52, 102090. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102090>
- Lee, D. J., Lu, J. S., & Chang, J. S. (2020). Pyrolysis synergy of municipal solid waste (MSW): A review. In *Bioresource Technology* (Vol. 318, p. 123912). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123912>
- Lee, J., Kwon, E. E., & Park, Y. K. (2020). Recent advances in the catalytic pyrolysis of microalgae. *Catalysis Today*, 355, 263–271. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.03.010>
- Lee, X. J., Ong, H. C., Gan, Y. Y., Chen, W. H., & Mahlia, T. M. I. (2020a). State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 210, p. 112707). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112707>

- Lee, X. J., Ong, H. C., Gan, Y. Y., Chen, W. H., & Mahlia, T. M. I. (2020b). State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production. *Energy Conversion and Management*, *210*, 112707. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2020.112707>
- Leite, L. de S., dos Santos, P. R., & Daniel, L. A. (2020). Microalgae harvesting from wastewater by pH modulation and flotation: Assessing and optimizing operational parameters. *Journal of Environmental Management*, *254*, 109825. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109825>
- Leite, L. de S., Hoffmann, M. T., & Daniel, L. A. (2019). Coagulation and dissolved air flotation as a harvesting method for microalgae cultivated in wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, *32*, 100947. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100947>
- Li, F., Srivatsa, S. C., & Bhattacharya, S. (2019). A review on catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality bio-oil with low oxygenous and nitrogenous compounds. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 108, pp. 481–497). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.026>
- Li, J., Li, M., Tian, L., Qiu, Y., Yu, Q., Wang, X., Guo, R., & He, Q. (2020). Facile strategy by hyaluronic acid functional carbon dot-doxorubicin nanoparticles for CD44 targeted drug delivery and enhanced breast cancer therapy. *International Journal of Pharmaceutics*, *578*, 119122. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2020.119122>
- Li, J., Li, P., Wang, D., & Dong, C. (2019). One-pot synthesis of aqueous soluble and organic soluble carbon dots and their multi-functional applications. *Talanta*, *202*, 375–383. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2019.05.019>
- Li, P., Luo, Y., & Yuan, X. (2022). Life cycle and techno-economic assessment of source-separated wastewater-integrated microalgae biofuel production plant: A nutrient organization approach. *Bioresource Technology*, *344*, 126230. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126230>
- Li, Q., Faramarzi, A., Zhang, S., Wang, Y., Hu, X., & Gholizadeh, M. (2020). Progress in catalytic pyrolysis of municipal solid waste. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 226, p. 113525). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113525>
- Li, S., Li, L., Tu, H., Zhang, H., Silvester, D. S., Banks, C. E., Zou, G., Hou, H., & Ji, X. (2021). The development of carbon dots: From the perspective of materials chemistry. *Materials Today*, *51*, 188–207. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2021.07.028>
- Li, S., Wang, L., Chusuei, C. C., Suarez, V. M., Blackwelder, P. L., Micic, M., Orbulescu, J., & Leblanc, R. M. (2015). Nontoxic Carbon Dots Potently Inhibit Human Insulin Fibrillation. *Chemistry of Materials*, *27*(5), 1764–1771. <https://doi.org/10.1021/cm504572b>
- Lin, L., Rong, M., Luo, F., Chen, D., Wang, Y., & Chen, X. (2014). Luminescent graphene quantum dots as new fluorescent materials for environmental and biological applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *54*, 83–102. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2013.11.001>
- Liu, C., Zhang, P., Zhai, X., Tian, F., Li, W., Yang, J., Liu, Y., Wang, H., Wang, W., & Liu, W. (2012). Nano-carrier for gene delivery and bioimaging based on carbon dots with PEI-passivation enhanced fluorescence. *Biomaterials*, *33*(13), 3604–3613. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.052>

- Liu, X., Ma, C., Yan, Y., Yao, G., Tang, Y., Huo, P., Shi, W., & Yan, Y. (2013). Hydrothermal Synthesis of CdSe Quantum Dots and Their Photocatalytic Activity on Degradation of Cefalexin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(43), 15015–15023. <https://doi.org/10.1021/ie4028395>
- Liu, Y., Cruz-Morales, P., Zargar, A., Belcher, M. S., Pang, B., Englund, E., Dan, Q., Yin, K., & Keasling, J. D. (2021). Biofuels for a sustainable future. *Cell*. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2021.01.052>
- Loganathan, K., Saththasivam, J., & Sarp, S. (2018). Removal of microalgae from seawater using chitosan-alum/ferric chloride dual coagulations. *Desalination*, 433, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.012>
- López Rocha, C. J., Álvarez-Castillo, E., Estrada Yáñez, M. R., Bengoechea, C., Guerrero, A., & Orta Ledesma, M. T. (2020). Development of bioplastics from a microalgae consortium from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 263, 110353. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110353>
- López-Pacheco, I. Y., Carrillo-Nieves, D., Salinas-Salazar, C., Silva-Núñez, A., Arévalo-Gallegos, A., Barceló, D., Afewerki, S., Iqbal, H. M. N., & Parra-Saldívar, R. (2019). Combination of nejayote and swine wastewater as a medium for *Arthrospira maxima* and *Chlorella vulgaris* production and wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 676, 356–367. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.278>
- Lu, W., Asraful Alam, Md., Liu, S., Xu, J., & Parra Saldívar, R. (2019). Critical processes and variables in microalgae biomass production coupled with bioremediation of nutrients and CO₂ from livestock farms: A review. *Science of The Total Environment*, 135247. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.135247>
- Ma, X., Li, S., Hessel, V., Lin, L., Meskers, S., & Gallucci, F. (2020). Synthesis of N-doped carbon dots via a microplasma process. *Chemical Engineering Science*, 220, 115648. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2020.115648>
- Ma, X., Mi, Y., Zhao, C., & Wei, Q. (2022). A comprehensive review on carbon source effect of microalgae lipid accumulation for biofuel production. *Science of The Total Environment*, 806, 151387. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151387>
- Madeira, M. S., Cardoso, C., Lopes, P. A., Coelho, D., Afonso, C., Bandarra, N. M., & Prates, J. A. M. (2017). Microalgae as feed ingredients for livestock production and meat quality: A review. In *Livestock Science* (Vol. 205, pp. 111–121). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2017.09.020>
- Mahata, C., Dhar, S., Ray, S., & Das, D. (2021). Flocculation characteristics of anaerobic sludge driven-extracellular polymeric substance (EPS) extracted by different methods on microalgae harvesting for lipid utilization. *Biochemical Engineering Journal*, 167, 107898. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107898>
- Markou, G., Vandamme, D., & Muylaert, K. (2014). Microalgal and cyanobacterial cultivation: The supply of nutrients. *Water Research*, 65, 186–202. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.07.025>
- Mathimani, T., & Mallick, N. (2018). A comprehensive review on harvesting of microalgae for biodiesel - Key challenges and future directions. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 91, pp. 1103–1120). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.083>

- Mehariya, S., Goswami, R. K., Karthikeyan, O. P., & Verma, P. (2021). Microalgae for high-value products: A way towards green nutraceutical and pharmaceutical compounds. *Chemosphere*, 280, 130553. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130553>
- Melvin Ng, H. K. M., Lim, G. K., & Leo, C. P. (2021). Comparison between hydrothermal and microwave-assisted synthesis of carbon dots from biowaste and chemical for heavy metal detection: A review. *Microchemical Journal*, 165, 106116. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2021.106116>
- Menon, A. V., Choudhury, B., Madras, G., & Bose, S. (2020). 'Trigger-free' self-healable electromagnetic shielding material assisted by co-doped graphene nanostructures. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122816. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122816>
- MI, K., JH, S., & JD, K. (2018). The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. *Microbial Cell Factories*, 17(1). <https://doi.org/10.1186/S12934-018-0879-X>
- Miao, X., Wu, Q., & Yang, C. (2004). Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 855–863. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2003.11.004>
- Mobin, S., & Alam, F. (2017). Some Promising Microalgal Species for Commercial Applications: A review. *Energy Procedia*, 110, 510–517. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.177>
- Mohammadi, R., Naderi-Manesh, H., Farzin, L., Vaezi, Z., Ayarri, N., Samandari, L., & Shamsipur, M. (2022). Fluorescence sensing and imaging with carbon-based quantum dots for early diagnosis of cancer: A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 212, 114628. <https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2022.114628>
- Molazadeh, M., Ahmadzadeh, H., Pourianfar, H. R., Lyon, S., & Rampelotto, P. H. (2019). The use of microalgae for coupling wastewater treatment with CO₂ biofixation. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7(MAR), 42. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2019.00042/BIBTEX>
- Molina Grima, E., Belarbi, E.-H., Acien Fernández, F. G., Robles Medina, A., & Chisti, Y. (2003). Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*, 20(7–8), 491–515. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(02\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(02)00050-2)
- Molina-Miras, A., López-Rosales, L., Cerón-García, M. C., Sánchez-Mirón, A., García-Camacho, F., Contreras-Gómez, A., & Molina-Grima, E. (2019). A new approach to finding optimal centrifugation conditions for shear-sensitive microalgae. *Algal Research*, 44, 101677. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101677>
- MORAES, L. S. (2016). *CARBON DOTS: SÍNTESE VIA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA A PARTIR DE FONTES PROTEICAS E SUA INTERAÇÃO COM SISTEMAS BIOLÓGICOS*. <https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000238666>
- Morais Junior, W. G., Gorgich, M., Corrêa, P. S., Martins, A. A., Mata, T. M., & Caetano, N. S. (2020). Microalgae for biotechnological applications: Cultivation, harvesting and biomass processing. In *Aquaculture* (Vol. 528, p. 735562). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.735562>

- Moreno-García, A. F., Neri-Torres, E. E., Mena-Cervantes, V. Y., Altamirano, R. H., Pineda-Flores, G., Luna-Sánchez, R., García-Solares, M., Vazquez-Arenas, J., & Suastes-Rivas, J. K. (2021). Sustainable biorefinery associated with wastewater treatment of Cr (III) using a native microalgae consortium. *Fuel*, *290*, 119040. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119040>
- Moreno-Garrido, I. (2008). Microalgae immobilization: Current techniques and uses. *Bioresource Technology*, *99*(10), 3949–3964. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.040>
- Moshood, T. D., Nawanir, G., & Mahmud, F. (2021). Microalgae biofuels production: A systematic review on socioeconomic prospects of microalgae biofuels and policy implications. *Environmental Challenges*, *5*, 100207. <https://doi.org/10.1016/J.ENVC.2021.100207>
- Muñoz, R., & Guieysse, B. (2006). Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. *Water Research*, *40*(15), 2799–2815. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.06.011>
- Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I., & Jeison, D. (2015). A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 2015 14:4*, *14*(4), 727–759. <https://doi.org/10.1007/S11157-015-9379-1>
- Murshid, S., & Dhakshinamoorthy, G. P. (2021). Application of an immobilized microbial consortium for the treatment of pharmaceutical wastewater: Batch-wise and continuous studies. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *29*, 391–400. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2020.04.008>
- Nagabalaji, V., Muthukumar, T., Juhna, J. R., Srinivasan, S. V., & Suthanthararajan, R. (2020). *Effect of food to microalgal biomass ratio on the assimilation of ammoniacal nitrogen from the secondary treated tannery effluent coupled with bio-energy generation using grown algal biomass*. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25978>
- Nagabalaji, V., Sivasankari, G., Srinivasan, S. V., Suthanthararajan, R., & Ravindranath, E. (2019). Nutrient removal from synthetic and secondary treated sewage and tannery wastewater through phycoremediation. *Environmental Technology*, *40*(6), 784–792. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1408689>
- Nagi, M., He, M., Li, D., Gebreluel, T., Cheng, B., & Wang, C. (2020). Utilization of tannery wastewater for biofuel production: New insights on microalgae growth and biomass production. *Scientific Reports*, *10*(1), 1530. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57120-4>
- Najjar, Y. S. H., & Abu-Shamleh, A. (2020). Harvesting of microalgae by centrifugation for biodiesel production: A review. In *Algal Research* (Vol. 51, p. 102046). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102046>
- Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017a). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. In *Biomedicine and Pharmacotherapy* (Vol. 87, pp. 209–222). Elsevier Masson SAS. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.108>
- Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017b). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. In *Biomedicine and Pharmacotherapy* (Vol. 87, pp. 209–222). Elsevier Masson SAS. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.12.108>

- Nan, H., Yin, J., Yang, F., Luo, Y., Zhao, L., & Cao, X. (2021). Pyrolysis temperature-dependent carbon retention and stability of biochar with participation of calcium: Implications to carbon sequestration. *Environmental Pollution*, *287*, 117566. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.117566>
- Nawaz, A., Kuila, A., Rani, A., Mishra, N. S., Sim, L. C., Leong, K. H., & Saravanan, P. (2019). Industrial application of light-driven nanomaterial. *Industrial Applications of Nanomaterials*, 151–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815749-7.00006-2>
- Nejati, B., Adami, P., Bozorg, A., Tavasoli, A., & Mirzahosseini, A. H. (2020). Catalytic pyrolysis and bio-products upgrading derived from *Chlorella vulgaris* over its biochar and activated biochar-supported Fe catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *152*, 104799. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104799>
- Ng, S. M. (2018). Carbon dots as optical nanoprobe for biosensors. In *Nanobiosensors for Biomolecular Targeting* (pp. 269–300). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813900-4.00012-9>
- Nguyen, T. D. P., Le, T. V. A., Show, P. L., Nguyen, T. T., Tran, M. H., Tran, T. N. T., & Lee, S. Y. (2019). Bioflocculation formation of microalgae-bacteria in enhancing microalgae harvesting and nutrient removal from wastewater effluent. *Bioresource Technology*, *272*, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.146>
- Nguyen, T. T. D., Bui, X. T., Nguyen, T. T., Hao Ngo, H., Yi Andrew Lin, K., Lin, C., Le, L. T., Dang, B. T., Bui, M. H., & Varjani, S. (2022). Co-culture of microalgae-activated sludge in sequencing batch photobioreactor systems: Effects of natural and artificial lighting on wastewater treatment. *Bioresource Technology*, *343*, 126091. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126091>
- Nguyen, T. T. N., Wallace, H. M., Xu, C. Y., Xu, Z., Farrar, M. B., Joseph, S., Van Zwieten, L., & Bai, S. H. (2017). Short-term effects of organo-mineral biochar and organic fertilisers on nitrogen cycling, plant photosynthesis, and nitrogen use efficiency. *Journal of Soils and Sediments*, *17*(12), 2763–2774. <https://doi.org/10.1007/S11368-017-1839-5>
- Niccolai, A., Chini Zittelli, G., Rodolfi, L., Biondi, N., & Tredici, M. R. (2019). Microalgae of interest as food source: Biochemical composition and digestibility. *Algal Research*, *42*, 101617. <https://doi.org/10.1016/J.ALGAL.2019.101617>
- Nilesh Hemantkumar, J., & Ilza Rahimbhai, M. (2019). Microalgae and Its Use in Nutraceuticals and Food Supplements. In *Microalgae - From Physiology to Application*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90143>
- Nimesh, S., & Nimesh, S. (2013). Nanotechnology: an introduction. In *Gene Therapy* (pp. 1–12). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781908818645.1>
- Nitsos, C., Filali, R., Taidi, B., & Lemaire, J. (2020). Current and novel approaches to downstream processing of microalgae: A review. In *Biotechnology Advances* (Vol. 45, p. 107650). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107650>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, *306*(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

- Novotnik, B., Ščančar, J., Milačič, R., Filipič, M., & Žegura, B. (2016). Cytotoxic and genotoxic potential of Cr(VI), Cr(III)-nitrate and Cr(III)-EDTA complex in human hepatoma (HepG2) cells. *Chemosphere*, *154*, 124–131. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.03.118>
- Olguín, E. J. (2012). Dual purpose microalgae-bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a Biorefinery. *Biotechnology Advances*, *30*, 1031–1046. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.05.001>
- Oren, A. (2010). Industrial and environmental applications of halophilic microorganisms. *Environmental Technology*, *31*(8–9), 825–834. <https://doi.org/10.1080/09593330903370026>
- Ovsyannikova, E., Kruse, A., & Becker, G. C. (2020). Feedstock-Dependent Phosphate Recovery in a Pilot-Scale Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Production. *Energies*, *13*(2), 379. <https://doi.org/10.3390/en13020379>
- Oyebamiji, O. O., Boeing, W. J., Holguin, F. O., Ilori, O., & Amund, O. (2019). Green microalgae cultured in textile wastewater for biomass generation and biotransformation of heavy metals and chromogenic substances. *Bioresource Technology Reports*, *7*, 100247. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100247>
- Pajewska-Szmyt, M., Buszewski, B., & Gadzała-Kopciuch, R. (2020a). Sulphur and nitrogen doped carbon dots synthesis by microwave assisted method as quantitative analytical nano-tool for mercury ion sensing. *Materials Chemistry and Physics*, *242*, 122484. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122484>
- Pajewska-Szmyt, M., Buszewski, B., & Gadzała-Kopciuch, R. (2020b). Carbon dots as rapid assays for detection of mercury(II) ions based on turn-off mode and breast milk. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *236*, 118320. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2020.118320>
- Pan, J., Zheng, Z., Yang, J., Wu, Y., Lu, F., Chen, Y., & Gao, W. (2017). A novel and sensitive fluorescence sensor for glutathione detection by controlling the surface passivation degree of carbon quantum dots. *Talanta*, *166*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2017.01.033>
- Pandey, F. P., Rastogi, A., & Singh, S. (2020). Optical properties and zeta potential of carbon quantum dots (CQDs) dispersed nematic liquid crystal 4'-heptyl-4-biphenylcarbonitrile (7CB). *Optical Materials*, *105*, 109849. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2020.109849>
- Pankratz, S., Kumar, M., Oyedun, A. O., Gemechu, E., & Kumar, A. (2020). Environmental performances of diluents and hydrogen production pathways from microalgae in cold climates: Open raceway ponds and photobioreactors coupled with thermochemical conversion. *Algal Research*, *47*, 101815. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101815>
- Pankratz, S., Oyedun, A. O., & Kumar, A. (2019). Development of cost models of algae production in a cold climate using different production systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *13*(5), 1246–1260. <https://doi.org/10.1002/bbb.2015>
- Parmar, A., Singh, N. K., Pandey, A., Gnansounou, E., & Madamwar, D. (2011). Cyanobacteria and microalgae: A positive prospect for biofuels. *Bioresource Technology*, *102*(22), 10163–10172. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.08.030>
- Pena, A. C. C., Agustini, C. B., Trierweiler, L. F., & Gutterres, M. (2020). Influence of period light on cultivation of microalgae consortium for the treatment of tannery wastewaters from leather

- finishing stage. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121618.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.121618>
- Pena, A. D. C. C., Schaumlöffel, L. D. E. S., Trierweiler, L. F., & Gutterres, M. (2018). Tetraselmis sp . Isolated from a Microalgae Consortium for Tannery Wastewater Treatment. *Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists*, 102, 10–13.
- Pena, A. de C. C., Bertoldi, C. F., Fontoura, J. T. da, Trierweiler, L. F., & Gutterres, M. (2019). Consortium of Microalgae for Tannery Effluent Treatment. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 62. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2019170518>
- Pena, A., Raymundo, L. M., Trierweiler, L. F., & Gutterres, M. (2023). Green carbon dots synthesized from Chlorella Sorokiniana microalgae biochar for chrome detection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 117, 130–139. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2022.09.047>
- Pérez, L., Salgueiro, J. L., Maceiras, R., Cancela, Á., & Sánchez, Á. (2016). Study of influence of pH and salinity on combined flocculation of Chaetoceros gracilis microalgae. *Chemical Engineering Journal*, 286, 106–113. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.10.059>
- Perumal, S., Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., & Lee, Y. R. (2021). Sustainable synthesis of multifunctional carbon dots using biomass and their applications: A mini-review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105802.
<https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.105802>
- Plácido, J., Bustamante-López, S., Meissner, K. E., Kelly, D. E., & Kelly, S. L. (2019). Microalgae biochar-derived carbon dots and their application in heavy metal sensing in aqueous systems. *Science of The Total Environment*, 656, 531–539.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.11.393>
- Prussi, M., Buffi, M., Casini, D., Chiamonti, D., Martelli, F., Carnevale, M., Tredici, M. R., & Rodolfi, L. (2014). Experimental and numerical investigations of mixing in raceway ponds for algae cultivation. *Biomass and Bioenergy*, 67, 390–400.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.05.024>
- Puchana-Rosero, M. J., Lima, E. C., Mella, B., Da Costa, D., Poll, E., & Gutterres, M. (2018). A coagulation-flocculation process combined with adsorption using activated carbon obtained from sludge for dye removal from tannery wastewater. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 63(1), 3867–3874. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000103867>.
- Qiao, G., Lu, D., Tang, Y., Gao, J., & Wang, Q. (2019). Smart choice of carbon dots as a dual-mode onsite nanoplatfrom for the trace level detection of Cr2O7²⁻. *Dyes and Pigments*, 163, 102–110. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2018.11.049>
- Radhakrishnan, K., Sivanesan, S., & Panneerselvam, P. (2020). Turn-On fluorescence sensor based detection of heavy metal ion using carbon dots@graphitic-carbon nitride nanocomposite probe. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 389, 112204.
<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2019.112204>
- Radnia, F., Mohajeri, N., & Zarghami, N. (2020). New insight into the engineering of green carbon dots: Possible applications in emerging cancer theranostics. In *Talanta* (Vol. 209, p. 120547). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120547>

- Rajesh Banu, J., Preethi, Kavitha, S., Gunasekaran, M., & Kumar, G. (2020). Microalgae based biorefinery promoting circular bioeconomy-techno economic and life-cycle analysis. In *Bioresource Technology* (Vol. 302, p. 122822). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122822>
- Ramanan, R., Kim, B. H., Cho, D. H., Oh, H. M., & Kim, H. S. (2016). Algae–bacteria interactions: Evolution, ecology and emerging applications. *Biotechnology Advances*, *34*(1), 14–29.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2015.12.003>
- Raphey, V. R., Henna, T. K., Nivitha, K. P., Mufeedha, P., Sabu, C., & Pramod, K. (2019). Advanced biomedical applications of carbon nanotube. *Materials Science and Engineering: C*, *100*, 616–630. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.03.043>
- Rashid, N., Nayak, M., Lee, B., & Chang, Y. K. (2019). Efficient microalgae harvesting mediated by polysaccharides interaction with residual calcium and phosphate in the growth medium. *Journal of Cleaner Production*, *234*, 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.154>
- Rashid, N., Rehman, M. S. U., & Han, J. I. (2015). Enhanced growth rate and lipid production of freshwater microalgae by adopting two-stage cultivation system under diverse light and nutrients conditions. *Water and Environment Journal*, *29*(4), 533–540.
<https://doi.org/10.1111/WEJ.12110>
- Rawat, I., Ranjith Kumar, R., Mutanda, T., & Bux, F. (2011). Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. *Applied Energy*, *88*(10), 3411–3424.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.025>
- Ray, S. C., Saha, A., Jana, N. R., & Sarkar, R. (2009). Fluorescent carbon nanoparticles: Synthesis, characterization, and bioimaging application. *Journal of Physical Chemistry C*, *113*(43), 18546–18551. https://doi.org/10.1021/JP905912N/SUPPL_FILE/JP905912N_SI_001.PDF
- Riahi, K. Z., Sdiri, N., Ennigrou, D. J., & Horchani-Naifer, K. (2020). Investigations on electrical conductivity and dielectric properties of graphene oxide nanosheets synthesized from modified Hummer's method. *Journal of Molecular Structure*, *1216*, 128304.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128304>
- RK, H., A, B., SA, P., & B, J. (2008). Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research*, *42*(13), 3435–3445.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.10.032>
- Roberto Vieira, F. (2018). *ESTUDO EXPERIMENTAL DA PIRÓLISE LENTA DA CASCA DE ARROZ EM REATOR DE LEITO FIXO*.
- Rodríguez, P. D., Arce Bastias, F., & Arena, A. P. (2019). Modeling and environmental evaluation of a system linking a fishmeal facility with a microalgae plant within a circular economy context. *Sustainable Production and Consumption*, *20*, 356–364.
<https://doi.org/10.1016/j.spc.2019.08.007>
- Roland, I., Piel, G., Delattre, L., & Evrard, B. (2003). Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design. *International Journal of Pharmaceutics*, *263*(1–2), 85–94.
[https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(03\)00364-8](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(03)00364-8)

- Roy, P., & Dias, G. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 77, pp. 59–69). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>
- Sadjadi, S., & Koohestani, F. (2022). Composite of magnetic carbon quantum dot-supported ionic liquid and Cu-BDC (CCDC no. 687690) MOF: A triple catalytic composite for chemical transformations. *Journal of Solid State Chemistry*, 308, 122888. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2022.122888>
- Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P. Y., & Vaca-Garcia, C. (2014). Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 35, pp. 265–278). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.007>
- Sagar Mittal, S., Ramadas, G., Vasanthmurali, N., Madaneshwar, V. S., Sathish Kumar, M., & Kothurkar, N. K. (2019). Carbon Quantum Dot-Polypyrrole Nanocomposite for Supercapacitor Electrodes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 577(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/577/1/012194>
- Sahu, S., Behera, B., Maiti, T. K., & Mohapatra, S. (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chemical Communications*, 48(70), 8835. <https://doi.org/10.1039/c2cc33796g>
- Saif, M., Kamal, R., & Hafez, H. S. (2019). BaZrO₃:Eu³⁺ nanophosphor: A potential fluorescent sensor for highly selective and sensitive detection of chromium ions from tannery leather and wastewater. *Journal of Alloys and Compounds*, 803, 658–663. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.06.336>
- Salim, S., Bosma, R., Vermuë, M. H., & Wijffels, R. H. (2011). Harvesting of microalgae by bio-flocculation. *Journal of Applied Phycology*, 23(5), 849–855. <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9591-x>
- Saranya, D., & Shanthakumar, S. (2019). Green microalgae for combined sewage and tannery effluent treatment: Performance and lipid accumulation potential. *Journal of Environmental Management*, 241, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.031>
- Saranya, D., & Shanthakumar, S. (2020). Effect of culture conditions on biomass yield of acclimatized microalgae in ozone pre-treated tannery effluent: A simultaneous exploration of bioremediation and lipid accumulation potential. *Journal of Environmental Management*, 273, 111129. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111129>
- Sargin, I., Yanalak, G., Arslan, G., & Patir, I. H. (2019). Green synthesized carbon quantum dots as TiO₂ sensitizers for photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(39), 21781–21789. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.06.168>
- Sawalha, H., Alsharabaty, R., Sarsour, S., & Al-Jabari, M. (2019). Wastewater from leather tanning and processing in Palestine: Characterization and management aspects. *Journal of Environmental Management*, 251, 109596. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.109596>
- Schaming, D., & Remita, H. (2015). Nanotechnology: from the ancient time to nowadays. *Foundations of Chemistry*, 17(3), 187–205. <https://doi.org/10.1007/s10698-015-9235-y>

- Sekar, M., Mathimani, T., Alagumalai, A., Chi, N. T. L., Duc, P. A., Bhatia, S. K., Brindhadevi, K., & Pugazhendhi, A. (2021). A review on the pyrolysis of algal biomass for biochar and bio-oil – Bottlenecks and scope. *Fuel*, 283, 119190. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119190>
- Semenova, A. A., Tarasov, A. B., & Goodilin, E. A. (2019). Periodic table of elements and nanotechnology. In *Mendeleev Communications* (Vol. 29, Issue 5, pp. 479–485). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.001>
- Sforza, E., Kumkum, P., Barbera, E., & Kumar, S. (2020). Bioremediation of industrial effluents: How a biochar pretreatment may increase the microalgal growth in tannery wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101431. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101431>
- Shabaninejad, Z., Yousefi, F., Movahedpour, A., Ghasemi, Y., Dokanehiifard, S., Rezaei, S., Aryan, R., Savardashtaki, A., & Mirzaei, H. (2019). Electrochemical-based biosensors for microRNA detection: Nanotechnology comes into view. *Analytical Biochemistry*, 581, 113349. <https://doi.org/10.1016/J.AB.2019.113349>
- Shahid, A., Malik, S., Zhu, H., Xu, J., Nawaz, M. Z., Nawaz, S., Asraful Alam, M., & Mehmood, M. A. (2020). Cultivating microalgae in wastewater for biomass production, pollutant removal, and atmospheric carbon mitigation; a review. *Science of The Total Environment*, 704, 135303. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.135303>
- Shaker, M., Riahifar, R., & Li, Y. (2020). A review on the superb contribution of carbon and graphene quantum dots to electrochemical capacitors' performance: Synthesis and application. *FlatChem*, 22, 100171. <https://doi.org/10.1016/J.FLATC.2020.100171>
- Shamsipur, M., Barati, A., Taherpour, A. A., & Jamshidi, M. (2018). Resolving the Multiple Emission Centers in Carbon Dots: From Fluorophore Molecular States to Aromatic Domain States and Carbon-Core States. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(15), 4189–4198. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02043.SUPPL_FILE/JZ8B02043_SI_001.PDF
- Shamsul, N. S., Kamarudin, S. K., & Rahman, N. A. (2017). Conversion of bio-oil to bio gasoline via pyrolysis and hydrothermal: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 80, pp. 538–549). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.245>
- Shimizu, N., Zeng, B., & Kushima, K. (2021). Hydrothermal liquefaction of wood chips under supercritical and subcritical water reaction conditions. *SN Applied Sciences*, 3(5), 577. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04561-0>
- Shirazi, Y., Viamajala, S., & Varanasi, S. (2020). In situ and Ex situ Catalytic Pyrolysis of Microalgae and Integration With Pyrolytic Fractionation. *Frontiers in Chemistry*, 8, 786. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00786>
- Shvidchenko, A. V., Eidelman, E. D., Vul', A. Y., Kuznetsov, N. M., Stolyarova, D. Y., Belousov, S. I., & Chvalun, S. N. (2019). Colloids of detonation nanodiamond particles for advanced applications. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 268, pp. 64–81). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.03.008>
- Siddiki, S. Y. A., Mofijur, M., Kumar, P. S., Ahmed, S. F., Inayat, A., Kusumo, F., Badruddin, I. A., Khan, T. M. Y., Nghiem, L. D., Ong, H. C., & Mahlia, T. M. I. (2022). Microalgae biomass as a sustainable source for biofuel, biochemical and biobased value-added products: An integrated biorefinery concept. *Fuel*, 307, 121782. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121782>

- Sikiru, S., Oladosu, T. L., Kolawole, S. Y., Mubarak, L. A., Soleimani, H., Afolabi, L. O., & Oluwafunke Toyin, A. O. (2023). Advance and prospect of carbon quantum dots synthesis for energy conversion and storage application: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*, *60*, 106556. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.106556>
- Sikorska, E., Khmelinskii, I., & Sikorski, M. (2019). Fluorescence spectroscopy and imaging instruments for food quality evaluation. *Evaluation Technologies for Food Quality*, 491–533. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814217-2.00019-6>
- Silva, D. F. S., Speranza, L. G., Quartaroli, L., Moruzzi, R. B., & Silva, G. H. R. (2021). Separation of microalgae cultivated in anaerobically digested black water using *Moringa Oleifera* Lam seeds as coagulant. *Journal of Water Process Engineering*, *39*, 101738. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101738>
- Sim, J. Y., Tai, J. M., Khor, J. L., Wong, J. Y., Lee, K. H., Leong, P., Saravanan, A. A., & Aziz. (2019). *Plant Nanobionics* (R. Prasad, Ed.). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16379-2>
- Singh, A. K., Singh, V. K., Singh, M., Singh, P., Khadim, Sk. R., Singh, U., Koch, B., Hasan, S. H., & Asthana, R. K. (2019). One pot hydrothermal synthesis of fluorescent NP-carbon dots derived from *Dunaliella salina* biomass and its application in on-off sensing of Hg (II), Cr (VI) and live cell imaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *376*, 63–72. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2019.02.023>
- Singh, N., Batghare, A. H., Choudhury, B. J., Goyal, A., & Moholkar, V. S. (2020a). Microalgae based biorefinery: Assessment of wild fresh water microalgal isolate for simultaneous biodiesel and β -carotene production. *Bioresource Technology Reports*, *11*, 100440. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100440>
- Singh, N., Batghare, A. H., Choudhury, B. J., Goyal, A., & Moholkar, V. S. (2020b). Microalgae based biorefinery: Assessment of wild fresh water microalgal isolate for simultaneous biodiesel and β -carotene production. *Bioresource Technology Reports*, *11*, 100440. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2020.100440>
- Solis, C. A., Mayol, A. P., San Juan, J. G., Ubando, A. T., & Culaba, A. B. (2020). *Multi-objective optimal synthesis of algal biorefineries toward a sustainable circular bioeconomy*. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/463/1/012051>
- Solís-Salinas, C. E., Patlán-Juárez, G., Okoye, P. U., Guillén-Garcés, A., Sebastian, P. J., & Arias, D. M. (2021). Long-term semi-continuous production of carbohydrate-enriched microalgae biomass cultivated in low-loaded domestic wastewater. *Science of The Total Environment*, *798*, 149227. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149227>
- Sotoudehniakarani, F., Alayat, A., & McDonald, A. G. (2019). Characterization and comparison of pyrolysis products from fast pyrolysis of commercial *Chlorella vulgaris* and cultivated microalgae. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *139*, 258–273. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.014>
- Sreenath, P. R., Mandal, S., Singh, S., Das, P., Bhowmick, A. K., & Dinesh Kumar, K. (2019). Remarkable synergetic effect by in-situ covalent hybridization of carbon dots with graphene oxide and carboxylated acrylonitrile butadiene rubber. *Polymer*, *175*, 283–293. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2019.05.051>

- Srinath, T., Verma, T., Ramteke, P. W., & Garg, S. K. (2002). Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere*, 48(4), 427–435. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00089-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00089-9)
- Subashchandrabose, S. R., Ramakrishnan, B., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., & Naidu, R. (2011). Consortia of cyanobacteria/microalgae and bacteria: Biotechnological potential. In *Biotechnology Advances*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.07.009>
- Sun, C., Zhang, Y., Wang, P., Yang, Y., Wang, Y., Xu, J., Wang, Y., & Yu, W. W. (2016). Synthesis of Nitrogen and Sulfur Co-doped Carbon Dots from Garlic for Selective Detection of Fe³⁺. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 110. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1326-8>
- Sun, Y.-P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., Mezziani, M. J., Harruff, B. A., Wang, X., Wang, H., Luo, P. G. †, Yang, H. ‡, Kose, M. E., Chen, B., Veca, L. M., & Xie, S.-Y. (2006). *Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence*. <https://doi.org/10.1021/JA062677D>
- Sung, Y. J., Patel, A. K., Yu, B. S., Choi, H. Il, Kim, J., Jin, E. S., & Sim, S. J. (2019). Sedimentation rate-based screening of oleaginous microalgae for utilization as a direct combustion fuel. *Bioresource Technology*, 293, 122045. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122045>
- Supriyanto, Noguchi, R., Ahamed, T., Rani, D. S., Sakurai, K., Nasution, M. A., Wibawa, D. S., Demura, M., & Watanabe, M. M. (2019). Artificial neural networks model for estimating growth of polyculture microalgae in an open raceway pond. *Biosystems Engineering*, 177, 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2018.10.002>
- Tabernero, A., Martín del Valle, E. M., & Galán, M. A. (2012). Evaluating the industrial potential of biodiesel from a microalgae heterotrophic culture: Scale-up and economics. *Biochemical Engineering Journal*, 63, 104–115. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2011.11.006>
- Taghavijeloudar, M., Yaqoubnejad, P., Ahangar, A. K., & Rezaia, S. (2023). A rapid, efficient and eco-friendly approach for simultaneous biomass harvesting and bioproducts extraction from microalgae: Dual flocculation between cationic surfactants and bio-polymer. *Science of The Total Environment*, 854, 158717. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.158717>
- Talapatra, N., Gautam, R., Mittal, V., & Ghosh, U. K. (2021). A comparative study of the growth of microalgae-bacteria symbiotic consortium with the axenic culture of microalgae in dairy wastewater through extraction and quantification of chlorophyll. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.06.227>
- Tandon, P., & Jin, Q. (2017). Microalgae culture enhancement through key microbial approaches. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 80, pp. 1089–1099). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.260>
- Tejwan, N., Saha, S. K., & Das, J. (2019). Multifaceted applications of green carbon dots synthesized from renewable sources. *Advances in Colloid and Interface Science*, 102046. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2019.102046>
- Thilakarathne, R., Wright, M. M., & Brown, R. C. (2014). A techno-economic analysis of microalgae remnant catalytic pyrolysis and upgrading to fuels. *Fuel*, 128, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.077>

- Tjandra, R., Liu, W., Zhang, M., & Yu, A. (2019). All-carbon flexible supercapacitors based on electrophoretic deposition of graphene quantum dots on carbon cloth. *Journal of Power Sources*, 438, 227009. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.227009>
- Tolfo Da Fontoura, J. (2017). *Crescimento de microalgas em efluente de curtume: remoção de nutrientes, viabilidade de produção de biodiesel*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHA.
- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.122>
- Ubando, A. T., Anderson S. Ng, E., Chen, W. H., Culaba, A. B., & Kwon, E. E. (2022). Life cycle assessment of microalgal biorefinery: A state-of-the-art review. *Bioresource Technology*, 360, 127615. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2022.127615>
- Vasilescu, A., Hayat, A., Gáspár, S., & Marty, J.-L. (2018). Advantages of Carbon Nanomaterials in Electrochemical Aptasensors for Food Analysis. *Electroanalysis*, 30(1), 2–19. <https://doi.org/10.1002/elan.201700578>
- Verma, S. K., Das, A. K., Gantait, S., Kumar, V., & Gurel, E. (2019). Applications of carbon nanomaterials in the plant system: A perspective view on the pros and cons. In *Science of the Total Environment* (Vol. 667, pp. 485–499). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.409>
- Veses, A., Aznar, M., Martínez, I., Martínez, J. D., López, J. M., Navarro, M. V., Callén, M. S., Murillo, R., & García, T. (2014). Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts. *Bioresource Technology*, 162, 250–258. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.03.146>
- Vieira de Mendonça, H., Assemany, P., Abreu, M., Couto, E., Maciel, A. M., Duarte, R. L., Barbosa dos Santos, M. G., & Reis, A. (2021). Microalgae in a global world: New solutions for old problems? *Renewable Energy*, 165, 842–862. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.014>
- Wahlen, B. D., Willis, R. M., & Seefeldt, L. C. (2011). Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. *Bioresource Technology*, 102(3), 2724–2730. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.11.026>
- Wang, B., Qin, L., Yao, C., Chen, H., Feng, P., Zhu, S., Zhou, W., & Wang, Z. (2022). Enhancement of co-conversion of endogenous carbon and nitrogen of dairy wastewater in mesophilic hydrolysis-acidification coupled microalgae culture system by rhamnolipid. *Biochemical Engineering Journal*, 179, 108314. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2021.108314>
- Wang, C., Shi, H., Yang, M., Yao, Z., Zhang, B., Liu, E., Hu, X., Xue, W., & Fan, J. (2021). Biocompatible sulfur nitrogen co-doped carbon quantum dots for highly sensitive and selective detection of dopamine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 205, 111874. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2021.111874>
- Wang, J., Chen, R., Fan, L., Cui, L., Zhang, Y., Cheng, J., Wu, X., Zeng, W., Tian, Q., & Shen, L. (2021). Construction of fungi-microalgae symbiotic system and adsorption study of heavy metal ions.

- Separation and Purification Technology*, 268, 118689.
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.118689>
- Wang, Q., Oshita, K., & Takaoka, M. (2021). Flocculation properties of eight microalgae induced by aluminum chloride, chitosan, amphoteric polyacrylamide, and alkaline: Life-cycle assessment for screening species and harvesting methods. *Algal Research*, 54, 102226.
<https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102226>
- Wang, Q., Yu, F., Zhang, M., Miao, C., Zhang, S., & Zhu, X. (2021). CO₂ dual roles in food scraps-derived biochar activation to enhance lead adsorption capacity. *Science of The Total Environment*, 784, 147218. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147218>
- Wang, X., Liu, Y., Zhou, Q., Sheng, X., Sun, Y., Zhou, B., Zhao, J., & Guo, J. (2020). A reliable and facile fluorescent sensor from carbon dots for sensing 2,4,6-trinitrophenol based on inner filter effect. *Science of The Total Environment*, 720, 137680.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.137680>
- Weber, C. T., Trierweiler, L. F., & Trierweiler, J. O. (2020). Food waste biorefinery advocating circular economy: Bioethanol and distilled beverage from sweet potato. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121788. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.121788>
- Wei, C., Liao, Q., Huang, Y., Zhu, X., Xia, A., & Zhu, X. (2020). Simultaneous enhancing the sedimentation and adsorption performance of *Chlorella vulgaris* with montmorillonite modified cationic starch. *Biochemical Engineering Journal*, 164, 107785.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107785>
- Wu, J. Y., Lay, C. H., Chen, C. C., & Wu, S. Y. (2017). Lipid accumulating microalgae cultivation in textile wastewater: Environmental parameters optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 79, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.017>
- Xie, Y., Wan, B., Yang, Y., Cui, X., Xin, Y., & Guo, L.-H. (2019). Cytotoxicity and autophagy induction by graphene quantum dots with different functional groups. *Journal of Environmental Sciences*, 77, 198–209. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2018.07.014>
- Xu, X., Ray, R. †, Gu, Y. †, Ploehn, H. J. †, Gearheart, L., Raker, K. †, & Scrivens*, W. A. †. (2004). Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736–12737.
<https://doi.org/10.1021/JA040082H>
- Xu, Z., Liang, Z., & Ding, F. (2017). Isomerization of sp²-hybridized carbon nanomaterials: structural transformation and topological defects of fullerene, carbon nanotube, and graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 7(2), e1283.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1283>
- Yang, C., Li, R., Zhang, B., Qiu, Q., Wang, B., Yang, H., Ding, Y., & Wang, C. (2019). Pyrolysis of microalgae: A critical review. In *Fuel Processing Technology* (Vol. 186, pp. 53–72). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.012>
- Yao, Q., Zhang, Y., & Fu, Y. (2019). Sustainable Production of Acetonitrile from Microalgae via Catalytic Fast Pyrolysis with Ammonia over Ga/HZSM-5 Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(19), 16173–16181. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03102>

- Yap, J. K., Sankaran, R., Chew, K. W., Halimatul Munawaroh, H. S., Ho, S. H., Rajesh Banu, J., & Show, P. L. (2021). Advancement of green technologies: A comprehensive review on the potential application of microalgae biomass. *Chemosphere*, *281*, 130886. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130886>
- Yarkent, Ç., Gürlek, C., & Oncel, S. S. (2020). Potential of microalgal compounds in trending natural cosmetics: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, *17*, 100304. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2020.100304>
- YE, S.-L., HUANG, J.-J., LUO, L., FU, H.-J., SUN, Y.-M., SHEN, Y.-D., LEI, H.-T., & XU, Z.-L. (2017). Preparation of Carbon Dots and Their Application in Food Analysis as Signal Probe. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, *45*(10), 1571–1581. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(17\)61045-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(17)61045-4)
- Yin, Z., Zhu, L., Li, S., Hu, T., Chu, R., Mo, F., Hu, D., Liu, C., & Li, B. (2020). A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution control and future directions. In *Bioresource Technology* (Vol. 301, p. 122804). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122804>
- Yu, C., Qi, Z., Bian, J., Song, R., Wang, W., & Li, C. (2021). Insight into acid-base bifunctional catalysts for microalgae liquefaction and bio-oil pyrolysis: Product characteristics, energy recovery and kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *155*, 105086. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105086>
- Yu, K. L., Show, P. L., Ong, H. C., Ling, T. C., Chi-Wei Lan, J., Chen, W. H., & Chang, J. S. (2017a). Microalgae from wastewater treatment to biochar – Feedstock preparation and conversion technologies. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 150, pp. 1–13). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.060>
- Yu, K. L., Show, P. L., Ong, H. C., Ling, T. C., Chi-Wei Lan, J., Chen, W.-H., & Chang, J.-S. (2017b). Microalgae from wastewater treatment to biochar – Feedstock preparation and conversion technologies. *Energy Conversion and Management*, *150*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2017.07.060>
- Yudasaka, M., Iijima, S., & Crespi, V. H. (2007). Single-Wall Carbon Nanohorns and Nanocones. In *Topics in Applied Physics* (Vol. 111, pp. 605–629). https://doi.org/10.1007/978-3-540-72865-8_19
- Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N., & Faruq, G. (2017). Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *71*, 475–501. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.12.076>
- Zanoni, M. V. B., & Yanamaka, H. (2016). *Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*.
- Zhan, J., Geng, B., Wu, K., Xu, G., Wang, L., Guo, R., Lei, B., Zheng, F., Pan, D., & Wu, M. (2018). A solvent-engineered molecule fusion strategy for rational synthesis of carbon quantum dots with multicolor bandgap fluorescence. *Carbon*, *130*, 153–163. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.12.075>

- Zhang, C., Liu, M., Li, T., Liu, S., Chen, Q., Zhang, J., & Zhang, K. (2020). One-pot hydrothermal synthesis of dual-emission fluorescent carbon dots for hypochlorous acid detection. *Dyes and Pigments*, 108507. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2020.108507>
- Zhang, W., Li, Q., Li, R., Shen, N., Li, J., Shen, J., Sun, X., & Han, W. (2022). Enhanced sequestration of chelated Cr(III) from aqueous by Al-containing ferrihydrite: New expectation of overall removal of various heavy metal complexes. *Separation and Purification Technology*, 282, 120151. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.120151>
- Zhang, X., Wang, S., Liu, M., Yang, B., Feng, L., Ji, Y., Tao, L., & Wei, Y. (2013a). This journal is c the Owner Societies. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 15, 19013–19018. <https://doi.org/10.1039/c3cp52883a>
- Zhang, X., Wang, S., Liu, M., Yang, B., Feng, L., Ji, Y., Tao, L., & Wei, Y. (2013b). Size tunable fluorescent nano-graphite oxides: preparation and cell imaging applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(43), 19013–19018. <https://doi.org/10.1039/C3CP52883A>
- Zhang, Z., Sun, W., & Wu, P. (2015). *Highly Photoluminescent Carbon Dots Derived from Egg White: Facile and Green Synthesis, Photoluminescence Properties, and Multiple Applications*. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00156>
- Zhao, F., Li, Z., Han, X., Zhou, X., Zhang, Y., Jiang, S., Yu, Z., Zhou, X., Liu, C., & Chu, H. (2020). The interaction between microalgae and membrane surface in filtration by uniform shearing vibration membrane. *Algal Research*, 50, 102012. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102012>
- Zhao, Y., Wu, X., Sun, S., Ma, L., Zhang, L., & Lin, H. (2017). A facile and high-efficient approach to yellow emissive graphene quantum dots from graphene oxide. *Carbon*, 124, 342–347. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.09.011>
- Zheng, A., Guo, T., Guan, F., Chen, X., Shu*, Y., & Wang, J. (2019). Ionic liquid mediated carbon dots: Preparations, properties and applications. *Trends in Analytical Chemistry*, 119, 115638. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2019.115638>
- Zhong, J., Chen, X., Zhang, M., Xiao, C., Cai, L., Khan, W. A., Yu, K., Cui, J., & He, L. (2020). Blood compatible heteratom-doped carbon dots for bio-imaging of human umbilical vein endothelial cells. *Chinese Chemical Letters*, 31(3), 769–773. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2020.01.007>
- Zhu, X., He, M., Sun, Y., Xu, Z., Wan, Z., Hou, D., Alessi, D. S., & Tsang, D. C. W. (2022). Insights into the adsorption of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on biochar and activated carbon with the aid of machine learning. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127060. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.127060>
- Zhuang, D., He, N., Khoo, K. S., Ng, E.-P., Chew, K. W., & Ling, T. C. (2021). Application progress of bioactive compounds in microalgae on pharmaceutical and cosmetics. *Chemosphere*, 132932. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132932>
- Zuccaro, G., Yousuf, A., Pollio, A., & Steyer, J. P. (2019). Microalgae cultivation systems. In *Microalgae Cultivation for Biofuels Production* (pp. 11–29). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817536-1.00002-3>