



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Carine Pereira da Silva

**Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro e sua
mistura com resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) para
emprego nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea**

Salvador – BA

2023

Carine Pereira da Silva

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro e sua mistura com resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) para emprego nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão (UFBA)

Coorientadora: Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza (UNEB)

Salvador – BA

2023

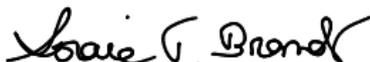
Carine Pereira da Silva

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro e sua mistura com resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) para emprego nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em 13 de dezembro de 2023.

Banca Examinadora



Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão (Orientadora)
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

gov.br Documento assinado digitalmente
MARLUCE OLIVEIRA DA GUARDA SOUZA
Data: 21/02/2024 21:12:07-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza (Coorientadora)
Universidade do Estado da Bahia (UNEB)

gov.br Documento assinado digitalmente
LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES
Data: 21/02/2024 09:59:02-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

gov.br Documento assinado digitalmente
ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL
Data: 21/02/2024 10:33:06-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profa. Dra. Rosangela Regia Lima Vidal
Universidade Federal da Bahia (UFBA)



Prof. Dr. André Rosa Martins
Instituto Federal da Bahia (IFBA)



Prof. Dr. Rodrigo De Paula
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária
Bernadete Sinay Neves, Escola Politécnica, UFBA.

S586 Silva, Carine Pereira da.

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro e sua mistura com resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) para emprego nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea / Carine Pereira da Silva. – Salvador, 2023.

218 f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão.

Coorientadora: Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, 2023.

1. Nanopartículas de óxido de ferro. 2. Bagaço e palha. 3. Compósitos. 4. Aquecimento assistido por micro-ondas. 5. Adsorção. 6. Fotocatalise heterogênea. 7. Corantes. I. Brandão, Soraia Teixeira. II. Souza, Marluce Oliveira da Guarda. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 660.2

Dedico este trabalho à minha avó Maria (in memoriam), aos meus queridos pais, e ao meu marido Fabrício, com todo amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus pela minha vida, e por ter me ofertado a possibilidade de viver e aprender com mais essa etapa na qual estou vivendo. Foram muitos desafios, angústias, erros, acertos, tentativas, alegrias; enfim, que bom que Deus me concedeu a dádiva de viver! Darei sempre o meu melhor!

Gostaria também de agradecer aos meu queridos pais, Iraelson Silva e Maria Aparecida Marques, por me ajudar a chegar até aqui! Se não fossem eles, nada disso seria possível. Muito obrigada pelos ensinamentos, conselhos, carinho e dedicação. Sempre serei grata a vocês!

Meus sinceros agradecimentos também vão para meu marido, Fabrício Nery, pela paciência, dedicação, apoio, carinho, e por estar sempre ao meu lado nos momentos em que mais precisei. Muito obrigada!

À minha orientadora, Profa. Dra. Soraia Brandão, por ter me aceito tão bem em seu grupo de pesquisa. Muito obrigada pela confiança, e por sempre estar disposta a me ajudar, com valiosos conselhos e ensinamentos.

À minha coorientadora, Profa. Dra. Marluce da Guarda, por mais um voto de confiança. Estamos trabalhando juntas na pesquisa desde o mestrado, e, desde então venho aprendendo consideravelmente. Muito obrigada pela ajuda, paciência e dedicação.

Aos Professores Dr. Mádsen de Godoi Pereira e Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires pelas contribuições extremamente importantes no exame de qualificação desta tese de doutorado.

Aos Professores Doutores membros da banca examinadora André Martins, Rodrigo De Paula, Rosangela Vidal e Luiz Pontes, por todas as sugestões e contribuições feitas a este trabalho, nos quais foram de grande importância para melhoria do mesmo.

À Profa. Dra. Mariângela Silva, do Departamento de Ciências da Vida (DCV), da Universidade do Estado da Bahia (UNEB) pela ajuda na realização das análises do teor de umidade e cinzas.

À Dra. Noemi Raquel Huaman do Laboratório LABNANO do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/MCTI) pela realização da análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Aos Professores Mestre Maurício Almeida e Mônica Nascimento, do IFBaiano, *campus* Catu/BA pela realização das análises de Difração de Raios X (DRX).

Ao Mestre Danilo do Laboratório CATAM da Universidade Federal da Bahia (UFBA) pelas análises de área superficial BET.

Ao Mestre Daniel Carneiro, pela grande ajuda na realização das análises no equipamento Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama (FAAS), pela paciência e dedicação.

À técnica de laboratório Antônia Oliveira, do Grupo de Pesquisa Materiais e Catálise (GPMC) da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), pela realização das análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Térmica (TG/DTA); e acima de tudo, pela contribuição, atenção e amizade.

Ao técnico de laboratório Vilberto, do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA), pela realização das análises de Difração de raios X (DRX) e Fluorescência de raios X (FRX).

À técnica Carina Nascimento, do Instituto Federal da Bahia (IFBA), *campus* Salvador, pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) da UFBA pela infraestrutura concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PGQA) da UNEB pela infraestrutura concedida.

Aos meus amigos do laboratório do grupo de pesquisa GPMC da UNEB: Fernanda Sales, Lorena Rebouças, Lucas Malone, Crislane Castro, Igor Rodrigues, Thiane Siqueira, Letícia Santos, Maria Fernanda, Paulo Santana, Jéssica Vasconcelos, Jéssica Ramos, João Daniel, Laiana Bacelar, Dimas Camelo; por tornar os meus dias (muitas vezes exaustivos) mais alegres e divertidos.

Aos amigos do grupo de pesquisa GCP da UFBA por ter me acolhido tão bem no grupo de pesquisa, pelo apoio e atenção.

A todos os funcionários da Cooperativa dos Produtores Associados de Cana e Seus Derivados da Microrregião de Abaíra - Ba (COOPAMA), em especial, a Alzineide Rocha e Antônio Almeida, pela atenção, dedicação e doação do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, resíduos estes de grande importância para a realização do trabalho em questão.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

“Os benefícios da Ciência não são para os cientistas, e sim para humanidade.”
(Louis Pasteur)

RESUMO

Nanopartículas de óxidos de ferro tem ganhado grande destaque com o passar dos anos devido a suas inúmeras aplicações em diversas áreas do conhecimento. Em adição, a rota de síntese mediada por uso do micro-ondas tem sido amplamente empregada, devido principalmente ao menor tempo de reação, menor consumo de material e produção de óxidos de ferro em escala nanométrica. Neste contexto, a combinação das características destes materiais com as de resíduos agroindustriais, a exemplo do bagaço e palha da cana; pode resultar em um novo material de maior valor agregado e com propriedades melhoradas para aplicação em determinado processo. O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanopartículas de óxidos de ferro e compósitos, a partir da síntese, com aquecimento assistido em micro-ondas visando a adsorção e fotocatalise heterogênea. Para tanto, o sal nitrato de ferro(III) foi aquecido na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 a 500^oC por 10 minutos. Nanopartículas de hematita (α -Fe₂O₃) foram obtidas, sendo amorfa a 200 e a 300^oC e cristalina de estrutura romboédrica a 400 e 500^oC, de acordo com os resultados de Difração de Raios X e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier. As propriedades morfológicas foram determinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão, verificando-se a obtenção de nanopartículas com tamanhos médios predominando em torno de 50 nm. A Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível foi usada na determinação do *band gap* com valores de 1,87 eV e 2,01 eV. O desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro foi avaliado utilizando soluções dos corantes azul de metileno, alaranjado de metila e cristal de violeta obtendo elevada porcentagem de descoloração, sendo as amostras caracterizadas como hematita amorfa as mais promissoras com resultados superiores de até 98% de conversão. A mistura das nanopartículas de hematita a 200^oC com os resíduos da cana e tratados termicamente na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300^oC, resultou em compósitos material carbonáceo/óxido de ferro, nos quais apresentaram as fases maghemita e/ou magnetita, conforme determinada por Difração de Raios X. Os resultados dos testes de fotocatalise heterogênea e adsorção do azul de metileno (com valores de até 90%) mostraram que os materiais compósitos são fotocatalisadores e adsorventes eficientes para emprego no tratamento de águas residuais contaminadas por corantes.

Palavras-chave: Nanopartículas de óxidos de ferro; bagaço e palha; compósitos; aquecimento assistido por micro-ondas; adsorção; fotocatalise heterogênea; corantes.

ABSTRACT

Iron oxide nanoparticles have gained great prominence over the years due to their numerous applications in different areas of knowledge. In addition, the microwave-mediated synthesis route has been widely used, mainly due to the shorter reaction time, lower material consumption and production of nanometer-scale iron oxides. In this context, the combination of the characteristics of these materials with those of agro-industrial waste, such as sugarcane bagasse and straw; it can result in a new material with greater added value and with improved properties for application in a given process. The objective of this work is to obtain iron oxide nanoparticles and composites, from synthesis, with microwave-assisted heating aiming at adsorption and heterogeneous photocatalysis. The iron (III) nitrate salt was heated in a muffle furnace by microwaves at temperatures from 200 to 500°C for 10 minutes. Hematite nanoparticles (α -Fe₂O₃) were obtained, being amorphous at 200 and 300°C and crystalline with a rhombohedral structure at 400 and 500°C, according to the results of X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy with Fourier Transform. The morphological properties were determined by Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy, verifying the obtaining of nanoparticles with average sizes predominantly around 50 nm. The Ultraviolet/Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy was used to determine the band gap with values of 1,87 eV and 2,01 eV. The photocatalytic performance of iron oxides was evaluated using solutions of methylene blue, methyl orange and crystal violet dyes, obtaining a high percentage of discoloration, with samples characterized as amorphous hematite being the most promising with superior results of up to 98% conversion. The mixture of hematite nanoparticles at 200°C with sugarcane residues and thermally treated in the muffle furnace by microwaves at temperatures of 200 and 300°C, resulted in carbonaceous material/iron oxide composites, in which they presented maghemite and/or magnetite phases, as determined by X-ray Diffraction. The results of heterogeneous photocatalysis and adsorption tests of methylene blue (with values of up to 90%) showed that the composite materials are efficient photocatalysts and adsorbents for use in the treatment of wastewater contaminated by dyes.

Keywords: Iron oxide nanoparticles; bagasse and straw; composites; microwave-assisted heating; adsorption; heterogeneous photocatalysis; dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processamento (moagem) da cana-de-açúcar em uma indústria de produção de aguardente localizado na cidade de Abaíra – BA.....	28
Figura 2. Grande estoque de bagaço produzido a partir da moagem da cana em uma indústria de produção de aguardente localizado na cidade de Abaíra – BA	29
Figura 3. Palha deixada no campo após a colheita da cana-de-açúcar em uma indústria de produção de aguardente localizado na cidade de Abaíra – BA	31
Figura 4. Estrutura cristalina da goethita (α -FeOOH)	33
Figura 5. Estrutura cristalina da hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	34
Figura 6. Estrutura cristalina da maghemita (γ -Fe ₂ O ₃).....	34
Figura 7. Estrutura cristalina da magnetita (Fe ₃ O ₄)	35
Figura 8. Estrutura cristalina da wustita (FeO).....	36
Figura 9. Características dos efluentes durante os estágios da atividade têxtil	44
Figura 10. Estrutura química dos corantes: (a) cristal de violeta, (b) alaranjado de metila e (c) azul de metileno	47
Figura 11. Esquema ilustrativo simplificado do processo de adsorção em relação ao adsorvente e adsorvato	50
Figura 12. Esquema ilustrativo de um material semiconductor para o emprego na fotocatalise heterogênea.....	57
Figura 13. Representação esquemática da localização das bandas de valência e de condução, bem como do nível de Fermi em um material semiconductor	58
Figura 14. Esquema experimental da síntese dos óxidos de ferro a partir da decomposição térmica por micro-ondas nas temperaturas de 200 a 500°C	89
Figura 15. Amostras obtidas após tratamento térmico do sal nitrato de ferro(III) na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 a 500°C	90
Figura 16. Esquema ilustrativo do sistema utilizado nos testes de fotólise e fotocatalise heterogênea.....	94
Figura 17. Curvas TG/DTG do nitrato de ferro(III) nonahidratado	97
Figura 18. Curva DTA do nitrato de ferro(III) nonahidratado	98
Figura 19. Mecanismo de decomposição térmica do nitrato de ferro(III).....	99
Figura 20. Espectros de infravermelho do nitrato de ferro(III) (NF) puro e tratado termicamente entre 200 e 500°C	100

Figura 21. Difratoogramas de raios X do nitrato de ferro(III) tratado termicamente nas temperaturas de 200 a 500°C	101
Figura 22. Espectro de absorção ótica das amostras entre 200 e 500°C.....	104
Figura 23. Imagens de MEV do OFM200 e OFM300	107
Figura 24. Imagens de MEV do OFM400 e OFM500	108
Figura 25. Imagens de MET das amostras: (a) OFM200, (b) OFM300, (c) OFM400 e (d) OFM500	109
Figura 26. Histograma das amostras sintetizadas	110
Figura 27. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas após tratamento térmico na mufla por micro-ondas entre 200 e 500°C	111
Figura 28. Desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro sintetizados por aquecimento no micro-ondas, empregando azul de metileno como modelo de contaminante	115
Figura 29. Gráfico de ordem zero da concentração final do MB <i>versus</i> tempo de iluminação (<i>t</i>)	117
Figura 30. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ <i>versus</i> o tempo de iluminação (<i>t</i>) para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de L-H	117
Figura 31. Gráfico de segunda ordem $1/C$ <i>versus</i> tempo de iluminação (<i>t</i>).....	118
Figura 32. Desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro sintetizados por aquecimento no micro-ondas, empregando alaranjado de metila como modelo de contaminante	120
Figura 33. Espectros de absorvância UV-Vis obtidos durante a fotodescoloração do corante alaranjado de metila usando (a) OFM200 e (b) OFM300	124
Figura 34. Gráfico de ordem zero da concentração final do MO <i>versus</i> tempo de iluminação (<i>t</i>)	126
Figura 35. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ <i>versus</i> o tempo de iluminação (<i>t</i>) para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de L-H	126
Figura 36. Gráfico de segunda ordem $1/C$ <i>versus</i> tempo de iluminação (<i>t</i>).....	127
Figura 37. Espectros de absorvância UV-Vis obtidos durante a fotodescoloração do corante cristal de violeta usando (a) OFM200 e (b) OFM300.....	129
Figura 38. Estruturas ressonantes do cristal de violeta CV	130
Figura 39. Estrutura química do corante cristal de violeta em (a) pH próximo de 7,0; (b) pH acima de 1,0 e (c) pH abaixo de 1,0.....	131

Figura 40. Gráfico de ordem zero da concentração final do MO <i>versus</i> tempo de iluminação (<i>t</i>)	132
Figura 41. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ <i>versus</i> o tempo de iluminação (<i>t</i>) para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de L-H	133
Figura 42. Gráfico de segunda ordem $1/C$ <i>versus</i> tempo de iluminação (<i>t</i>).....	133
Figura 43. Lixiviação de ferro em função do tempo de iluminação para os óxidos de ferro sintetizados por micro-ondas.....	135
Figura 44. Estrutura do azul de metileno em pH abaixo de 5,6.....	137
Figura 45. (a) Fibras do bagaço de cana-de-açúcar imersas em banho de água destilada; (b) bagaço de cana moído e peneirado a 30 mesh; (c) palha da cana, imersa em banho de água destilada (d) palha da cana moída e peneirada a 30 mesh.....	160
Figura 46. Esquema experimental da produção dos compósitos a partir da mistura entre o nitrato de ferro(III) e os resíduos da cana (bagaço e palha) nas proporções (massa/massa) de 1:1 e 1:2	161
Figura 47. Compósitos material carbonáceo/óxido de ferro resultante da mistura do bagaço (BC) ou palha da cana (PC) com o sal nitrato de ferro(III) (NF), tratados termicamente na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300°C	161
Figura 48. Esquema experimental da produção dos compósitos a partir da mistura entre o óxido OFM200 e os resíduos da cana (bagaço e palha) na proporção (massa/massa) de 1:1	162
Figura 49. Compósitos material carbonáceo/óxido de ferro, resultante da mistura OFM200-BC e OFM200-PC tratadas na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300°C	163
Figura 50: (a) Cinzas do bagaço de cana; (b) cinzas da palha da cana	169
Figura 51. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do bagaço de cana-de-açúcar	170
Figura 52. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da palha da cana-de-açúcar	173
Figura 53. Espectro de infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar (BC).....	175
Figura 54. Espectro de infravermelho da palha da cana-de-açúcar (PC).....	176
Figura 55. Imagens de MEV do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado em diferentes ampliações: 500x, (b) 1000x, (c) 3000x e (d) 5000x	178
Figura 56. Imagens de MEV da palha da cana-de-açúcar pré-tratado em diferentes ampliações: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 3000x e (d) 5000x.....	179
Figura 57. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura BC-NF-1:1	180
Figura 58. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura BC-NF-1:2.....	181

Figura 59. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura PC-NF-1:1	182
Figura 60. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura PC-NF-1:2.....	184
Figura 61. Espectros de infravermelho das misturas BC-NF-1:1, BC-NF-1:2, PC-NF-1:1 e PC-NF-1:2.....	185
Figura 62. Espectros de infravermelho das amostras OFM200-BC-M200 e OFM200-BC-M300.....	187
Figura 63. Espectros de infravermelho das amostras OFM200-PC-M200 e OFM200-PC-M300.....	188
Figura 64. Espectros de infravermelho da amostra PC-NF-1:2-M200 em comparação com a mistura PC-NF-1:2 sem tratamento térmico	189
Figura 65. Difractogramas de raios X das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200.....	190
Figura 66. Espectro de absorção óptica das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200.....	192
Figura 67. Imagens de MEV da amostra OFM200-BC-M200 em diferentes ampliações	194
Figura 68. Imagens de MEV da amostra OFM200-BC-M300 em diferentes ampliações	194
Figura 69. Imagens de MEV da amostra OFM200-PC-M200 em diferentes ampliações	195
Figura 70. Imagens de MEV da amostra OFM200-PC-M300 em diferentes ampliações	195
Figura 71. Imagens de MEV da amostra PC-NF-1:2-M200 em diferentes ampliações	196
Figura 72. Desempenho fotocatalítico das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200, empregando azul de metileno como modelo de contaminante.....	197
Figura 73. Gráfico de ordem zero da concentração final do MB <i>versus</i> tempo de iluminação (<i>t</i>)	198
Figura 74. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ <i>versus</i> o tempo de iluminação (<i>t</i>) para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de L-H	199
Figura 75. Gráfico de segunda ordem $1/C$ <i>versus</i> tempo de iluminação (<i>t</i>).....	199
Figura 76. Isotermas de adsorção do azul de metileno para os adsorventes.....	201

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média do bagaço e palha da cana-de-açúcar	28
Tabela 2. Etapas do pré-tratamentos das amostras calcinadas, para posterior análise de fisissorção de nitrogênio	92
Tabela 3. Laboratórios e Instituições na qual foram feitas todas a técnicas de caracterização estudadas	93
Tabela 4. Informações sobre os corantes empregados como modelos de contaminantes nos testes fotocatalíticos	94
Tabela 5. Composição química determinada experimentalmente por Fluorescência de raios X das amostras obtidas após tratamento térmico na mufla por micro-ondas .	103
Tabela 6. Valores estimados da energia de <i>band gap</i> – E_g (eV) das amostras de nitrato de ferro tratado termicamente nas temperaturas de 200 a 500°C.....	106
Tabela 7. Área superficial BET, volume e diâmetro de poros das amostras.....	112
Tabela 8. Valores do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das amostras sintetizadas	114
Tabela 9. Comparação dos resultados de descoloração do corante azul de metileno dos testes de adsorção e fotocatalise heterogênea após 90 minutos de reação	115
Tabela 10. Comparação entre modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem para estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos de ferro sintetizados quando à descoloração do MB.....	118
Tabela 11. Comparação dos resultados de descoloração do corante alaranjado de metila dos testes de adsorção e fotocatalise heterogênea após 90 minutos	121
Tabela 12. Comparação entre modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem para estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos de ferro sintetizados quando à descoloração do MO	127
Tabela 13. Comparação entre modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem para estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos de ferro sintetizados quanto à descoloração do CV	134
Tabela 14. Laboratório e Instituições na qual foram feitas todas a técnicas de caracterização estudadas	166
Tabela 15. Valores da análise aproximada do bagaço e da palha da cana.....	169
Tabela 16. Perdas de massa e eventos térmicos observados por TG/DTA na decomposição do bagaço da cana-de-açúcar	171

Tabela 17. Perdas de massa e eventos térmicos observados por TG/DTA na decomposição da palha da cana	174
Tabela 18. Atribuição provável do espectro de infravermelho do bagaço e palha da cana	176
Tabela 19. Resultados das análises de TG/DTG e DTA para a mistura BC-NF-1:1 sem tratamento prévio	180
Tabela 20. Resultados das análises de TG/DTG e DTA para a mistura BC-NF-1:2 sem tratamento prévio	181
Tabela 21. Resultados das análises de TG/DTG e DTA para a mistura PC-NF-1:1 sem tratamento prévio	183
Tabela 22. Resultados das análises de TG/DTG e DTA para a mistura PC-NF-1:2 sem tratamento prévio	184
Tabela 23. Valores estimados da energia de <i>band gap</i> – E_g (eV) das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200.....	193
Tabela 24. Porcentagem de descoloração do corante azul de metileno dos testes de fotocatalise heterogênea após 90 minutos de reação	198
Tabela 25. Comparação entre modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem para estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos de ferro sintetizados quando à descoloração do MB.....	200
Tabela 26. Parâmetros das isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich, e os coeficientes de determinação (R^2) para a adsorção do azul de metileno (MB) sobre as amostras preparadas	204
Tabela 27. Porcentagem de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa pelo processo de adsorção. Esses valores foram calculados considerando $C_0 = 6,0 \text{ mg L}^{-1}$ e C_e a concentração no equilíbrio após o tempo de 60 minutos.....	207

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflectância Total Atenuada
BC	Bagaço de cana-de-açúcar
BC	Banda de condução
BC-NF-1:1	Mistura de bagaço de cana com nitrato de ferro na proporção 1:1
BC-NF-1:2	Mistura de bagaço de cana com nitrato de ferro na proporção 1:2
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de valência
C₀	Concentração inicial
C_e	Concentração no equilíbrio
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CV	Cristal de violeta
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial (do inglês, <i>Differential Thermal Analysis</i>)
DTG	Termogravimetria Derivada (do inglês, <i>Derivative thermogravimetry</i>)
E_g	Energia de <i>band gap</i>
ENDO	Endotérmico
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível
EXO	Exotérmico
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i>)
K_{ap}	Constante de velocidade aparente
L-H	Langmuir-Hinshelwood
MB	Azul de metileno (do inglês, <i>methylene blue</i>)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Alaranjado de metila (do inglês, <i>methyl orange</i>)
NF	Nitrato de ferro(III)
OFM200	Nitrato de ferro tratado termicamente a 200°C
OFM200-BC	Mistura de óxido de ferro com bagaço de cana
OFM200-BC-M200	Mistura de óxido de ferro com bagaço de cana tratado a 200°C
OFM200-BC-M300	Mistura de óxido de ferro com bagaço de cana tratado a 300°C
OFM200-PC	Mistura de óxido de ferro com palha da cana
OFM200-PC-M200	Mistura de óxido de ferro com palha da cana tratado a 200°C
OFM200-PC-M300	Mistura de óxido de ferro com palha da cana tratado a 300°C
OFM300	Nitrato de ferro tratado termicamente a 300°C
OFM400	Nitrato de ferro tratado termicamente a 400°C
OFM500	Nitrato de ferro tratado termicamente a 500°C
PC	Palha da cana
PC-NF-1:1	Mistura de palha da cana com nitrato de ferro na proporção 1:1
PC-NF-1:2	Mistura de palha da cana com nitrato de ferro na proporção 1:2
PC-NF-1:2-M200	Mistura tratada termicamente a 200°C na mufla por micro-ondas
PCZ	Ponto de carga zero
POAs	Processos Oxidativos Avançados
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
R_L	Parâmetro de equilíbrio
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: Fundamentação Teórica	24
1.1 Resíduos agroindustriais	25
1.1.2 Resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha).....	26
1.2 Óxidos de ferro	32
1.2.1 Aspectos gerais, propriedades e aplicações	32
1.2.2 Rotas de síntese	36
1.3 Compósitos	39
1.3.1 Informações gerais	39
1.3.2 Compósitos material carbonáceo/óxido de ferro	39
1.4 Contaminação das águas naturais	41
1.5 Indústrias têxteis	43
1.6 Corantes	45
1.7 Processos de tratamento de efluentes têxteis	48
1.8 Adsorção.....	49
1.8.1 Fundamentos básicos.....	49
1.8.2 Equilíbrio de adsorção	51
1.9 Fotocatálise Heterogênea.....	55
1.9.1 Definição e princípios básicos	55
1.9.2 Cinética das Reações Fotocatalíticas Heterogêneas	60
1.9.1.1 Mecanismo principal de reação	62
1.9.1.2 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (pseudo-primeira ordem)	63
1.9.1.3 Reações de segunda ordem aparente.....	66
1.10 OBJETIVOS DO TRABALHO	67
1.10.1 Objetivo Geral	67

1.10.2 Objetivos Específicos.....	67
REFERÊNCIAS	68
CAPÍTULO 2: Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro a partir do aquecimento assistido por micro-ondas para emprego na adsorção e fotocatalise heterogênea de corantes	85
2.1 INTRODUÇÃO.....	86
2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	89
2.2.1 Materiais utilizados	89
2.2.2 Síntese dos óxidos de ferro	89
2.2.3 Caracterização.....	90
2.2.3.1 Materiais precursores	90
Análise Térmica (TG e DTA).....	90
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	90
2.2.3.2 Óxidos de ferro	91
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	91
Difração de Raios X (DRX).....	91
Fluorescência de Raios X (FRX)	91
Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD).....	91
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	91
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	92
Fisissorção de nitrogênio (método BET).....	92
Ponto de carga zero.....	93
Local de realização das técnicas de caracterização.....	93
2.2.4 Avaliação do Processo Fotocatalítico Heterogêneo	94
2.2.4.1 Configuração do reator fotocatalítico	94
2.2.4.2 Testes fotocatalíticos: experimentação.....	95
2.2.5 Testes de adsorção	96

2.2.6 Testes de lixiviação de ferro	96
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
2.3.1 Caracterização do nitrato de ferro(III) comercial e dos óxidos de ferro	97
2.3.1.1 Análise térmica (TG e DTA).....	97
2.3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	99
2.3.1.3 Difração de raios X (DRX)	100
2.3.1.4 Fluorescência de raios X (FRX).....	103
2.3.1.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD).....	103
2.3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	106
2.3.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	109
2.3.1.8 Fisissorção de nitrogênio (método BET).....	111
2.3.1.9 Ponto de carga zero.....	113
2.3.2 Testes fotocatalíticos	114
2.3.2.1 Azul de Metileno (MB).....	114
2.3.2.2 Alaranjado de Metila (MO)	119
2.3.2.3 Cristal de Violeta (CV)	128
2.3.3 Estabilidade dos fotocatalisadores	134
2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	138
REFERÊNCIAS	140
Apêndice A.....	140
Apêndice B.....	153
Apêndice C	155
CAPÍTULO 3: Síntese e caracterização de compósitos a partir de resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) e óxidos de ferro para emprego nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea	156
3.1 INTRODUÇÃO.....	157
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	159

3.2.1 Materiais utilizados	159
3.2.2 Pré-tratamento do bagaço e palha da cana-de-açúcar	159
3.2.3 Síntese dos compósitos material carbonáceo/óxido de ferro	160
3.2.4 Caracterização.....	163
3.2.4.1 Materiais precursores	163
Teor de cinzas e umidade.....	163
Análise Térmica (TG/DTG e DTA)	165
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	165
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	165
3.2.4.2 Compósitos material carbonáceo/óxido de ferro	165
Espectroscopia no Infravermelho de Reflectância Total Atenuada (ATR).....	165
Difração de Raios X (DRX).....	165
Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD).....	165
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	166
Local de realização das técnicas de caracterização.....	166
3.2.5 Testes de Fotocatálise Heterogênea.....	167
3.2.6 Testes de Adsorção	167
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	169
3.3.1 Caracterização dos resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha)	169
3.3.1.1 Teor de umidade e cinzas.....	169
3.3.1.2 Análise térmica (TG/DTA).....	170
3.3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	175
3.3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	177
3.3.2 Caracterização das misturas precursoras entre os resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) e o nitrato de ferro(III)	180
3.3.2.1 Análise térmica (TG/DTA).....	180

3.3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	185
3.3.3 Caracterização dos compósitos material carbonáceo/óxido de ferro	186
3.3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho de Reflectância Total Atenuada (ATR)...	186
3.3.3.1 Difração de Raios X (DRX)	189
3.3.3.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD).....	191
3.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	193
3.3.4 Testes fotocatalíticos	197
3.3.5 Testes de adsorção – Isotermas.....	200
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	208
3.5 LIMITAÇÕES E PERPECTIVAS FUTURAS (GERAL)	210
REFERÊNCIAS	211

CAPÍTULO 1: Fundamentação Teórica

1.1 Resíduos agroindustriais

1.1.1 Aspectos principais

Os resíduos agroindustriais representam uma categoria de resíduos agrícolas que constituem os subprodutos gerados a partir das indústrias de processamento de alimentos, fibras, madeira, produção de açúcar e etanol, entre outros (Alencar *et al.*, 2020; Koul; Yakoob; Shah, 2022).

Também conhecidos como fontes de biomassa lignocelulósica, os resíduos agroindustriais incluem melaço, bagaço e palha da indústria açucareira, casca de arroz, vegetais, cascas e bagaços de frutas e verduras (manga, maçã, goiaba, laranja, lichia, repolho, tomate, alface, etc.), resíduos de amido, cascas de ovos, talos, folhas, sementes, conchas, entre outros (Sulyman; Namiesnik; Gierak, 2017; Koul; Yakoob; Shah, 2022; Khedulkar *et al.*, 2023).

O Brasil produz, anualmente, cerca de 388,5 milhões de toneladas de resíduos sólidos a partir de atividades industriais e agroindustriais, incluindo materiais como: bagaço e palha da cana, casca do coco, serragem, entre outros; e, por esse motivo, biomassas de resíduos agroindustriais podem ser empregadas no estudo e desenvolvimento de catalisadores e adsorventes sustentáveis e ambientais, por serem matéria-prima renovável e de baixo custo (Barros *et al.*, 2018; Cunha *et al.*, 2018; Almeida *et al.*, 2022).

Neste contexto, devido à grande disponibilidade de resíduos agroindustriais, o uso desse tipo de resíduo para sintetizar materiais de interesse tecnológico e maior valor agregado é uma forma racional de minimizar ou, até mesmo, resolver os problemas de poluição ambiental (Cunha *et al.*, 2018). Isto porque a agroindústria gera grandes quantidades de resíduos de biomassa que não são adequadamente aproveitados, transformando-os em rejeitos industriais, contribuindo significativamente para a poluição ambiental. Além disso, sua gestão eficaz tem sido um grande problema (Silva *et al.*, 2009; Alan; Köker, 2023; Pietrzyk *et al.*, 2023).

Em adição, os resíduos agroindustriais são materiais que contém carbono e podem ser convertidos em carvão ativado através do processo de ativação, no qual é composto de duas fases: a primeira corresponde à pirólise do resíduo em atmosfera inerte, conferindo abertura e aumento do número de poros; já a segunda fase é caracterizada pelo alargamento dos poros no material carbonizado (Sulyman; Namiesnik; Gierak, 2017).

Deste modo, a reciclagem dos resíduos agroindustriais como matéria-prima para a produção de novos materiais, a exemplo do carvão ativado, pode ser uma excelente opção para minimizar o descarte inadequado desse tipo de material. Além disso, pode reduzir os problemas associados a poluição atmosférica devido à sua queima, tais como: liberação de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂), de outros gases do efeito estufa (a exemplo do metano, CH₄), e materiais particulados (Sulyman; Namiesnik; Gierak, 2017; Cunha *et al.*, 2018; Sahd *et al.*, 2023).

Os resíduos agroindustriais, tais como os provenientes da cana-de-açúcar, são compostos de hemicelulose, celulose, lignina, lipídios, proteínas, óleos, ceras, e de outros componentes minoritários, além de grupos funcionais reativos (fenólicos, carboxílicos, carbônicos, etc.). Estes podem funcionar como matérias-primas para desenvolver novos produtos de maior valor agregado, além de atuar como sítios adsorptivos para categorias de diferentes contaminantes presentes nos efluentes contaminados, tais como metais pesados e corantes orgânicos (Cunha *et al.*, 2018; Koul; Yakoob; Shah, 2022; Sahd *et al.*, 2023).

De acordo com a literatura, a remoção de íons metálicos e corantes sintéticos presentes em águas residuais utilizando materiais oriundos de resíduos agrícolas como casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, serragem, casca de dendê, casca de coco, etc., seria uma estratégia econômica de minimizar os impactos causados pela poluição ambiental (Koul; Yakoob; Shah, 2022; Nayagam; Prasanna, 2022).

1.1.2 Resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha)

A cana-de-açúcar (família *Gramineae* e gênero *Saccharum officinarum L.*) é a maior cultura agrícola em todo o mundo, sendo cultivada em mais de 100 países, principalmente em regiões tropicais e subtropicais, com produção mundial anual de aproximadamente 1,9 bilhões de toneladas (Barros *et al.*, 2018; Antunes *et al.*, 2022; Thongsomboon; Baimark; Srihanam, 2023). Neste contexto, o Brasil é o maior produtor mundial da cana-de-açúcar, seguido pela Índia, China e Bangladesh (CONAB, 2017; Morato *et al.*, 2018; Raj; Chauhan; Pal, 2023).

Em um breve histórico, a cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil, na Capitania de Pernambuco (região do Brasil Colônia), logo após a Invasão Portuguesa. Em 1550, o Brasil já era o maior país produtor mundial de açúcar, e durante os séculos XVI e XVII, período conhecido como “ciclo do açúcar”, a zona da Mata Nordestina e o

Recôncavo Baiano eram os principais polos desta atividade, seguido pelos estados do Maranhão, Rio de Janeiro e São Paulo (Vieira; Lima; Braga, 2007).

De um modo geral, estima-se que na safra de 2022/2023 a produção de cana seja de aproximadamente 572,9 milhões de toneladas em todo o país, representando decréscimo de 1% em relação ao ciclo dos anos 2021/2022 (CONAB, 2022). Atualmente, o estado de São Paulo é responsável por 54% da cana processada, sendo o maior polo sucroalcooleiro do país. Destacando a Bahia, na safra de 2022/2023 serão produzidos, em média, 5.191,7 mil toneladas de cana-de-açúcar, representando um aumento em relação à safra de 2021/2022, com produção de 4.654,1 mil toneladas de cana (CONAB, 2022).

Todavia, a prática da queima dos resíduos da cana, para facilitar a colheita e o transporte, tem sido realizado em todo o mundo, principalmente para reduzir o custo da colheita da cana-de-açúcar, especialmente na operação de coleta manual. No Brasil, existe a lei Federal 2661 do Estado de São Paulo (lei nº 11241, datada em 19 de setembro de 2002) na qual estabelece um período limite para a queima da cana, sendo que a sua colheita deveria ser completamente convertida do método manual para o mecânico até o fim do ano de 2017 (Leal *et al.*, 2013; Mendes *et al.*, 2015; Cordeiro *et al.*, 2017). No entanto, aproximadamente 85% das áreas de cana são colhidas com queima, e apenas 15% é sem queima, denominada de colheita verde (CONAB, 2017).

O processo de queima da cana, bem como de seus subprodutos, durante a colheita, causa diversos problemas ambientais, impactando fortemente a saúde humana. Entre estes estão: aumento dos níveis de poluição atmosférica, aumento de pragas, emissões elevadas de N₂O e outros gases do efeito estufa, redução da vista próximos a rodovias e aeroportos, devido à cortina de fumaça formada, e até mesmo a queima de residências (Cordeiro *et al.*, 2017; Menandro *et al.*, 2017; Sousa *et al.*, 2017; Thongsomboon; Baimark; Srihanam, 2023).

A cana-de-açúcar é um exemplo de cultura vegetal que produz um número significativo de subprodutos, destacando principalmente o bagaço (produzido durante o processamento industrial) e a palha (originado na colheita), considerados materiais lignocelulósicos altamente abundantes (Antunes *et al.*, 2022; Fangueiro *et al.*, 2023). Cada tonelada de cana produz, em média, 140 kg de bagaço (90% é utilizado para produção de energia térmica e elétrica na própria usina), 140 kg de sacarose (utilizada

para produzir açúcar, etanol, entre outros produtos), e 140 kg de palha (que muitas vezes, é deixada no campo) (Vieira; Lima; Braga, 2007; Lee *et al.*, 2023).

Deste modo, após o processamento da cana (Figura 1), é produzido, em média, 14% de bagaço e 14% de palha em uma base de massa seca (Carvalho *et al.*, 2015). Em geral, a composição de ambos os resíduos é bastante próxima, conforme observada na Tabela 1.

Figura 1. Processamento (moagem) da cana-de-açúcar em uma indústria de produção de aguardente localizado na cidade de Abaíra - BA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1. Composição média do bagaço e palha da cana-de-açúcar.

Composição	Resíduos da cana-de-açúcar	
	Bagaço	Palha
Hemicelulose	23-27%	18-30%
Celulose	39-45%	33-45%
Lignina	19-32%	17-41%
Extrativos	5-7%	5-17%
Cinzas	1-3%	2-12%

Fonte: Carvalho *et al.* (2015).

Além do emprego dos resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) no setor alimentício e energético, estes podem ter uma infinidade de aplicações. De acordo com Barros *et al.* (2018), esses materiais lignocelulósicos podem ser uma fonte de reagentes de alto valor agregado, que, em adição com a energia, pode ser utilizada em outras propostas industriais. Uma delas é a produção de carvão ativado com elevada área superficial específica e estrutura mesoporosa, na qual pode ser empregada como suporte para catalisadores para emprego em reações de oxidação

catalítica (Mendes *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2022). Em adição, a utilização de materiais lignocelulósicos *in natura*, ou até mesmo, na produção de carvões ativados é particularmente importante, visto que estes materiais também podem ser empregados como adsorventes no tratamento de efluentes industriais (Sulyman; Namiesnik; Gierak, 2017; Raj; Chauhan; Pal, 2023).

O bagaço de cana-de-açúcar é um dos resíduos agroindustriais de maior acessibilidade e disponibilidade, principalmente em países tropicais (Raj; Chauhan; Pal, 2023). É o principal resíduo sólido fibroso obtido a partir do processamento da cana (Figura 2), usado na produção de açúcar e etanol. Neste contexto, cerca de 180,73 milhões de toneladas de bagaço de cana são obtidas a cada ano em todo o mundo e esse número pode chegar a 221 milhões de toneladas até 2024 (Koul; Yakoob; Shah, 2022). Além disso, é frequentemente utilizado na indústria como combustível para queima de caldeiras, além de ser altamente poluente quando descartado de maneira inadequada (Morato *et al.*, 2018; Gopinath *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2018; Antunes *et al.*, 2022).

Figura 2. Estoque de uma grande quantidade de bagaço produzido a partir da moagem da cana em uma indústria de produção de aguardente localizado na cidade de Abaíra - BA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme mencionado anteriormente, o bagaço de cana apresenta diversas aplicações. Esta biomassa lignocelulósica pode ser utilizada para a produção de

hidrogênio, a partir de técnicas hidrotérmicas tais como gaseificação, reforma de fase aquosa de alta pressão e métodos de pirólise (Gopinath *et al.*, 2018). Além disso, pode ser obtido o biocarvão a partir deste resíduo, o qual pode ser empregado como adsorventes, para remover íons de metais pesados, como o chumbo (Abdelhafez; Li, 2016). Zaini *et al.* (2017) utilizaram o bagaço sem modificação para emprego na adsorção de Mg(II) presente em águas residuais, enquanto que Ahmed (2015) empregou esse resíduo para a adsorção de chumbo e sódio sobre diferentes condições. O carvão ativado oriundo do bagaço também já foi estudado para remover, por adsorção, outro subproduto da indústria da cana-de-açúcar: a vinhaça (Seixas; Gimenes; Fernandes-Machado, 2016).

Corantes têxteis também podem ser removidos, utilizando o bagaço de cana como adsorvente. Tahir *et al.* (2016) testaram o desempenho do bagaço *in natura*, e quimicamente modificado, e das suas cinzas na remoção do corante sintético verde de malaquita, obtendo como resultado uma excelente atividade adsortiva. Scheufele *et al.* (2015), por sua vez, estudaram o efeito da temperatura de secagem do bagaço na remoção do corante reativo *Blue 5G*, concluindo que este fator não altera o desempenho deste material no processo de adsorção, podendo ser empregado como adsorvente em qualquer temperatura entre 30°C e 80°C. Carvalho e colaboradores (2021) sintetizaram nanocompósitos a partir da impregnação da magnetita com o bagaço de cana *in natura* e modificado com ácido nítrico (HNO₃), promovendo remoção do corante azul de metileno por adsorção de aproximadamente 80%.

Analisando a palha da cana, esta apresenta composição bastante heterogênea, sendo seus principais componentes: folhas verdes, folhas secas, caules e o topo (Leal *et al.*, 2013; Morato *et al.*, 2018; Antunes *et al.*, 2022). As folhas secas representam 60% da palha, apresentam coloração marrom ou amarelada e possuem maior conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina. Já o topo verde contém elevado teor de umidade e nutrientes (Menadro *et al.*, 2017).

Atualmente, o uso da palha da cana para produção de energia é ainda incipiente e, por conta disto, é bastante desperdiçada, ou pela queima na pré-colheita, ou é simplesmente deixada no local de coleta (Figura 3). No entanto, tem havido controvérsia sobre o destino da palha da cana-de-açúcar, em ser mantida no campo para a restauração de solos orgânicos e/ou criação de animais ou para dar-lhes uma segunda oportunidade como recursos para fins de geração de energia e outros subprodutos (Lee *et al.*, 2023).

Figura 3. Palha deixada no campo após a colheita da cana-de-açúcar em uma indústria de produção de aguardente localizado na cidade de Abaíra - BA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A colheita verde, apesar de reduzir os impactos ambientais causados pela queima da palha, em contrapartida, grande quantidade deste resíduo é deixado no campo sem nenhuma utilidade. Além de seu potencial como matéria-prima para produção de energia, existem diversos benefícios agrônômicos para a palha que é deixada no campo, tais como: proteção do solo contra erosão, aumento do conteúdo de carbono orgânico, inibição do crescimento de ervas daninhas, reciclagem de nutrientes e redução da perda de água do solo (Leal *et al.*, 2013; Moutta *et al.*, 2013; Menandro *et al.*, 2017; Sousa *et al.*, 2017).

Entretanto, outras aplicações para a palha da cana estão presentes na literatura. Melo *et al.* (2013) produziram um biocarvão derivado deste resíduo agroindustrial para estudo na adsorção de íons zinco e cádmio. Adicionalmente, Novais *et al.* (2018) também sintetizaram biocarvão a partir da palha juntamente com estrume de aves, modificada com cloreto de magnésio ($MgCl_2$) para a adsorção de fósforo presente em águas residuais. Carvão ativado foi obtido a partir da palha da cana para adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos, obtendo alta capacidade de adsorção quando comparado ao carvão ativado comercial (Alves *et al.*, 2022).

1.2 Óxidos de ferro

1.2.1 Aspectos gerais, propriedades e aplicações

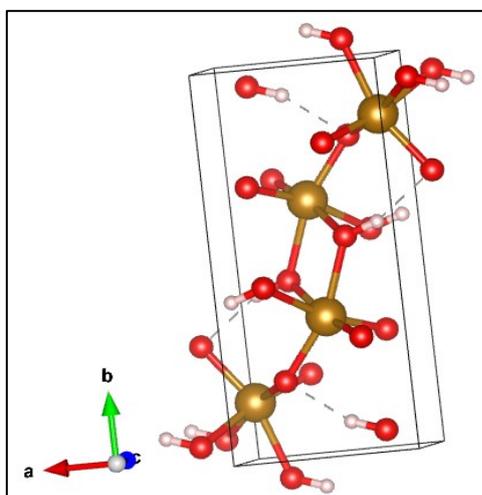
Os óxidos de ferro são particularmente importantes devido às suas propriedades ambientalmente favoráveis, boa estabilidade, não toxicidade, alta relação área superficial específica/volume, cinética rápida, alta capacidade de adsorção e fotoestabilidade (Muruganandham *et al.*, 2010; Mansour *et al.*, 2018; Pietrzyk *et al.*, 2023). Neste contexto, os compostos de ferro são considerados candidatos promissores para o desenvolvimento da fotocatalise heterogênea sob luz visível, pois podem absorver cerca de 40% do espectro solar incidente (Araújo *et al.*, 2016; Pang *et al.*, 2016).

Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro podem ser empregados, merecem destaque os processos de adsorção e fotocatalise, devido, principalmente, às suas propriedades redox e texturais (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013). Em adição, óxidos de ferro em nanoescala tem exibido grande potencial para aplicações como materiais catalíticos, adsorventes no tratamento de águas residuais, pigmentos, floculantes, revestimentos, sensores de gás, dispositivos de registro magnético, imagens de ressonância magnética, bioseparação e na medicina, devido à alta razão entre área superficial específica e volume, bem como suas propriedades químicas, ópticas e magnéticas específicas, além da facilidade de síntese (Mohapatra; Anand, 2010; Silva; Pineda; Bergamasco, 2015; Davies; McGregor, 2021; Selvaraj *et al.*, 2022; Yan *et al.*, 2022).

Dezesseis fases puras de óxidos de ferro (óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos) são conhecidas, sejam elas: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fe_3O_4 , FeO , cinco polimorfos de FeOOH e quatro de Fe_2O_3 . As características destes compostos incluem, em sua maioria, estado trivalente do ferro, baixa solubilidade e cores brilhantes (Mohapatra; Anand, 2010; Silva; Pineda; Bergamasco, 2015; Domingo *et al.*, 2018; Baabu *et al.*, 2023; Kustov *et al.*, 2023). Dentre as distintas fases de óxidos de ferro, as mais importantes e amplamente estudadas em processos de tratamento de efluentes são: goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4); devido a suas características únicas e propriedades físico-químicas (Shinde *et al.*, 2017; Attia *et al.*, 2022; Selvaraj *et al.*, 2022; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023).

A **goethita** (α -FeOOH) (Figura 4) é o óxi-hidróxido de ferro mais comum no ambiente natural e ocorre em quase todos os tipos de solos, sedimentos e rochas (Jaiswal *et al.*, 2013; Ristić, Opacak; Musić, 2013). Em adição, é um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente; exibe simetria ortorrômbica, e sua estrutura tridimensional é construída de octaedros $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ formando túneis largos, sendo que cada octaedro está coordenado a outros oito octaedros vizinhos, por quatro arestas e três vértices, com os átomos de oxigênio presentes no ambiente circundante tetraédrico. A sua área superficial específica varia na faixa de 8 a 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Mohapatra; Anand, 2010; Oliveira; Fabris; Pereira, 2013; Baabu *et al.*, 2023).

Figura 4. Estrutura cristalina da goethita (α -FeOOH).

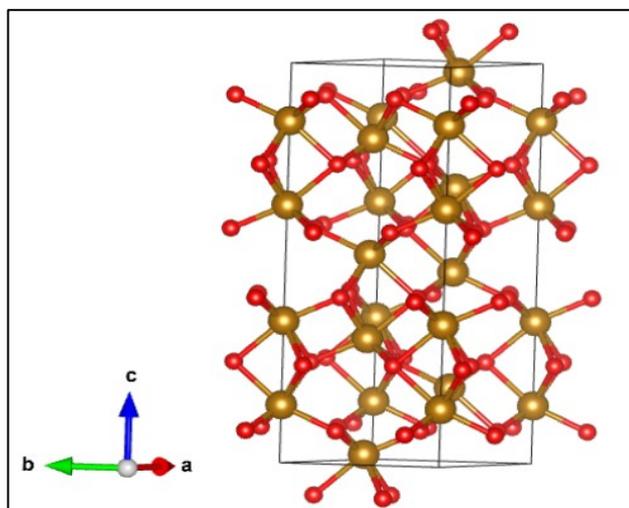


Fonte: Elaborado pelo autor no software Vesta©.

Hematita (α - Fe_2O_3) (Figura 5) é termodinamicamente a forma mais estável de óxidos de ferro em condições ambientes. É isoestrutural com o coríndon, α - Al_2O_3 , e possui área superficial específica que varia entre 10-90 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Consiste basicamente de um arranjo de íons Fe^{3+} em coordenação octaédrica com o oxigênio, em um sistema hexagonal, mas os seus cristais aparecem em uma ampla variedade de formas, tais como a estrutura romboédrica. Além disso, partículas de α - Fe_2O_3 amorfa também são estudadas e empregadas em diversas áreas do conhecimento. A hematita é um semicondutor do tipo-*n* bastante conhecido na literatura com um *band gap* na faixa de 1,9-2,7 eV, podendo ser ativado por iluminação na região do visível e ultravioleta, atraindo muito interesse na fotocatalise, devido a sua baixa toxicidade, boa estabilidade, boas propriedades magnéticas, altamente abundante na natureza e possui resistência à corrosão em meio ácido e básico (Machala; Zboril; Gedanken,

2007; Mohapatra; Anand, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Mishra; Chun, 2015; Cao *et al.*, 2017; Hu; Han; Zhu, 2018; Hitam; Jalil, 2020; Yan *et al.*, 2022; Arzaee *et al.*, 2023; Kustov *et al.*, 2023).

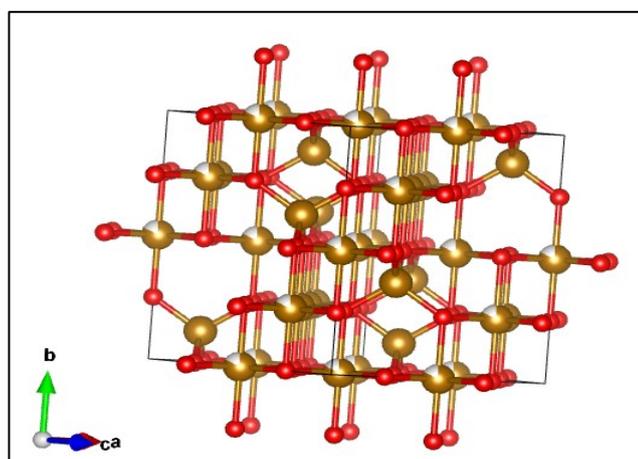
Figura 5. Estrutura cristalina da hematita (α -Fe₂O₃).



Fonte: Elaborado pelo autor no software Vesta©.

A **maghemita** (γ -Fe₂O₃) (Figura 6) é uma fase metaestável entre a hematita e a magnetita, tem um arranjo de rede idêntico ao de Fe₃O₄, sendo a principal diferença da γ -Fe₂O₃ apenas os cátions Fe³⁺ distribuídos nos 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos, e as vacâncias presentes nos sítios octaédricos (Pang *et al.*, 2016; Hitam; Jalil, 2020; Yan *et al.*, 2022). Cada célula unitária – cúbica de face centrada – contém 32 íons O²⁻, 21,33 íons Fe³⁺ e 2,66 vacâncias; e suas propriedades magnéticas dependem fortemente do tamanho de partícula e dos efeitos de superfície (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013; Silva; Pineda; Bergamasco, 2015).

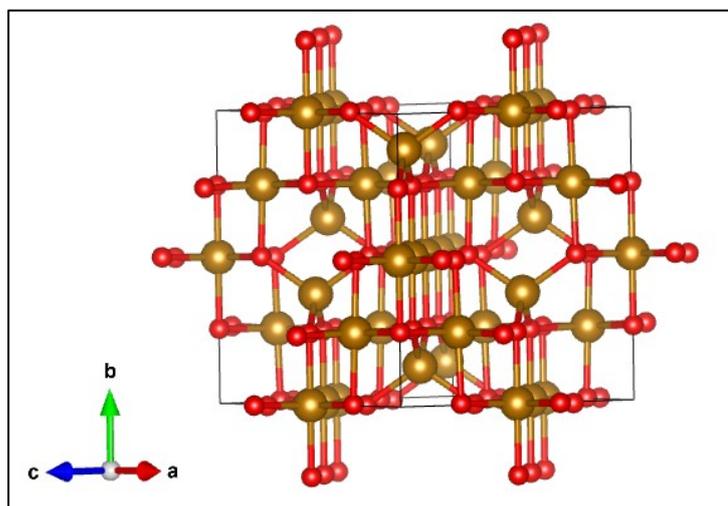
Figura 6. Estrutura cristalina da maghemita (γ -Fe₂O₃).



Fonte: Elaborado pelo autor no software Vesta©.

A **magnetita** (Fe_3O_4) (Figura 7) é um mineral ferromagnético que contém em sua estrutura Fe(II) e Fe(III). Quando a razão entre o ferro no estado divalente e no estado trivalente, ou seja, Fe(II)/Fe(III), é igual a 0,5, a magnetita é denominada estequiométrica. No entanto, muitas vezes a Fe_3O_4 é não estequiométrica, resultando em uma camada de Fe(III) deficiente em cátions. A estrutura cristalina da magnetita é o espinélio invertida com um célula unitária cúbica de face centrada, que consiste de íons Fe(II) e metade dos íons Fe(III) ocupando os sítios octaédricos, e a outra metade dos íons Fe(III) estão situados nos sítios tetraédricos. A área superficial específica está entre $4\text{-}100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Mohapatra; Anand, 2010; Oliveira; Fabris; Pereira, 2013; Yan *et al.*, 2022; Baabu *et al.*, 2023).

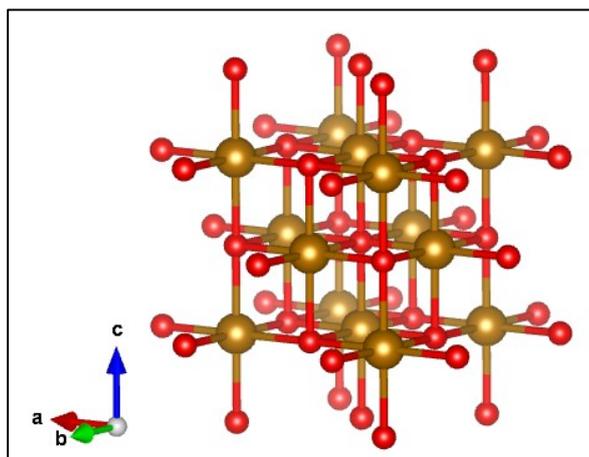
Figura 7. Estrutura cristalina da magnetita (Fe_3O_4).



Fonte: Elaborado pelo autor no software Vesta©.

A **wustita** (FeO) (Figura 8) cristaliza na estrutura do cloreto de sódio, em que os ânions O^{2-} formam uma rede cúbica de face centrada com os cátions Fe^{2+} situados nos sítios intersticiais. Além disso, todos os íons de ferro são coordenados octaedricamente ao oxigênio. Esta fase só é estável, sob equilíbrio térmico, em baixas pressões e temperatura acima de 570°C (Mohapatra; Anand, 2010; Kustov *et al.*, 2023).

Figura 8. Estrutura cristalina da wustita (FeO).



Fonte: Elaborado pelo autor no software Vesta©.

Os óxidos de ferro em escala nanométrica são excelentes materiais para remediação ambiental devido ao seu forte potencial redox, pequeno tamanho de partícula e alta relação área superficial específica/volume, e, por conta disso, têm sido investigados no tratamento de efluentes contaminados, por dois tipos de processos: adsorção ou imobilização de poluentes e como fotocatalisador para a degradação de contaminantes em espécies menos tóxicas (Silva; Pineda; Bergamasco, 2015; Revathy *et al.*, 2023).

Nesta perspectiva, a atividade catalítica destes compostos a base de ferro depende fortemente da natureza química e das propriedades estruturais e texturais do catalisador. Sendo assim, o desempenho catalítico e a estabilidade destes materiais podem ser aprimorados de acordo com a rota de síntese empregada, que permita bom controle da geometria e textura da fase ativa (Oulego *et al.*, 2016; Darabian *et al.*, 2022).

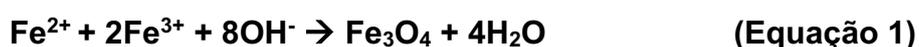
1.2.2 Rotas de síntese

Sintetizar eficientemente óxidos de ferro utilizando o método apropriado e condições experimentais para obter a morfologia, estado de oxidação, estequiometria, tamanho e funcionalidade específicas das partículas ainda é um grande desafio (Mitar *et al.*, 2022; Baabu *et al.*, 2023). Neste contexto, para atingir os tamanhos específicos e as propriedades físicas e químicas pré-determinadas desses materiais, são necessárias novas abordagens altamente eficientes para os métodos de sua síntese (Kustov *et al.*, 2023).

Os óxidos de ferro podem ser sintetizados por várias técnicas, sejam algumas delas: hidrólise forçada, combustão, método hidrotérmico, co-precipitação, precipitação química, decomposição térmica de precursores de ferro, método hidrotérmico assistido por micro-ondas, e simplesmente aquecimento assistido por micro-ondas (Mohapatra; Anand, 2010; Jaiswal *et al.*, 2013; Marinho *et al.*, 2014; Gonzalez-Moragas *et al.*, 2015; Oulego *et al.*, 2016; Nguyen *et al.*, 2017; Davies; McGregor, 2021; Selvaraj *et al.*, 2022; Prakash *et al.*, 2022).

A hidrólise forçada de sais de ferro pode resultar na formação de óxidos de ferro, tais como hematita e goethita, apresentando algumas vantagens, como uma boa retenção da morfologia, cristalização controlável e excelentes propriedades texturais (Tong; Guan; Zhang, 2011). O método hidrotérmico oferece uma síntese simples, controlável e sistemática de nanoestruturas de baixa dimensionalidade. Além disso, esta técnica consiste de uma reação heterogênea na presença de solventes aquosos sobre condições de alta temperatura e pressão, permitindo assim a obtenção de nanoestruturas cristalinas ou até mesmo amorfa de diferentes tamanhos e formatos (Mohapatra; Anand, 2010; Zamiri *et al.*, 2014; Obisesan *et al.*, 2023).

Um dos métodos mais comuns e simples utilizados para sintetizar maghemita (γ -Fe₂O₃) ou magnetita (Fe₃O₄) é a co-precipitação de soluções alcalinas ferrosas (Fe²⁺) e férrica (Fe³⁺) por meio do uso de uma base, como por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH₄OH) (Obisesan *et al.*, 2023). Este método envolve a precipitação dos íons de ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺) a uma razão molar de 1:2 quando mantidos por tempo e temperatura definidos para formar o precipitado. Entretanto, uma das principais desvantagens no uso desse método é a geração de resíduos líquidos (Selvaraj *et al.*, 2022). A co-precipitação química pode ser representada pela seguinte equação (Pang *et al.*, 2016; Kustov *et al.*, 2023):



A técnica de precipitação é uma das mais simples e eficientes ferramentas químicas para obter nanopartículas de óxidos de ferro (Jaiswal *et al.*, 2013). Os óxidos α -FeOOH, Fe₃O₄ ou γ -Fe₂O₃ são geralmente sintetizados por adição de base a soluções de sais de ferro, e mantendo a suspensão em agitação. Neste processo, tem-se a ocorrência de dois estágios: nucleação e crescimento lento do núcleo por difusão dos solutos para a superfície do cristal (Mohapatra; Anand, 2010).

Dentre os métodos de preparação de nanopartículas de óxidos de ferro, a decomposição térmica é uma das que apresenta um melhor controle do tamanho e morfologia das partículas sintetizadas (Maji *et al.*, 2012). Adicionalmente, a síntese de óxidos de ferro por decomposição térmica de diferentes precursores é um método particularmente eficaz devido a sua simplicidade e alto rendimento na obtenção de óxidos de ferro em escala nanométrica (Muruganandham *et al.*, 2010). Neste interim, alguns dos precursores de íons metálicos usados para nanomateriais à base de ferro são: cloreto férrico, sulfato ferroso, acetato de ferro, nitrato de ferro, entre outros (Pang *et al.*, 2016; Revathy *et al.*, 2023).

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas combina os métodos hidrotérmicos e micro-ondas, sendo altamente interessante, pois pode haver durante o processo, um aumento da cinética de crescimento dos cristais, resultando em uma síntese extremamente rápida de materiais dimensionados em micro e/ou nanoescala. Além disso, pode alcançar altas temperaturas e elevadas pressões em um curto período de tempo em um sistema de reação fechado, obtendo um bom rendimento (Marinho *et al.*, 2014; Meng *et al.*, 2016; Mitar *et al.*, 2022; Selvaraj *et al.*, 2022).

Nanopartículas de óxidos de ferro tem sido sintetizadas pelo uso do micro-ondas para suportar a síntese de nanomateriais em menor tempo e com propriedades específicas melhoradas (Nguyen *et al.*, 2017; Galo-Cordova *et al.*, 2021; Panariello *et al.*, 2022). Isto porque o aquecimento por micro-ondas permite que óxidos de ferro sejam sintetizados não apenas em menor tempo de reação se comparado a outros métodos de síntese; mas também em baixas temperaturas, menor consumo de material e sem poluição do ar. Em particular, a principal vantagem deste método é o aquecimento volumétrico mais rápido e uniforme do ambiente reacional (Marinho *et al.*, 2014; Meng *et al.*, 2016; Galo-Cordova *et al.*, 2021; Panariello *et al.*, 2022).

No processo de aquecimento por micro-ondas, a amostra é aquecida diretamente, ou seja, a radiação de micro-ondas interage diretamente com a mistura reacional, acelerando a formação e cristalização do material (Marinho *et al.*, 2014; Gong *et al.*, 2017; Kustov *et al.*, 2023). Esta síntese reduz os gradientes de temperatura e produz condições sintéticas uniformes, permitindo rotas mais controláveis e reprodutíveis, podendo aquecer seletivamente uma fase dispersa (por exemplo, catalisadores, nanopartículas) e permitir taxas de aquecimento mais rápidas do que o aquecimento convencional. Este aspecto pode afetar a cinética da síntese, através de taxas de nucleação mais rápidas, produzindo assim nanopartículas

dispersas com boas propriedades magnéticas sob temperatura moderada, além de reduzir consideravelmente o consumo energético (Hu *et al.*, 2011; Gonzalez-Moragas *et al.*, 2015; Panariello *et al.*, 2022; Kustov *et al.*, 2023).

1.3 Compósitos

1.3.1 Informações gerais

Os compósitos podem ser definidos como sistemas de materiais multifuncionais que apresentam uma combinação de características e propriedades não alcançadas com materiais monofásicos. São estruturas coesas obtidas pela combinação física de dois ou mais materiais compatíveis, diferentes em composição e características e às vezes em forma (Kusuma *et al.*, 2023).

Em adição, estes materiais consistem em uma ou mais fases descontínuas incorporadas em uma fase contínua. A fase descontínua é geralmente mais dura e mais forte que a contínua, sendo assim denominada de “reforço” ou “material reforçador”. Já a fase contínua é denominada de “matriz”. As propriedades dos compósitos são fortemente dependentes das propriedades dos seus materiais constituintes, da sua distribuição e da interação entre eles (Silva *et al.*, 2009; Verma *et al.*, 2012).

Todavia, os compósitos não devem ser considerados como simplesmente uma mistura de sólidos; em um sentido mais amplo, a combinação tem suas propriedades distintas e melhoradas em decorrência de interações favoráveis entre os componentes no material compósito (Silva *et al.*, 2009; Verma *et al.*, 2012).

Deste modo, uma vez que os materiais compósitos são compostos por dois ou mais elementos com qualidades distintas, pode resultar em um novo material com um conjunto de propriedades integrado, sendo que, muitas vezes apresentam melhorias consideráveis na capacidade de degradação catalítica, características dos poros, locais de superfície ativos, facilidade de separação e eficiência de adsorção de vários poluentes (Raj; Chauhan; Pal, 2023).

1.3.2 Compósitos material carbonáceo/óxido de ferro

A utilização de resíduos agroindustriais *in natura* como adsorventes pode apresentar alguns aspectos negativos, tais como a dificuldade de separar o material adsorvente do meio contaminante, exigindo o emprego de técnicas de separação mais avançadas (Cunha *et al.*, 2018). Além disso, a utilização desses resíduos *in natura*

pode liberar em meio aquoso componentes orgânicos, que contribuem para o aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT), os quais podem causar poluição secundária e redução da concentração de oxigênio na água (Abdolali *et al.*, 2014; Silva, 2022).

Em adição, o emprego de óxidos de ferro puros, como por exemplo, a fase da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como fotocatalisador, pode apresentar ainda algumas desvantagens devido a diversos fatores, tais como: baixa absorvidade, cinética lenta das lacunas geradas na banda de valência para a oxidação, curto comprimento de difusão das lacunas (2-4 nm), e, conseqüentemente, rápida recombinação do par elétron/lacuna após a foto-excitação (Mishra; Chun, 2015; Pang *et al.*, 2016; Hitam; Jalil, 2020; Kumar *et al.*, 2022; Arzaee *et al.*, 2023).

Deste modo, a modificação do óxido de ferro consiste em uma estratégia útil para melhor eficiência de separação do par elétron/lacuna e melhoria das propriedades do fotocatalisador. Logo, várias pesquisas têm sido feitas com o objetivo de melhorar a atividade fotocatalítica destes materiais, tais como a incorporação de material carbonáceo (Pang *et al.*, 2016; Cao *et al.*, 2017; Mansour *et al.*, 2018; Chakravarty *et al.*, 2018).

Neste contexto, materiais carbonáceos podem melhorar significativamente o desempenho fotocatalítico sob luz visível de óxidos de ferro, devido ao seu papel como captador de elétrons para transportar os elétrons fotogerados para a banda de condução do semicondutor. Isto acarreta na formação de interações eletrônicas entre estes materiais e o fotocatalisador, ocasionando o aumento da migração e separação de cargas. Adicionalmente, os materiais carbonáceos podem também atuar como fotossensibilizadores, nos quais produzem elétrons sob luz visível, e os transferem para a banda de condução do material semicondutor, permitindo que este seja ativado sob irradiação na região do visível, e levando a descoloração de corantes em condições ambientais (Hitam; Jalil, 2020; Arzaee *et al.*, 2023).

Logo, a preparação de novos materiais – compósitos – com excelentes propriedades magnéticas, a partir da combinação de resíduos agroindustriais com óxidos de metais pode minimizar estes efeitos negativos, devido a uma separação mais simples dos compósitos do meio contaminado, utilizando um campo magnético. Isto torna estes materiais de grande interesse tecnológico para o tratamento de efluentes, podendo assim ser empregado tanto na adsorção quanto na fotocatalise heterogênea, obtendo resultados satisfatórios (Cunha *et al.*, 2018).

De acordo com a literatura, o revestimento da biomassa com partículas magnéticas pode promover não apenas a melhoria na separação magnética após o processo, mas também o desenvolvimento de propriedades importantes do material compósito, sejam algumas delas: boa resistência a altas temperaturas, excelente condutividade elétrica, maior condutividade térmica, maior quantidade de poros, baixa toxicidade e alta biocompatibilidade (Verma *et al.*, 2012; Pang *et al.*, 2016; Serin *et al.*, 2022; Pietrzyk *et al.*, 2023). Além disso, os compósitos que utilizam materiais vegetais, a exemplo de resíduos da cana, para tratamento de águas residuais estão sendo amplamente enfatizados, devido à obtenção de novos materiais com boas propriedades mecânicas, alta resistência à corrosão, baixa abrasividade e baixo consumo de energia durante a preparação (Leão *et al.*, 2015; Raj; Chauhan; Pal, 2023; Kusuma *et al.*, 2023).

Neste contexto, a produção de compósitos como resultado da combinação de óxidos de metais, a exemplo dos óxidos de ferro, com material carbonáceo ou carvão proveniente dos resíduos da cana (bagaço e palha) pode resultar em um material de maior valor agregado, e com propriedades particularmente interessantes para determinada aplicação. Isto porque compósitos material carbonáceo/óxido de ferro com elevada porosidade e forte resistência são amplamente necessários em diversas áreas, devido à sua alta capacidade de adsorção e degradação de poluentes orgânicos e à fácil separação magnética, contribuindo assim com a remediação ambiental (Zhu *et al.*, 2016; Pyetrzyk *et al.*, 2023).

1.4 Contaminação das águas naturais

A contaminação da superfície da água e a falta de água potável são considerados uns dos problemas mais críticos que a sociedade moderna ainda enfrenta atualmente, como resultado da liberação de vários produtos químicos industriais e atividades agrícolas (Hitam; Jalil, 2020; Pyetrzyk *et al.*, 2023; Yaseen *et al.*, 2023).

A escassez da água é um problema generalizado em muitas partes do mundo, afetando dois terços da população mundial (cerca de 4 bilhões de pessoas), e tem se tornado cada vez mais um risco sistêmico global, considerando o aumento na demanda da água e o seu fornecimento limitado, e, por conta disso, muitas regiões estão experimentando uma escassez de água severa (Liu; Liu; Yang, 2016; Liu *et al.*,

2017; Maceda-Veiga; Nally; Sostoa, 2018; Cui *et al.*, 2018; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023).

Mudanças climáticas, falta de saneamento adequado, poluição industrial e agrícola, aumento da população e o desenvolvimento socioeconômico humano têm modificado os ciclos hidrológicos globais, ameaçando a saúde humana e dos ambientes aquáticos e a biodiversidade dos rios (Villar, 2016; Liu; Liu; Yang, 2016; Padikkal; Sumam; Sajikumar, 2018).

A descarga de esgoto e efluentes agravam a crise de disponibilidade da água, com cerca de 2,4 bilhões de pessoas em risco de contrair doenças transmitidas pela água poluída. Embora as cidades em desenvolvimento sejam uma área de risco ambiental, problemas de poluição da água também estão associados às cidades desenvolvidas, especialmente em regiões semiáridas, em que a baixa capacidade de diluição dos rios torna as estações de tratamento de água menos capazes de degradar completamente o contaminante (Maceda-Veiga; Nally; Sostoa, 2018). Aliado a este fato, todos os dias, efluentes industriais poluem os recursos naturais, afetando tanto a qualidade dos ecossistemas quanto o bem-estar de todos os seres vivos (Nayagam; Prasanna, 2022).

O Brasil apresenta 1280 km³ de recursos hídricos acessíveis, correspondendo aproximadamente 10% do total em todo o globo (Cazcarro; López-Morales; Duchin, 2016). Em outras palavras, a disponibilidade hídrica brasileira é de 91,2 milhões de litros por segundo. No entanto, o país vem sofrendo com a escassez da água, principalmente devido a falta de saneamento básico e poluição dos corpos d'água (Senado Federal, 2014).

Neste interim, cada vez mais retira-se água dos mananciais e produzem-se resíduos líquidos, que retornam para seus recursos hídricos alterando a sua qualidade. Deste modo, a crescente degradação dos corpos d'água devido à concentração de cargas poluidoras em algumas regiões e à falta de consciência humana quanto ao lançamento dessa carga nos corpos d'água, também deve ser considerada um dos fatores que tornam a água imprópria para diversos fins (Fernandes; Nogueira; Rabelo, 2008).

Existem quatro modalidades de consumo da água: agricultura, produção energética, atividade industrial e abastecimento humano (Senado Federal, 2014). Dentre estas classes, o setor industrial representa uma grande parcela quanto a contaminação das águas naturais, uma vez que indústrias químicas, de metalurgia,

transportes, de impressão e tingimento; descarregam nos corpos d'água um grande número de íons de metais pesados, corantes e outras substâncias altamente solúveis em água. Estes contaminantes podem causar uma alta incidência de câncer, doenças mentais, sanguíneas e reprodutivas (Ding *et al.*, 2018; Musat *et al.*, 2022).

Com isto, torna-se claro que em pleno século XXI não se pode ignorar os complexos desafios de assegurar a disponibilidade e qualidade da água (Cazcarro; López-Morales; Duchin, 2016). Em adição, é de fundamental importância ressaltar que nas diversas atividades, sejam estas humanas, agrícolas, industriais ou recreativas; em que, de alguma forma, a água é consumida, técnicas para a utilização mais racional desse recurso hídrico devem ser procuradas, tanto para minimizar o seu consumo, quanto para preservar sua finalidade (Fernandes; Nogueira; Rabelo, 2008; Musat *et al.*, 2022).

1.5 Indústrias têxteis

Em uma escala mundial, metade da produção têxtil é asiática, destacando a China, Índia, Paquistão, Coreia do Sul, Taiwan, Indonésia, Malásia, Tailândia e Bangladesh. Os asiáticos lideram todas as atividades deste setor, sendo os maiores exportadores, investidores, empregadores, produtores de algodão, e com maiores empresas. Já o Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis, representando cerca de 0,4% do mercado mundial (ABIT, 2014).

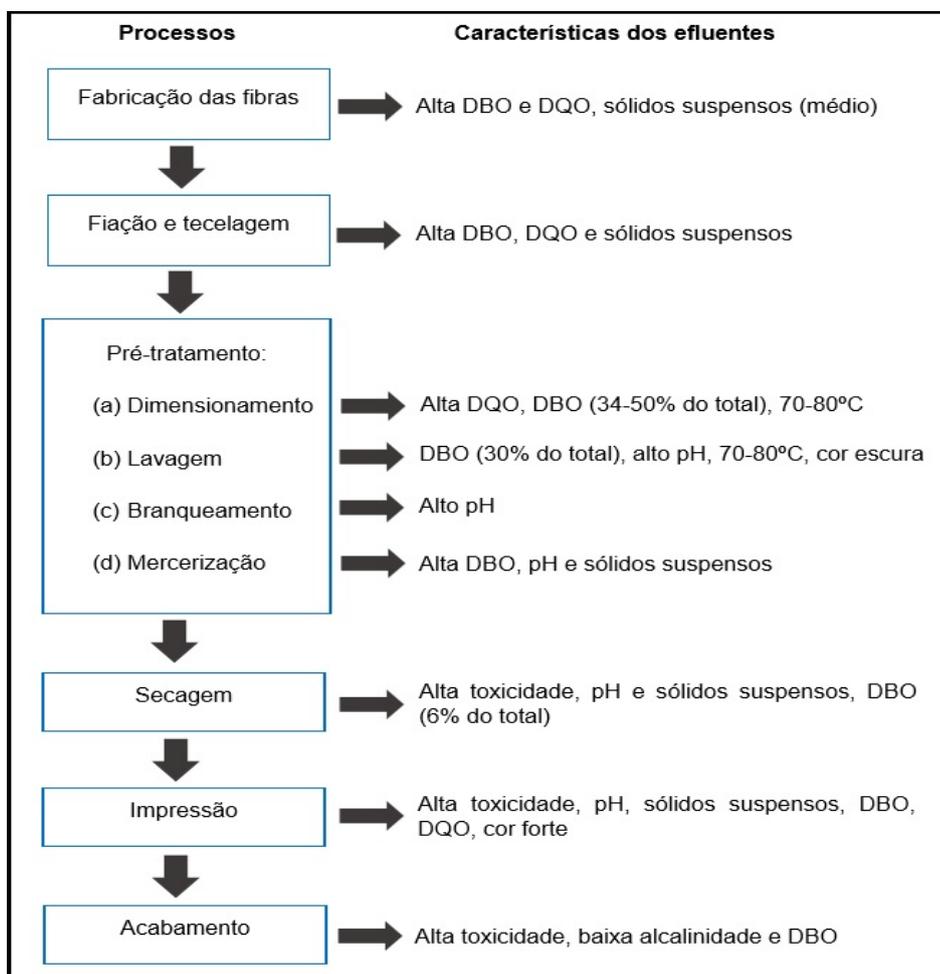
A indústria têxtil é considerada uma das mais poluidoras do mundo devido ao uso crescente de produtos químicos tóxicos na fase de processamento (Boström; Micheletti, 2016; Tahir *et al.*, 2021). O setor têxtil gera aproximadamente 40-65 toneladas de águas residuais por kg de tecido produzido (Almeida *et al.*, 2022). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), no ano de 2019 foram produzidos 2,04 milhões de toneladas de tecidos e 1,07 trilhão de toneladas de efluentes (ABIT, 2020).

Neste contexto, a exigência das regulamentações ambientais sobre os efluentes gerados por este setor, e a escassez da água em diferentes partes do mundo, obrigaram a indústria têxtil a rever, reestruturar e reduzir seu consumo de água e a geração de efluentes tóxicos. Isto porque estima-se que o tingimento têxtil tradicional requer de 100-180 litros de água para tingir 1 kg de fibras, gerando grandes quantidades de águas residuais coloridas e diferentes tipos de resíduos de pós-

produção (Galo-Cordova *et al.*, 2021). Além do consumo excessivo da água, outro ponto que torna a indústria têxtil uma das grandes vilãs das fontes de corpos d'água é a enorme descarga de efluentes com elevado potencial poluidor, compostas por diversas categorias de produtos químicos, corantes orgânicos e auxiliares, resultando em valores extremos de cor, pH, DBO, DQO, bem como vários sais, surfactantes, metais pesados, óleos minerais, entre outros (Ozturk *et al.*, 2015; Hussain; Wahab, 2018; Nayagam; Prasanna, 2022).

Os processos de produção empregados na indústria têxtil podem ser classificados como molhados (acabamento, tingimento, lavagem, amolecimento, etc.), e secos (secagem, trabalho de malha, tecelagem, fixação, etc.). No entanto, os processos molhados são os que consomem maior quantidade de água, energia, reagentes químicos (surfactantes, ácidos ou bases, etc.), metais pesados e corantes. (Visa; Pricop; Dutra, 2011; Ozturk *et al.*, 2015; Hussain; Wahab, 2018;). A Figura 9 apresenta as características dos efluentes gerados pela atividade têxtil.

Figura 9. Características dos efluentes durante os vários estágios da atividade têxtil.



Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de Pang e Abdullah (2013).

Dando enfoque aos contaminantes orgânicos, a indústria têxtil utiliza uma enorme variedade de corantes, e 30% destes são usados em excesso produzindo cerca de 1.000 toneladas por ano (Visa; Bogatu; Duta, 2015). Por conta disto, quando os efluentes têxteis não são tratados adequadamente e descarregados nos corpos d'água, problemas inevitáveis de poluição aquática podem ocorrer (Pang; Abdullah; 2013; Ozturk *et al.*, 2015; Tahir *et al.*, 2021).

1.6 Corantes

Existem mais de 100.000 tipos de corantes disponíveis comercialmente, e uma produção anual de 700.000 a 10.000.000 de toneladas tem sido reportada na literatura, sendo estes empregados extensivamente nas indústrias têxteis, de materiais dietéticos, papel, celulose, tintas e pigmentos; além de serem, muitas vezes, descarregados nos corpos d'água sem nenhum tratamento prévio, ocasionando diversos problemas ambientais (Pang; Abdullah, 2013; Hitam; Jalil, 2020; Nayagam; Prasanna, 2022; Kumar *et al.*, 2022).

Neste contexto, cerca de 3.600 variedades de corantes estão sendo usados pela indústria têxtil diariamente, em diversos processos, incluindo: branqueamento, tingimento, impressão e acabamento; sendo muitas destas substâncias altamente tóxicas e nocivas, representando uma grande ameaça à saúde humana, vida aquática e poluição do solo e da água (Hussain; Wahab, 2018; Tahir *et al.*, 2021).

De modo geral, os corantes são compostos orgânicos que possuem dois grupos principais, os cromóforos e os auxócromos (Vaiano; De Marco, 2023). Os grupos cromóforos são responsáveis pela cor, que constituem sistemas de elétrons deslocalizados, com ligações duplas conjugadas, que são normalmente grupos de retiradas de elétrons. Já os auxócromos – grupos responsáveis pela intensidade da cor dos corantes – são substituintes doadores de elétrons, tais como: —NH_2 , —NR_2 , —COOH , $\text{—SO}_3\text{H}$ e —OH (Pang; Abdullah, 2013; Nayagam; Prasanna, 2022).

Os corantes podem ser classificados como naturais ou sintéticos/artificiais. Os naturais são os originados a partir de fontes de plantas (folhas, madeira, raízes, bagas, etc.), fungos e líquenes. Já os artificiais são aqueles sintetizados a partir de reagentes, minerais e derivados do petróleo. Os corantes sintéticos são extensivamente empregados em processos de impressão e coloração nas indústrias de couro, cosméticos, papel e, principalmente, tecidos (Hitam; Jalil, 2020).

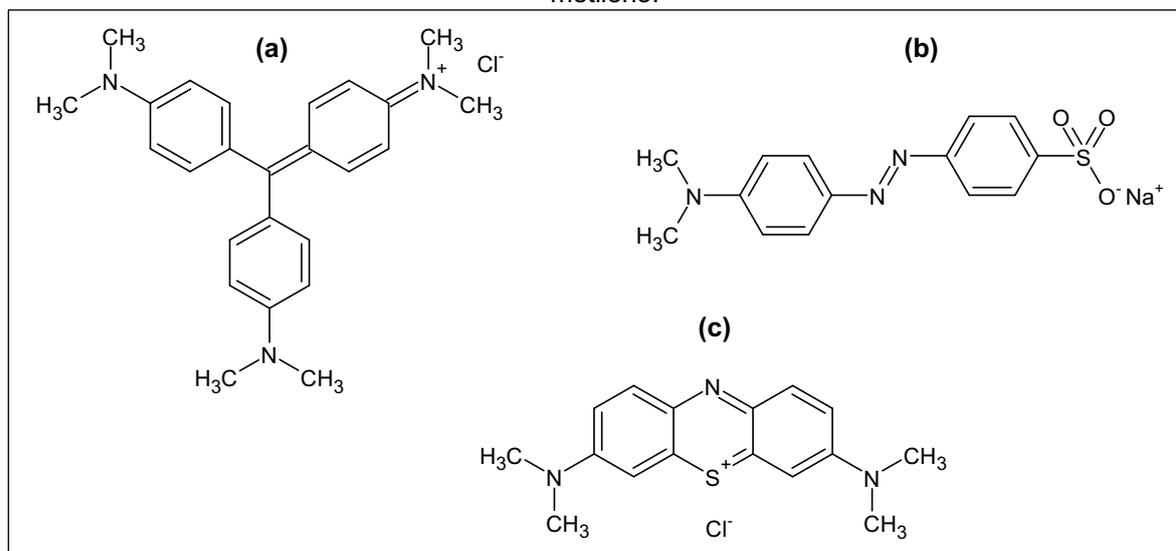
Quanto ao modo de fixação na fibra têxtil, os corantes são classificados como: ácidos (maior grupo, aniônico, solúvel em água), reativos (aniônico, solúvel em água), dispersivos (baixa solubilidade em água), diretos (aniônico, solúvel em água), básicos (catiônico, solúvel em água), à cuba e corantes de enxofre (ambos são coloidais e insolúveis em água). Dentro destas classes, tem-se os corantes azo, os quais apresentam em sua estrutura a ligação —N=N— , e representam cerca de 65-70% da produção total de corantes têxteis, sendo o azul de metileno e o alaranjado de metila dois grandes exemplos dessa classe de corantes (Pang; Abdullah, 2013; Hitam; Jalil, 2020; Galo-Cordova *et al.*, 2021; Kucukcongar *et al.*, 2023; Vaiano; De Marco, 2023).

A descarga de corantes nos corpos d'água pode representar uma pequena parte da poluição da água, porém, mesmo em concentrações mínimas, são altamente visíveis e tem capacidade para manchar grandes quantidades de água, impactando diretamente na vida aquática e na cadeia alimentar (Hussain; Wahab, 2018; Nayagam; Prasanna, 2022; Vaiano; De Marco, 2023).

Grande parte dos corantes são altamente tóxicos para animais e seres humanos, os quais afetam a transparência da água, reduzindo a: (i) penetração da luz e, conseqüentemente, a fotossíntese, e (ii) solubilidade de oxigênio na água, afetando todo o ecossistema aquático. Deste modo, as águas residuais exibem alta DBO, DQO, COT, sólidos suspensos, pH, temperatura, turbidez e toxicidade, indicando que os efluentes precisam ser eficientemente tratados, visando sua remoção segura, uma vez que muitos dos corantes são altamente tóxicos e não-biodegradáveis (Pang; Abdullah, 2013; Visa; Bogatu; Duta, 2015; Hitam; Jalil, 2020; Davies; Mcgregor, 2021; Tahir *et al.*, 2021; Nayagam; Prasanna, 2022).

Conforme discutido anteriormente, as indústrias têxteis utilizam uma grande variedade de corantes em suas atividades industriais. No entanto, diante desta vasta quantidade de corantes empregados, pode-se destacar o cristal de violeta, alaranjado de metila e azul de metileno, que são amplamente empregados como modelos de contaminantes para estudos em processos de adsorção e fotocatalise heterogênea. As estruturas destes corantes estão ilustradas na Figura 10.

Figura 10. Estrutura química dos corantes: **(a)** cristal de violeta, **(b)** alaranjado de metila e **(c)** azul de metileno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O cristal de violeta é um corante catiônico e membro da família dos corantes trifenilmetanos (Figura 10(a)). Uma das suas principais aplicações se encontra no processamento têxtil, mas também pode ser empregado como agente bacteriostático, em caneta esferográfica, aditivos, produtos alimentícios e cosméticos. Este composto, em solução aquosa, se dissocia nos íons $C_{25}H_{30}N_3^+$ e Cl^- e, como consequência da deslocalização do cátion $C_{25}H_{30}N_3^+$, a solução apresenta coloração violeta. Porém, a grande problemática deste composto orgânico é possuir propriedades mutagênicas e cancerígenas, além de ser bastante difícil de degradar, causando diversos danos ao meio ambiente e à saúde humana (Mori; Cassela, 2009; Chen *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2013; Conceição; Diogo, 2013; Habib *et al.*, 2013; Gong *et al.*, 2022).

O alaranjado de metila (Figura 10(b)) é um corante aniônico tipicamente azo reativo (caracterizado pela presença da ligação $-N=N-$ associado com estrutura aromática), estável e de coloração intensa e, por conta disso, tem sido amplamente empregado em indústrias de fotografia, impressão e têxtil (He; Grieser; Ashokkumar, 2011; Khan *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2016). Assim como o cristal de violeta, o alaranjado de metila é altamente tóxico, cancerígeno e pode induzir mutações genéticas, além de, muitas vezes, serem responsáveis pela contaminação dos corpos d'água (Kaur; Singhal, 2014; Chierigato *et al.*, 2022).

O azul de metileno é um dos corantes têxteis mais amplamente empregados como corante biológico, antídoto de cianeto, indicador redox; sendo também utilizado nas áreas de impressão e tingimento. Embora este corante não seja fortemente

perigoso, seus efeitos nocivos (tóxicos, cancerígenos e mutagênicos) em organismos aquáticos tem sido bem documentado (Qi *et al.*, 2015; Davies; Mcgregor, 2021). Quanto à sua estrutura (Figura 10(c)), o azul de metileno é um corante tiazina catiônico, aromático e heterocíclico, que apresenta coloração azul intensa no estado oxidado, e incolor em sua forma reduzida (Miclescu; Wiklund, 2010).

Por fim, considerando que os corantes são tipos de compostos orgânicos muito estáveis à luz e altamente resistentes aos métodos clássicos e convencionais de tratamento, é de extrema urgência a exploração de novas técnicas e alternativas para a sua remoção e degradação no meio, a partir do estudo e desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes, bem com a síntese de novos catalisadores e adsorventes (Galo-Cordova *et al.*, 2021; Abd-Elhamid; Ali; Nayl, 2023).

1.7 Processos de tratamento de efluentes têxteis

Fontes de água fresca, tais como rios, lagos e lençóis freáticos são constantemente contaminados com uma variedade de poluentes orgânicos, inorgânicos e microbiais (Byrne; Subramanian; Pillai, 2018). Deste modo, o tratamento dos efluentes antes do seu despejo nos recursos hídricos é de extrema importância, visto que se o efluente têxtil é completamente tratado, existe uma possibilidade de reuso para outros fins de até 90% (Hussain; Wahab, 2018).

Neste contexto, o tratamento de efluentes têxteis deve incluir processos eficientes de branqueamento/mineralização da cor, juntamente com a remoção de outros compostos poluentes existentes na etapa de tingimento: corantes, metais pesados, surfactantes, agentes de branqueamento, etc. (Visa; Bogatu; Duta, 2015). Esses processos podem ser classificados como físicos, biológicos e químicos, ou uma combinação entre estes (Pang; Abdullah, 2013; Hitam; Jalil, 2020).

Dentre os processos físicos tem-se: adsorção (transferência do contaminante da solução para uma interface adequada), troca iônica (remove cátions e ânions indesejáveis dos efluentes) e filtração (pode ser dividido em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa). Os processos biológicos envolvem o uso de microrganismos em condições aeróbicas ou anaeróbicas para a degradação de corantes orgânicos, convertendo-os em água e dióxido de carbono (CO₂). Entre os processos químicos podem ser citados coagulação/floculação (remoção de partículas coloidais), foto-oxidação (geração de radicais com alto poder oxidante nos quais podem mineralizar compostos orgânicos em água, CO₂ e sais minerais), ozonização

(utiliza o ozônio com forte poder oxidante) e oxidação sonocatalítica (a fonte de energia utilizada é a irradiação por ultrassom para o tratamento de efluentes) (Visa; Pricop; Duta, 2011; Pang; Abdullah, 2013; Hussain; Wahab, 2018; Carvalho *et al.*, 2021; Galo-Cordova *et al.*, 2021; Nayagam; Prasanna, 2022; Pyetzyk *et al.*, 2023).

Por fim, o tratamento a ser empregado depende do tipo de poluente presente no efluente têxtil (Pang; Abdullah, 2013). Diante desta perspectiva, dentre os processos de tratamento de efluentes mais comumente estudados, pode-se destacar a adsorção e os processos oxidativos avançados (POAs), a exemplo da fotocatalise heterogênea, consideradas duas das áreas mais dinâmicas da Ciência Moderna, devido ao seu potencial na resolução de muitos problemas ambientais atuais (Cheng, *et al.*, 2015; Elshabrawy *et al.*, 2023).

1.8 Adsorção

1.8.1 Fundamentos básicos

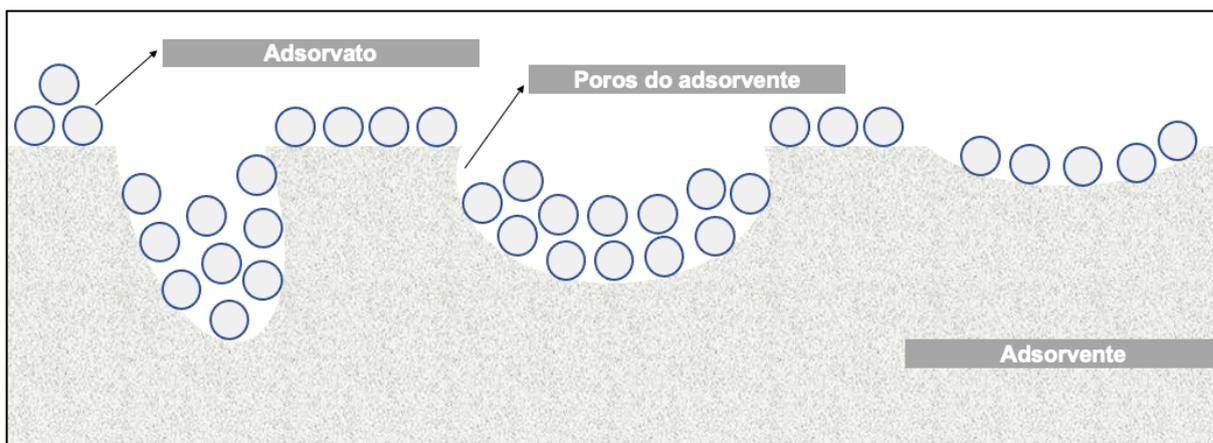
Dentre as diversas técnicas empregadas para a tratamento de efluentes industriais (principalmente os têxteis) contaminados por uma variedade de poluentes, a adsorção é considerada um método promissor devido ao seu baixo custo operacional, baixa poluição secundária, aparelhagem simples para a realização dos experimentos, além de sua versatilidade nos procedimentos de projeto e operação (Carvalho *et al.*, 2021; Al-Badaani *et al.*, 2023; Pietrzyk *et al.*, 2023; Raj; Chauhan; Pal, 2023).

De acordo com a literatura, a adsorção é uma operação de transferência de massa, que estuda a habilidade dos materiais sólidos em concentrar na sua superfície determinados compostos existentes nas fases fluidas líquida ou gasosa, possibilitando a separação dos mesmos desses fluidos (Figueiredo, 1987; Nascimento *et al.*, 2014). Em outras palavras, o processo de adsorção é um fenômeno de superfície e geralmente ocorre quando um ou mais componentes parecem aumentar sua concentração na camada superficial em uma das duas fases (ou ambas) (Durga; Gangil; Bhargav, 2022; Nayagam; Prasanna, 2022).

Neste contexto, os três mecanismos básicos da adsorção em um adsorvente sólido são: (1) transferência de moléculas ou íons da solução aquosa para a superfície do material, (2) precipitação, complexação e deposição da adsorvato na superfície sólida e (3) preenchimento de poros e transporte dentro da partícula do adsorvente (Raj; Chauhan; Pal, 2023; Ungureanu *et al.*, 2023). Em adição, denomina-se

adsorvato as substâncias que se depositam na superfície sólida, sendo esta última denominada de *adsorvente* (Figura 11). Geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas, de modo que quanto maior for a sua superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será o processo de adsorção (Figueiredo, 1987; Nascimento *et al.*, 2014; Silva, 2022).

Figura 11. Esquema ilustrativo simplificado do processo de adsorção em relação ao adsorvente e adsorvato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A depender da natureza das forças envolvidas no processo de adsorção, este pode ser classificado em físico (fisissorção) e químico (quimissorção). Em termos gerais, a adsorção física implica que forças fracas, como interações eletrostáticas, iônicas, ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo, estão envolvidas entre o adsorvato e o adsorvente, e não há alteração química das espécies adsorvidas na superfície sólida. Por outro lado, a adsorção química é um processo irreversível, no qual pode ocorrer a formação de ligações químicas, e o calor de adsorção é da ordem de grandeza do calor de reação (Figueiredo, 1987; Ungureanu *et al.*, 2023; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023). No entanto, muitas vezes torna-se difícil distinguir quanto à espécie ser adsorvida quimicamente ou fisicamente, visto que, em alguns casos, os processos podem ser descritos em termos das características da fisissorção (Nascimento *et al.*, 2014; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023).

Nesta perspectiva, diversos fatores podem influenciar o processo de adsorção, sejam alguns deles: propriedades do adsorvato (tamanho da espécie, polaridade, entre outras) e do adsorvente (área superficial, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, entre outros), natureza do solvente, temperatura do sistema, pH da solução, tempo de contato, velocidade de

agitação e concentração do adsorvato (Nascimento *et al.*, 2014; Kumar *et al.*, 2022; Nayagam; Prasanna, 2022; Elshabrawy *et al.*, 2023).

Além disso, a seleção de um adsorvente apropriado é um grande desafio, visto que o adsorvente modelo deve ter várias características que envolvem grande área superficial específica, alta capacidade de adsorção, reciclabilidade, ser “ecologicamente correto” e ter alta seletividade para corantes e outros poluentes (Elshabrawy *et al.*, 2023). Nesta perspectiva, carvão ativado derivado de resíduos agroindustriais, nanopartículas magnéticas, biomateriais e outros sólidos podem ser investigados como potenciais adsorventes para a remoção de metais pesados e corantes presentes em águas residuais contaminadas (Nayagam; Prasanna, 2022).

1.8.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio químico é descrito pelas leis da Termodinâmica. Deste modo, esse estado termodinâmico é atingido à medida que uma determinada reação tende a ocorrer, até que não haja diferença da energia livre de Gibbs (G) entre os reagentes e produtos e, neste caso, $\Delta_r G = 0$. No estado de equilíbrio, todas as propriedades macroscópicas não sofrem mudanças (Sabadini; Bianchi, 2007).

Em relação ao processo de adsorção, quando determinada quantidade de adsorvente (superfície sólida) é posta em contato com um dado volume de líquido contendo o adsorvato, o processo de separação por adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado, e a concentração do soluto adsorvível (adsorvato) na fase líquida torna-se constante. Então, é possível calcular a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e) (Nascimento *et al.*, 2014).

Neste contexto, ao obter os valores de C_e e q_e é possível construir um gráfico, a partir dos resultados experimentais, no qual a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) está em função da concentração do adsorvato (C_e), denominado isotermas de adsorção. Deste modo, experimentos são realizados para determinação das isotermas de adsorção experimentais, ao adicionar determinada massa do material adsorvente à determinado volume de soluções contendo o adsorvato, em diferentes faixas de concentrações iniciais (C_0). Após o equilíbrio de adsorção ser atingido, tem-se a concentração final do adsorvato na solução (C_e) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), na qual pode ser calculada a partir da Equação 2. Por fim, com os valores de q_e e C_e é possível construir um gráfico denominado de isoterma de

adsorção experimental (Nascimento *et al.*, 2014; Nascimento *et al.*, 2023; Pietrzyk *et al.*, 2023).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{(Equação 2)}$$

em que:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

C_0 : concentração do adsorvato inicial (mg L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

As isotermas de adsorção descrevem o processo de adsorção e como os adsorventes interagem com a espécie adsorvida à temperatura constante (Nayagam; Prasanna, 2022; Al-Badaani *et al.*, 2023). Ao obter as isotermas de adsorção, torna-se possível aplicar modelos matemáticos para melhor descrever os dados experimentais. A partir da aplicação desses modelos de isotermas, obtém-se informações extremamente importantes sobre o processo de adsorção em estudo. Em adição, alguns modelos de isotermas de adsorção mais comumente empregados na literatura são: Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Langmuir e Freundlich; sendo estes dois últimos modelos os mais empregados em estudos de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014; Nayagam; Prasanna, 2022; Zhou *et al.*, 2023).

O modelo de isoterma de Langmuir está pautado nos seguintes pressupostos: (1) existe um número definido de sítios ativos; (2) os sítios têm energias equivalentes e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; (3) a adsorção ocorre em uma monocamada, ou seja, uma vez que o adsorvato ocupa um sítio, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele sítio; (4) cada sítio só pode acomodar uma molécula adsorvida (Nascimento *et al.*, 2014; Silva, 2022; Al-Badaani *et al.*, 2023; Pietrzyk *et al.*, 2023; Vitek; Masini, 2023).

Em adição, uma etapa importante na caracterização de novos adsorventes é determinar a sua capacidade de adsorção e afinidade pelo adsorvato, na qual é feita construindo isotermas de adsorção e ajustando a equação de Langmuir aos dados experimentais (Equação 3) para determinar a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) e a constante de adsorção relacionada à variação da energia livre de Gibbs (K_L) (Vitek;

Masini, 2023). A expressão matemática da isoterma de Langmuir não linear é representada a seguir:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad \text{(Equação 3)}$$

em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}).

Vale ressaltar que as constantes q_{max} e K_L são fundamentais para prever informações sobre o adsorvato e adsorvente. O parâmetro q_{max} está associado a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente; ao passo que, a constante K_L corresponde a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. De modo geral, adsorventes eficientes apresentam estes parâmetros elevados (Nascimento *et al.*, 2014; Silva, 2022; Nascimento *et al.*, 2023).

A partir do modelo de Langmuir, é possível calcular o parâmetro de equilíbrio (R_L), também denominado de fator de separação, que corresponde ao grau do desenvolvimento do processo de adsorção, calculado a partir das constantes do modelo de isoterma de Langmuir (Equação 4) (Nascimento *et al.*, 2014; Silva, 2022; Nascimento *et al.*, 2023; Al-Badaani *et al.*, 2023).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{(Equação 4)}$$

Se $R_L = 0$, o processo é considerado irreversível. Quando o adsorvato prefere a fase sólida à líquida, ou seja, em uma adsorção favorável, o parâmetro de equilíbrio se encontra no intervalo entre $0 < R_L < 1$. No entanto, se $R_L > 1$, o soluto prefere a fase líquida à sólida, desfavorecendo o processo de adsorção. Por fim, uma isoterma linear é obtida se $R_L = 1$ (Nascimento *et al.*, 2014; Ullah *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2023; Al-Badaani *et al.*, 2023).

Diferentemente do modelo proposto por Langmuir, a isoterma de Freundlich pode ser aplicada em sistemas não ideais, considerando as superfícies heterogêneas, visto que os sítios ativos possuem diferentes energias de adsorção. Deste modo, alguns sítios ativos são mais energéticos, favorecendo assim o processo de adsorção, e a ligação do soluto adsorvido ocorre mais fortemente, ao passo que, para os sítios

ativos de menor energia, a ligação pode ocorrer mais fracamente (Nascimento *et al.*, 2014). A característica principal do modelo de Freundlich é considerar a adsorção com a formação de multicamadas sobrepostas (Nascimento *et al.*, 2014; Silva, 2022; Nascimento *et al.*, 2023). Além disso, a equação de Freundlich não consegue descrever a adsorção em altas concentrações de adsorvato próximas à saturação dos sítios ativos (Vitek; Masini, 2023). A equação empírica de Freundlich não linear assume a seguinte forma (Al-Badaani *et al.*, 2023; Pietrzyk *et al.*, 2023):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(Equação 5)}$$

em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

K_F : constante da capacidade de adsorção de Freundlich (mg L^{-1}) (L mg^{-1}) $^{1/n}$;

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A partir dos resultados obtidos da Equação 5, tem-se que quando o valor da constante de Freundlich (n) estiver entre 1 e 10, a adsorção é dita “favorável”, e quanto maior for o valor de n , mais fortemente será a interação entre adsorvente e adsorvato. Porém, se $1/n = 1$, todos os sítios ativos são energeticamente idênticos e a adsorção é linear. Já quando $1/n > 1$, o adsorvente terá maior afinidade pelo solvente (Nascimento *et al.*, 2014; Silva, 2022).

Por fim, o modelo de isoterma de Temkin foi proposto inicialmente para descrever a adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina. No entanto, sua equação de dois parâmetros considera as interações entre adsorvente e adsorvato e a distribuição uniforme das energias de ligação. A isoterma de Dubinin-Radushkevich foi desenvolvida inicialmente para estudo dos processos de adsorção baseados no preenchimento dos poros de adsorventes com superfícies heterogêneas por vapores subcríticos e, em geral, descreve satisfatoriamente equilíbrios de adsorção de compostos orgânicos em fase gasosa sobre adsorventes sólidos. Já o modelo de Redlich-Peterson pode ser aplicado em sistemas tanto homogêneos quanto heterogêneos e possui características dos modelos de Langmuir e Freundlich, além de ser comumente utilizado pra prever o equilíbrio de adsorção envolvido na biossorção de metais pesados (Nascimento *et al.*, 2014).

1.9 Fotocatálise Heterogênea

1.9.1 Definição e princípios básicos

Vários processos de tratamento podem ser utilizados para remoção de corantes a partir de efluentes industriais têxteis. Muitos destes podem ser classificados como Processos Oxidativos Avançados (POAs), nos quais apresentam elevado potencial para tratar uma ampla gama de contaminantes na água, devido a sua completa mineralização em produtos inofensivos como CO₂ e H₂O (Chieregato *et al.*, 2022; Kucukcongar *et al.*, 2023; Yaseen *et al.*, 2023).

A proposta dos POAs consiste em diminuir a toxicidade de compostos orgânicos altamente nocivos, presentes em águas residuais, para uma concentração mínima desejada, antes de ser descarregada nos corpos hídricos (Hitam; Jalil, 2020). Neste processo, radicais altamente reativos são gerados ($\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$) e, por sua vez, destroem os componentes orgânicos presentes nos efluentes; e são extremamente vantajosos devido à possibilidade de utilizar energia solar como fonte de luz para remediação fotoquímica (Chen *et al.*, 2013; Byrne, Subramanian e Pillai, 2018; Vaiano; De Marco, 2023). Os POAs são classificados como homogêneos, quando não há catalisadores sólidos presentes no meio reacional, e heterogêneos, quando se utilizam semicondutores como catalisadores no estado sólido (Silva; Pineda; Bergamasco, 2015; Kumar *et al.*, 2022). Alguns dos POAs empregados são: reação Fenton, ozonização, sonofotocatálise, oxidação eletroquímica e fotocatálise heterogênea (Kaur; Singhal, 2014).

Destacando-se a fotocatálise heterogênea, esta pode ser definida como a aceleração da velocidade de uma reação química, por ativação do catalisador por luz visível ou ultravioleta (UV) (Mishra; Chun, 2015; Shannah *et al.*, 2023). De modo geral, este é um processo que envolve absorção de luz, solar ou artificial, por um determinado fotocatalisador, para dar início às reações químicas, quando moléculas orgânicas estão em contato direto com a superfície do semicondutor (Pang *et al.*, 2016; Hitam; Jalil, 2020; Yan *et al.*, 2022).

Então, como parte dos POAs, a fotocatálise heterogênea é uma alternativa eficaz para processos de tratamentos de corantes, bem como de outros contaminantes orgânicos, a partir de águas residuais, devido principalmente a sua capacidade de consumir naturalmente a energia solar (Hitam; Jalil, 2020; Selvaraj *et al.*, 2022). Além disso, outra vantagem relacionada ao emprego do processo

fotocatalítico em relação aos métodos de tratamento convencionais é a sua realização sob condições ambientes, resultando na completa mineralização e remoção eficiente de poluentes orgânicos tóxicos, bem como de seus intermediários, presentes no ambiente aquático, sem ocasionar poluição secundária (Chong *et al.*, 2010; Prabha; Lathasree, 2014; Aslam *et al.*, 2018; Arzaee *et al.*, 2023).

Neste contexto, o processo fotocatalítico heterogêneo é baseado no duplo comportamento do fotocatalisador (semicondutor) em, simultaneamente, adsorver o reagente e absorver fótons eficientes. Deste modo, os parâmetros que governam a cinética da reação são: massa do catalisador, concentração inicial (ou pressão) do reagente, fluxo radiante, e temperatura (que deve estar na faixa ótima entre 20 e 80°C) (Herrmann, 1999; Herrmann, 2010; Chong *et al.*, 2010).

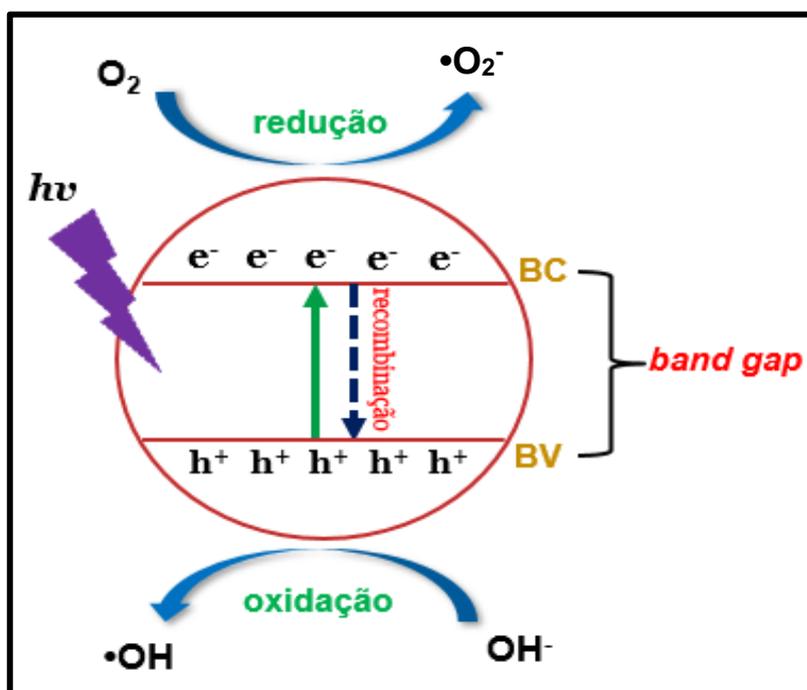
Com o passar dos anos e devido ao avanço no estudo da fotocatalise heterogênea, esta área tem contribuído para diversas subáreas da Química, sejam algumas delas: Engenharia Química, Eletroquímica, Química Analítica, Fotoquímica, Radioquímica, Química Inorgânica, Ciência de Materiais e Catálise (Herrmann, 2010). Vale ressaltar que, assim como na catálise heterogênea convencional, o processo de fotocatalise ocorre basicamente em cinco etapas (Herrmann, 1999; Herrmann, 2010; Vaiano; De Marco, 2023):

1. Transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do semicondutor;
2. Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador;
3. Reação na superfície:
 - 3.1 Absorção de fótons pelo sólido;
 - 3.2 Criação dos pares elétron/lacuna fotoinduzidos;
 - 3.3 Reações de transferência de elétrons (neutralização de carga, formação de radicais, reações na superfície, etc.);
4. Dessorção dos produtos finais;
5. Remoção dos produtos a partir da região interfacial.

O semicondutor, por sua vez, é um material que apresenta condutividade elétrica mensurável, que aumenta com a temperatura, de forma distinta dos condutores metálicos. Além disso, é caracterizado por bandas de valência (BV) preenchidas, e bandas de condução (BC) vazias, e a região entre estas bandas é chamada de *band gap* (Figura 12). A existência do *band gap* (E_g) é devido a formação de uma falha entre as bandas formadas, no qual não existe a probabilidade de haver

elétrons, sendo considerada uma região vazia entre níveis e orbitais moleculares (Baccaro; Gutz, 2018; Kumar *et al.*, 2022).

Figura 12. Esquema ilustrativo de um material semiconductor para o emprego na fotocatalise heterogênea.



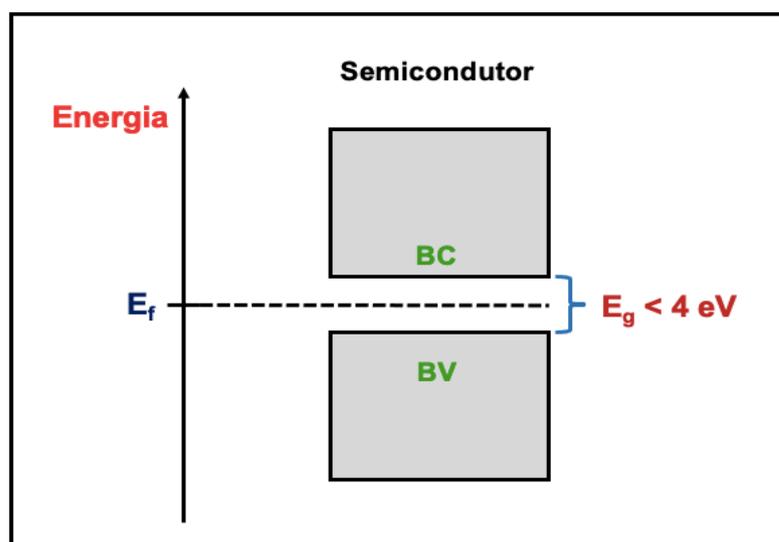
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em geral, o princípio da fotocatalise consiste inicialmente na ativação do material semiconductor por luz solar ou artificial (Figura 12). Com a absorção de fótons de energia igual ou superior à energia do *band gap*, elétrons são promovidos da BV para a BC, resultando na criação de pares elétron/lacuna (e^-/h^+), que se dissocia em fotoelétrons livres na banda de condução, e fotolacunas positivas na banda de valência. Uma das formas de se entender a localização do par elétron/lacuna, é o entendimento de que existem sítios ativos que “prendem” elétrons (e^-) ou lacunas (h^+) na rede cristalina, e que e^- e h^+ são capturados por estes sítios imediatamente após a transição entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), caracterizado como fotoabsorção (Herrmann, 2010; Ohtani, 2010; Oliveira; Fabris; Pereira, 2013; Colmenares; Luque, 2014; Ohtani, 2014; Hitam; Jalil, 2020).

Adicionalmente, tem-se que, para materiais semicondutores, o nível de Fermi (E_f) está situado aproximadamente no centro do *band gap*, ou seja, abaixo do fundo da BC e acima do topo da BV, visto que a distância entre estas bandas é consideravelmente pequena ($E_g < 4$ eV) (Figura 13) (Ohtani, 2010; Baccaro; Gutz,

2018). Vale ressaltar que o E_f não é necessariamente um nível real, o qual pode estar localizado no meio do *band gap* (falha), onde não existem orbitais. A banda de condução (BC) é constituída de orbitais de maior energia, com baixa probabilidade de ocupação de elétrons. Já a banda de valência (BV) possui orbitais de menor energia, e maior probabilidade de ocupação de elétrons (Baccaro; Gutz, 2018).

Figura 13. Representação esquemática da localização das bandas de valência e de condução, bem como do nível de Fermi em um material semiconductor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um mecanismo para o processo fotocatalítico é apresentado pelas Equações 6-17. As reações fotocatalíticas procedem no material semiconductor. Quando a energia da luz incidente é maior do que a energia de *band gap* do semiconductor, elétrons na banda de valência são excitados para a banda de condução, deixando lacunas na BV. A fotoexcitação gera elétrons (e^-_{BC}) na BC, e lacunas (h^+_{BV}) na BV (Equação 6); que podem recombinar-se, liberando energia na forma de luz ou calor (Equação 7), os quais reduzem a eficiência do processo fotocatalítico. Os elétrons fotoinduzidos na banda de condução participam nos processos de redução, nos quais podem reagir com o oxigênio adsorvido ou dissolvido em água, formando o íon radical superóxido $\bullet O_2^-$ (Equação 8). O ânion $\bullet O_2^-$ reage com o H^+ gerando o radical hidroperóxil ($\bullet OOH$) (Equação 9), e procede para formação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equações 10 e 11). Os elétrons podem reagir com o H_2O_2 reduzindo-o a $\bullet OH$ (Equação 12). Enquanto isto, as lacunas na BV reagem com as moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (Equação 13) ou grupos hidroxila (Equação 14) para formar os radicais $\bullet OH$. Estas espécies de oxigênio formadas durante a

reação, principalmente os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$, possuem elevada capacidade oxidante para oxidar uma grande variedade de poluentes orgânicos (Equações 15-17) (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013; Colmenares; Luque, 2014; Pang *et al.*, 2016; Hitam; Jalil, 2020; Vaiano; De Marco, 2023).



O fotocatalisador aumenta a taxa de adsorção e promove o processo de degradação de poluentes, sendo considerados materiais funcionais ideais em diversas aplicações, especialmente no tratamento da água contaminada como resultado das atividades oriundas das indústrias têxteis (Qumar *et al.*, 2022). Diante deste contexto, uma variedade de materiais tem sido investigada para ampliar a região de absorção, da luz ultravioleta para visível, melhorando sua atividade fotocatalítica, na qual se refere às propriedades dos materiais na presença de luz (Mishra; Chun, 2015; Ji *et al.*, 2018).

Deste modo, a escolha do material fotoativo ideal é dita, na maioria dos casos, pelas seguintes considerações: (1) absorção na região visível e, portanto, compatível com o espectro da luz solar; (2) fabricado a partir de matérias-primas de baixo custo e abundantes, o que o torna um material promissor para escalabilidade industrial; (3) baixa toxicidade e periculosidade; (4) altamente nanoestruturado; (5) biologicamente e quimicamente inerte; (6) estável a corrosão e (7) já se mostrou ativo na degradação de poluentes orgânicos na água (Misha; Chun, 2015; Chierigato *et al.*, 2022).

1.9.2 Cinética das Reações Fotocatalíticas Heterogêneas

O aspecto central do catalisador é a cinética (Ollis, 2019). Os catalisadores, por definição, permitem aumento da taxa de reação sem que estes sofram quaisquer alterações permanentes (Ollis, 2018). A taxa de reação catalítica, por sua vez, é governada pela densidade dos sítios ativos no fotocatalisador, e depende fortemente da intensidade da luz irradiada que inicia a reação fotocatalítica e da taxa de recombinação do par e^-/h^+ (Ohtani, 2010).

Na grande maioria dos estudos encontrados na literatura, o uso dos termos “fotocatálise sensibilizada por semicondutor” e “fotocatálise heterogênea”, utilizado geralmente na sua forma abreviada como “fotocatálise” refere-se a: aceleração de uma reação redox por um semicondutor fotoexcitado, visto que em muitas pesquisas nesta área, a natureza fotocatalítica do semicondutor é assumida, mas não provada (Mills; O’rourke; Moore, 2015).

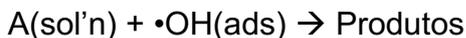
Neste contexto, a fotocatalise heterogênea é um processo que envolve múltiplas etapas nas quais incluem a transferência de massa dos reagentes a partir da fase fluida para a superfície do fotocatalisador, a adsorção dos reagentes na superfície sólida, a ativação dos catalisadores por fótons para criação de pares elétron/lacuna, as reações eletroquímicas entre as espécies adsorvidas, a dessorção e a difusão dos produtos de reação para a fase fluida (Lara-Pérez *et al.*, 2020).

De acordo com a literatura, quase todos os estudos cinéticos podem ser descritos pela aplicação da lei de velocidade empírica, mais conhecida como lei de potência (Ollis, 2019):

$$r = k_{cat}[C]^n, \text{ à T} \quad \text{(Equação 18)}$$

em que n é a ordem de reação aparente, e k_{cat} é a constante fundamental de velocidade e independe da concentração. Vale ressaltar que para cada reação, a ordem cinética aparente observada depende da interação entre a distribuição do fotocatalisador, reagente e irradiação. Além disso, para a remoção de contaminante orgânico, a ordem de reação aparente poderá ser de 0 (ordem zero), $\frac{1}{2}$ (meia ordem), 1 (primeira ordem) e 2 (segunda ordem) (Ollis, 2019).

Adicionalmente, sabe-se que, no geral, a maioria das reações fotocatalíticas heterogêneas em água envolvem geração de radicais $\bullet\text{OH}$, sendo possível considerar quatro mecanismos nos quais este radical participa da oxidação do reagente (que pode ser um corante orgânico), sendo representado por A (Ollis, 2018):

1) Langmuir-Hinshelwood bimolecular:**2) Rideal-Eley bimolecular:****3) Rideal-Eley bimolecular:****4) Oxidação em fase de solução:**

Ainda de acordo com Ollis (2018), uma análise mais detalhada demonstra que a equação de velocidade resultante a partir destes quatro mecanismos mostrados acima conduz a alguma versão do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood representado pela equação abaixo (Equação 19), no qual será discutido mais detalhadamente no tópico posterior.

$$r = \frac{k_{cat}KC}{1+KC} \quad \text{(Equação 19)}$$

em que k_{cat} é a constante de velocidade e representa a atividade do catalisador, C é a concentração do reagente, e K representa a constante de equilíbrio de adsorção da isoterma de Langmuir, de acordo com a Equação 20 (Mills *et al.*, 2009; Ollis, 2018):

$$K_{ads} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{(Equação 20)}$$

sendo k_1 e k_{-1} as constantes de adsorção e dessorção, respectivamente.

Neste interim, a análise da cinética em fase líquida para o catalisador suspenso ou imobilizado, tem se baseado principalmente no modelo de Langmuir-Hinshelwood, no qual assume adsorção dos reagentes até atingir o equilíbrio, e a existência de uma etapa lenta, controlada pela reação na superfície e determinante da velocidade reacional (Ollis, 2005).

No entanto, para muitas reações fotocatalíticas, o equilíbrio de adsorção/dessorção pode não ser alcançado durante a reação, devido à reatividade substancial de um sítio ativo (lacuna, h^+), radical ($\bullet\text{OH}$), elétron (e^-), causando um deslocamento da concentração do reagente adsorvido a partir da cobertura correspondente do equilíbrio na superfície (Ollis, 2005). Logo, é possível inferir que, na fotocatalise, assim como em outras áreas da cinética, um determinado mecanismo conduz a uma equação de velocidade; no entanto, o inverso não é verdadeiro, ou seja,

uma lei de velocidade não necessariamente leva a forma de um único mecanismo (Ollis, 2018). Em outras palavras, muitas vezes, existe mais de um mecanismo o qual é capaz de descrever os dados cinéticos, portanto, um ajuste ao modelo cinético não implica necessariamente ser o mecanismo real. Vale ressaltar também que cada mecanismo de reação proposto, bem como sua equação de velocidade, deve ser testado contra os resultados observados (Mills; O’rourke; Moore, 2015).

Deste modo, ao analisar a aplicação de determinado modelo para discutir a cinética da reação fotocatalítica, é necessário considerar que a taxa de reação de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos depende principalmente da massa do fotocatalisador (semicondutor), da concentração do reagente, dos intermediários e dos produtos de reação; do comprimento de onda e da intensidade da luz incidente (Lara-Pérez *et al.*, 2020).

Além disso, outras variáveis conhecidas podem também afetar a cinética do processo fotocatalítico heterogêneo, sejam elas: (1) desenho do reator (fluxo ou batelada, parede plana ou curvada); (2) material que compõe o reator (vidro, quartzo ou plástico); (3) arranjo da irradiação (através do lado, acima, abaixo ou internamente); (4) fonte da irradiação (policromática, UVA, UVB ou UVC, ou monocromática); (5) condições da solução (pH, temperatura, eletrólito); (6) condições da mistura reacional (sistema fluindo em várias etapas ou simples, reator em batelada ou agitado, taxa de agitação); e (7) natureza do semicondutor (Mills; O’rourke; Moore, 2015).

1.9.1.1 Mecanismo principal de reação

O modelo de reação ideal será àquele capaz de englobar todas os parâmetros responsáveis por interferir na cinética do processo fotocatalítico, conduzindo a obtenção de uma equação de velocidade observada em função das variáveis experimentais. Sendo assim, a primeira etapa do processo é a fotogeração do par elétron/lacuna, e^-/h^+ (Mills; O’rourke; Moore, 2015):



em que ρ é uma função da irradiação e k_0 é a fração do fluxo de fóton absorvido que conduz a elétrons e lacunas de superfície fotogerados (Mills; O’rourke; Moore, 2015). A segunda etapa envolve a recombinação do par e^-/h^+ :

Etapa 2: $h^+ + e^- \rightarrow \text{calor}$

$$r = k_r[h^+][e^-]$$

em que k_r é a constante de velocidade da reação. Na terceira etapa, as lacunas fotogeradas podem reagir com grupos OH adsorvidos na superfície ou moléculas de água, gerando radicais $\bullet\text{OH}$ que, por sua vez, reage com o poluente (P), formando os produtos de reação (Mills; O'rourke; Moore, 2015):

Etapa 3: $h^+ + (\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) \rightarrow \bullet\text{OH}$

$$r = k_3[h^+]$$

Etapa 4: $\text{P} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{produtos}$

$$r = k_p[\bullet\text{OH}][P]$$

em que k_3 e k_p representam as constantes de velocidade das reações 3 e 4, respectivamente. Por fim, a etapa 5 envolve a reação dos elétrons fotogerados com oxigênio (O_2), formando o radical $\bullet\text{O}_2^-$ (Mills; O'rourke; Moore, 2015):

Etapa 5: $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$

$$r = k_{\text{O}_2}[e^-][\text{O}_2]$$

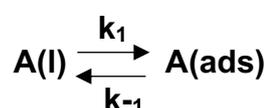
em que k_{O_2} representa a constante de velocidade da reação da etapa 5.

1.9.1.2 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (pseudo-primeira ordem)

Quando a temperatura de reação se encontra na faixa de 20 a 80°C, o processo fotocatalítico pode ser interpretado pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Como o mecanismo de L-H é dependente da área da superfície, a velocidade de reação tende a aumentar com o tempo de irradiação, uma vez que menos substrato orgânico permanecerá após aumento do tempo de iluminação, com maior disponibilidade da superfície (Chong *et al.*, 2010).

Deste modo, para aplicação de tal modelo, quatro situações são válidas: (a) reações ocorrem entre dois componentes adsorvidos de radicais e substrato orgânico; (b) reações entre os radicais na água e os substratos adsorvidos; (c) reações ocorrem entre o radical na superfície e o contaminante na água; (d) reação ocorre com ambos, radical e contaminante, na água (Chong *et al.*, 2010).

A abordagem de Langmuir-Hinshelwood (L-H) assume basicamente uma reação relativamente rápida atingindo o equilíbrio de adsorção, seguida por uma etapa lenta de reação na superfície (determinante da velocidade) (Ollis, 2005). Logo:





Em adição, o modelo L-H pode ser empregado para avaliar as reações sólido-líquido, confirmando o caráter catalítico heterogêneo do sistema com a velocidade de reação (r_A), variando proporcionalmente com a fração da superfície ocupada pelo reagente (θ_A), de acordo com a Equação 21 (Figueiredo, 1987; Herrmann, 1999; Ollis, 2005; Herrmann, 2010; Chong *et al.*, 2010; Rakhshae; Darvazeh, 2018):

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_r \theta_A \quad \text{(Equação 21)}$$

em que k_r é a constante de velocidade da reação. Sendo a cobertura de equilíbrio do reagente (θ_A), representado pela Equação 22 (Ollis, 2005):

$$\theta_A = \frac{(k_1/k_{-1})C_A}{1 + (k_1/k_{-1})C_A} \quad \text{(Equação 22)}$$

Da Equação 20, considerando que $K_{ads} = K = \frac{k_1}{k_{-1}}$, tem-se que:

$$\theta_A = \frac{KC_A}{1 + KC_A} \quad \text{(Equação 23)}$$

Substituindo a Equação 23 na Equação 20:

$$-r_A = \frac{k_r KC_A}{1 + KC_A} \quad \text{(Equação 24)}$$

em que K é a constante de equilíbrio de adsorção (no escuro), e C_A é a concentração das espécies orgânicas.

Generalizando a Equação 24, para qualquer reagente, tem-se que aplicabilidade da mesma depende de algumas concepções, dentre estas que o esquema reacional consiste apenas de sítios na superfície de adsorção, moléculas orgânicas e seus intermediários, espécies de oxigênio reativas e pares elétron/lacuna (Chong *et al.*, 2010). Entretanto, quando a adsorção dos reagentes é desfavorecida, ou seja, o substrato orgânico é fracamente adsorvido (K pequeno), então $KC \ll 1$, e:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r KC \quad \text{(Equação 25)}$$

Além disso, quando a concentração do contaminante orgânico é muito baixa, a constante de velocidade de primeira ordem “aparente” pode ser expressa como sendo $k' = k_r K$ (Chong *et al.*, 2010). Logo:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k' C \quad \text{(Equação 26)}$$

Rearranjando e integrando a Equação 26, tem-se o seguinte modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Chong *et al.*, 2010; Ohtani, 2014; Rakhshae; Darvazeh, 2018):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs}t \quad \text{sendo } k' = k_{ap} \quad \text{(Equação 27)}$$

em que C e C_0 são as concentrações iniciais e finais do contaminante orgânico, respectivamente, em determinados intervalos de tempo da reação (t); k_{ap} é a constante de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem (Suwannaruang *et al.*, 2014; Rakhshae; Darvazeh, 2018; Lara-Pérez *et al.*, 2020).

De acordo com a Equação 27, a constante de velocidade aparente, k_{ap} , pode ser determinada a partir da inclinação do ajuste linear de um gráfico do semilog da concentração do reagente $[-\ln(C/C_0)]$ versus tempo de iluminação (t), indicando cinética de primeira ordem aparente (Ollis; Silva; Faria, 2015; Chakravarty *et al.*, 2018). Em outras palavras, o logaritmo da concentração do substrato (ou produto) é plotado contra o tempo de reação, e a inclinação de uma relação linear corresponde a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (Ohtani, 2014).

A pseudo-primeira ordem pode ser resultado da equação de L-H apenas quando a fração da superfície ocupada (θ_x) é pequena, ou seja, quando o reagente é fracamente adsorvido (K pequeno); e, neste caso, KC é muito menor do que 1 ($KC \ll 1$), e os intermediários formados durante a reação fotocatalítica também não são considerados (Figueiredo, 1987; Xu; Langford, 2000). No entanto, é necessário determinar a constante de velocidade de L-H (k_r) ao invés de k_{ap} , quando um substrato é empregado como modelo de contaminante, para uma comparação confiável da atividade fotocatalítica de diferentes fotocatalisadores empregados no sistema reacional (Xu; Langford, 2000).

Quando a fração da superfície ocupada (θ_x) é igual ou aproximadamente 1, correspondente ao caso no qual a adsorção do reagente é forte (K elevado); então $KC \gg 1$, e a Equação 21 pode ser escrita como (Figueiredo, 1987; Lara-Pérez *et al.*, 2020):

$$\begin{aligned} r &= k_r \theta_x \\ r &= k_r \end{aligned} \quad \text{(Equação 28)}$$

e a reação será de ordem zero aparente. Pode-se integrar a Equação 28, considerando que:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{ap0} \quad \text{(Equação 29)}$$

Rearrmando e integrando os dois lados da equação acima, tem-se:

$$\begin{aligned} dC &= -k_{ap0} dt \\ \int_{C_0}^C dC &= -k_{ap0} \int_0^t dt \\ C - C_0 &= -k_{ap0} (t - 0) \\ C &= C_0 - k_{ap0} t \end{aligned} \quad \text{(Equação 30)}$$

Plotando-se um gráfico da concentração final (C) *versus* o tempo de reação, obtém-se uma reta, na qual o coeficiente linear é a concentração inicial (C_0), e o coeficiente angular (inclinação da reta) é a constante de velocidade aparente de ordem zero (k_{ap0}) (Lára-Perez *et al.*, 2020).

1.9.1.3 Reações de segunda ordem aparente

Conforme mencionado anteriormente, para a degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos, a exemplo dos corantes, a ordem de reação aparente poderá ser de ordem zero, meia ordem, primeira ordem ou segunda ordem (Ollis, 2015; Ollis, 2019).

Deste modo, uma forma da taxa de reação de segunda ordem aparente é dada pela Equação 31 (Ollis, 2015; Ollis, 2019):

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad \text{(Equação 31)}$$

Rearrmando e integrando a Equação 31, tem-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{C^2} &= k dt \\ -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} &= k \int_0^t dt \\ \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} &= kt \end{aligned} \quad \text{(Equação 32)}$$

Diferentemente do modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem, no modelo de segunda ordem aparente, constrói-se um gráfico de $1/C$ *versus* o tempo de iluminação (t), e a inclinação da reta será a constante de velocidade de segunda ordem aparente (k) (Ollis, 2015).

1.10 OBJETIVOS DO TRABALHO

1.10.1 Objetivo Geral

Obter nanopartículas de óxidos de ferro e compósitos a partir da síntese de aquecimento assistido por micro-ondas para emprego nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea, visando a descoloração de corantes em meio aquoso.

1.10.2 Objetivos Específicos

- ✓ Estudar a síntese de nanopartículas de óxidos de ferro a partir do aquecimento assistido por micro-ondas em diferentes temperaturas;
- ✓ Examinar a produção de compósitos a partir da mistura de diferentes fases de óxido de ferro com resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha);
- ✓ Comparar as características dos diferentes óxidos de ferro e compósitos obtidos utilizando distintas técnicas de caracterização;
- ✓ Analisar o desempenho fotocatalítico e a estabilidade das nanopartículas de óxidos de ferro a partir da descoloração dos corantes azul de metileno, alaranjado de metila e cristal de violeta, em diferentes condições de processo;
- ✓ Avaliar as propriedades fotocatalíticas e adsorptivas das amostras obtidas a partir da mistura de nanopartículas de óxidos de ferro com resíduos da cana após o tratamento térmico em distintas faixas de temperatura;
- ✓ Empregar os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e ordem zero para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados;
- ✓ Investigar o equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno empregando os compósitos como adsorventes, mediante a avaliação da qualidade do ajuste dos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

- ABD-ELHAMID, A. I.; ALI, H. H.; NAYL, A. A. Modification of sugarcane bagasse as a novel lignocellulosic biomass adsorbent nanocomposite to improve adsorption of methylene blue. **Cellulose**, v. 30, p. 5239–5258, 2023.
- ABDELHAFEZ, A. A.; LI, J. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 367–375, 2016.
- ABDOLALI, A.; et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 57–66, 2014.
- ABIT. **Agenda de prioridades têxtil de confecção – 2015/2018**. Área Internacional e de Economia. São Paulo: 2014.
- ABIT. **Perfil do Setor**. (Dez 2020). In: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 12 de setembro de 2022.
- AHMED, S. A. Removal of lead and sodium ions from aqueous media using natural wastes for desalination and water purification. **Desalination and Water Treatment**, 2015. DOI: 10.1080/19443994.2015.1024745.
- AL-BADDANI, A. A.; et al. Low-cost biosorption of Fe(II) and Fe(III) from single and binary solutions using *Ulva lactuca*-derived cellulose nanocrystals-graphene oxide composite film. **Nature – Scientific Reports**, v. 13, p. 6422, 2023.
- ALAN, H; KÖKER, A. R. Analyzing and mapping agricultural waste recycling research: An integrative review for conceptual framework and future directions. **Resources Policy**, v. 85, p. 103987, 2023.
- ALENCAR, V. N. S.; et al. Resíduos agroindustriais: uma alternativa promissora e sustentável na produção de enzimas por microrganismos. In: **Congresso Internacional da Indústria**. CIAGRO, 2020.

ALMEIDA, A. R. de et al. Photocatalytic oxidation of textile dye using sugarcane bagasse-Nb₂O₅ as a catalyst. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 432, p. 114103, 2022.

ALVES, L. S.; et al. Use of activated carbon obtained from sugarcane straw for PAH adsorption - a comparative study with commercial materials. **Environmental Technology**. 2022 DOI: 10.1080/09593330.2020.1807611.

ANTUNES, F.; et al. A review on the valorization of lignin from sugarcane by-products: From extraction to application. **Biomass and Bioenergy**, v. 166, p. 106603, 2022.

ARAÚJO, T. C.; et al. Hybrid heterostructures based on hematite and highly hydrophilic carbon dots with photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 204-212, 2016.

ARZAEI, N. A.; et al. The role of tin species in doped iron (III) oxide for photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV light. **Heliyon**, v. 9, p. e18076, 2023.

ASLAM, M.; et al. The evaluation of the photocatalytic activity of magnetic and non-magnetic polymorphs of Fe₂O₃ in natural sunlight exposure: A comparison of photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 451, p. 128-140, 2018.

ATTIA, N. F.; et al. Iron oxide nanoparticles and their pharmaceutical applications. **Applied Surface Science Advances**, v. 11, p. 100284, 2022.

BAABU, P. R. S.; et al. Iron Oxide Nanoparticles: A Review on the Province of Its Compounds, Properties and Biological Applications. **Materials**, v. 16, p. 59, 2023.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.

BARROS, J. A. S; et al. Chromatographic characterization of bio-oils from fast pyrolysis of sugar cane residues (straw and bagasse) from four genotypes of the *Saccharum* complex. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 30 –36, 2018.

BOSTRÖM, M.; MICHELETTI, M. Introducing the Sustainability Challenge of Textiles and Clothin. **Journal of Consumer Policy**, v. 39, p. 367-375, 2016.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3531–3555, 2018.

CAO, Z.; et al. Facile synthesis of mesoporous hematite/carbon nanosheet for superior photodegradation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 107, p. 42-49, 2017.

CARVALHO, D. M.; et al. Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments. **Industrial Crops and Products**, v. 73, p. 118–126, 2015.

CARVALHO, J. T. T.; et al. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 24744–24755, 2021.

CAZCARRO, I.; LÓPEZ-MORALES, C. A.; DUCHIN, F. The global economic costs of the need to treat polluted water. **Economic Systems Research**, 2016, DOI: 10.1080/09535314.2016.1161600.

CHAKRAVARTY, M.; et al. α -Fe₂O₃/TiO₂ Hybrids with Tunable Morphologies as Efficient Photocatalysts and Positive Electrodes for Supercapacitors. **ChemistrySelect**, v. 3, p. 3284-3294, 2018.

CHEN, F.; et al. Effective removal of high-chroma Crystal violet over TiO₂-based nanosheet by adsorption-photocatalytic degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 204-206, p. 107-113, 2012.

CHEN. C.; et al. A coupled biological and photocatalysis pretreatment system for the removal of Crystal violet from wastewater. **Chemosphere**, v. 92, p. 695-701, 2013.

CHENG, Y.; et al. Combinations of N, P-type semiconductors and conductor (α -Fe₂O₃, polypyrrole and silver) as different nanostructural nanocomposites for adsorptive and

photocatalytic application. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p.1741–1755, 2015.

CHIEREGATO, F.; et al. An immobilized iron-oxides catalytic platform for photocatalysis and photosynthesis: Visible light induced hydroxylation reactions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 648, p. 129428, 2022.

CHONG, M. N.; et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

COLMENARES, J. C.; LUQUE, R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 765—778, 2014.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar** – safra 2017/18 – Terceiro levantamento, Brasília, v. 4, n.3, p. 1-77, dezembro 2017. ISSN 2318-7921.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar** – safra 2022/23 – Segundo levantamento, Brasília, v. 9, n. 2, p. 1-58, agosto 2022. ISSN 2318-7921.

CONCEIÇÃO, A. C. L.; DIOGO, H. P. Determinação de parâmetros cinéticos em fluxo com câmara de gradiente e detecção espectrofotométrica: aplicação à reação entre o violeta de cristal e o ião hidróxido. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 905-910, 2013.

CORDEIRO, G. C.; et al. Study on the pozzolanic activity of sugar cane straw ash produced using different pretreatments. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 264-269, 2017.

CUI, X.; et al. Regional suitability of virtual water strategy: Evaluating with an integrated water-ecosystem-economy index. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 659-667, 2018.

CUNHA, G. da C. Magnetic hybrids synthesized from agroindustrial byproducts for highly efficient removal of total chromium from tannery effluent and catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Cellulose**, v. 25, p. 7409-7422, 2018.

DARABIAN, L. M.; et al. Synthesis of nanostructured iron oxides and study of the thermal crystallization process using DSC and *in situ* XRD experiments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 285, p. 126065, 2022.

DAVIES, G.; MCGREGOR, J. Hydrothermal Synthesis of Biomass-Derived Magnetic Carbon Composites for Adsorption and Catalysis. **ACS Ω** , v. 6, p. 33000–33009, 2021.

DING, B.; et al. Fabrication of multi-functional porous microspheres in a modular fashion for the detection, adsorption, and removal of pollutants in wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 522, p. 1–9, 2018.

DOMINGO, E.; et al. Photocatalytic Activity of Mesoporous α -Fe₂O₃ Synthesized via Soft Chemistry and Hard Template Methods for Degradation of Azo Dye Orange II. **Catalysis Letters**, v. 148, p. 1289–1295, 2018.

DURGA, M. L.; GANGIL, S.; BHARGAV, V. K. Conversion of agricultural waste to valuable carbonaceous material: Brief review. **Materials Today: Proceedings**, v. 56, p. 1290–1297, 2022.

ELSHABRAWY, S. O.; et al. Wastewater treatment via sugarcane bagasse Pulp. **International Journal of Environmental Science and Technology** (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04831-x>.

FANGUEIRO, J. F.; et al. Lignin from sugarcane bagasse as a prebiotic additive for poultry feed. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 239, p. 124262, 2023.

FERNANDES, A. L. T.; NOGUEIRA, M. A. de S.; RABELO, P. V. Escassez e qualidade da água no século 21. **Informe Agropecuário**, v. 29, n. 246, p. 86-101, 2008.

FIGUEIREDO, J. L. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GALLO-CORDOVA, A.; et al. Engineering Iron Oxide Nanocatalysts by a Microwave-Assisted Polyol Method for the Magnetically Induced Degradation of Organic Pollutants. **Nanomaterials**, v. 11, p. 1052, 2021.

GONG, B.; et al. Effects of Microwave-Assisted Thermal Treatment on the Fate of Heavy Metals in MSWI Fly Ash. **Energy and Fuels**, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02156.

GONG, X.; et al. Effective adsorption of crystal violet dye on sugarcane bagasse–bentonite/ sodium alginate composite aerogel: Characterisation, experiments, and advanced modelling. **Separation and Purification Technology**, v. 286, p. 120478, 2022.

GONZALEZ-MORAGAS, L.; et al. Scale-up synthesis of iron oxide nanoparticles by microwave-assisted thermal decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 87–95, 2015.

GOPINATH, A.; et al. A circular framework for the valorisation of sugar industry wastes: Review on the industrial symbiosis between sugar, construction and energy industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 203, p. 89-108, 2018.

HABIB, M. A.; et al. Photocatalytic decolorization of Crystal violet in aqueous nano-ZnO suspension under visible light irradiation. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 3, p. 1-10, 2013.

HE, Y.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 974–980, 2011.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of diverse types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115–129, 1999.

HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 461-468, 2010.

HITAM, C. N. C.; JALIL, A. A. A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. **Journal of Environmental Management**, v. 258, p. 110050, 2020.

HU, L.; et al. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, p. 198-205, 2011.

HU, X.; HAN, S.; ZHU, Y. Facet-controlled synthesis of polyhedral hematite/carbono composites with enhanced photoactivity. **Applied Surface Science**, v. 443, p. 227-235, 2018.

HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806-819, 2018.

JAISWAL, A.; et al. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 281–289, 2013.

JI, X.; et al. A monodispersive anionic silver nanoparticles colloid: Its selective adsorption and excellent plasmon-induced photodegradation of methylene blue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 523, p. 98-109, 2018.

JJAGWE, J.; OLUPOT, P. W.; CARRARA, S. Iron oxide nanoparticles/nanocomposites derived from steel and iron wastes for water treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 343, p. 118236, 2023.

KAUR, J.; SINGHAL, S. Facile Synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of methyl Orange. **Ceramics International**, v. 40, p. 7417–7424, 2014.

KHAN, R.; et al. Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalytic degradation of methyl Orange dye under UV irradiation. **Ceramics International**, v. 40, p. 14827–14831, 2014.

KHEDULKAR, A. P.; et al. Agricultural waste to real worth biochar as a sustainable material for supercapacitor. **Science of the Total Environment**, v. 869, p. 161441, 2023.

KOUL, B.; YAKOOB, M.; SHAH, M. P. Agricultural waste management strategies for environmental sustainability. **Environmental Research**, v. 206, p. 112285, 2022.

KUCUKCONGAR, S.; et al. Reactive Dye Removal by Photocatalysis and Sonophotocatalysis Processes Using Ag/TiO₂/Fe₃O₄ Nanocomposite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, p. 103, 2023.

KUMAR, R.; et al. In-Situ Carbon Coated Iron Oxide (ISC-Fe₂O₃) as an Efficient Material for Photocatalytic Degradation. **Glass Physics and Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 63–68, 2023.

KUSTOV, L. M.; et al. Microwave synthesis of nanosized iron-containing oxide particles and their physicochemical properties. **Russian Chemical Bulletin**, v. 72, n. 3, p. 583—601, 2023.

KUSUMA, H. S.; et al. Sugarcane bagasse as an environmentally friendly composite material to face the sustainable development era. **Biomass Conversion and Biorefinery** (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03764-2>.

LARA-PÉREZ, C.; et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. **Environmental Earth Sciences**, v. 79, p. 1-13, 2020.

LEAL, M. R. L. V.; et al. Sugar cane straw availability, quality, recovery and energy use: a literature review. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 11-19, 2013.

LEÃO, R. M.; et al. The Recycling of Sugarcane Fiber/Polypropylene Composites. **Materials Research**, v. 18, n. 4, p. 690-697, 2015.

LEE, H.; et al. Rapid degradation of methyl Orange using hybrid advanced oxidation process and its synergistic effect. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 205-210, 2016.

LEE, H.; et al. Sugarcane wastes as microbial feedstocks: A review of the biorefinery framework from resource recovery to production of value-added products. **Bioresource Technology**, v. 376, p. 128879, 2023.

LIU, J.; et al. A comprehensive analysis of blue water scarcity from the production, consumption, and water transfer perspectives. **Ecological Indicators**, v. 72, p. 870-880, 2017.

LIU, J.; LIU, Q.; YANG, H. Assessing water scarcity by simultaneously considering environmental flow requirements, water quantity, and water quality. **Ecological Indicators**, v. 60, p. 434-441, 2016.

MACEDA-VEIGA, A.; NALLY, R. M.; SOSTOA, A. Water-quality impacts in semi-arid regions: can natural 'green filters' mitigate adverse effects on fish assemblages? **Water Research**, v. 144, p. 628-641, 2018.

MACHALA, L.; ZBORIL, R.; GEDANKEN, A. Amorphous Iron(III) Oxides - A Review. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 4003-4018, 2007.

MAJI, S. K.; et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Polyhedron**, v. 33, p. 145–149, 2012.

MANSOUR, H.; et al. Co-precipitation synthesis and characterization of tin-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activities. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 114, p. 1-7, 2018.

MARINHO, J. Z.; et al. Rapid preparation of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 572-576, 2014.

MELO, L. C. A.; et al. Influence of Pyrolysis Temperature on Cadmium and Zinc Sorption Capacity of Sugar Cane Straw–Derived Biochar. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 4992-500, 2013.

MENANDRO, L. M. S.; et al. Comprehensive assessment of sugarcane straw: implications for biomass and bioenergy production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, p. 488-504, 2017.

MENDES, F. M. T.; et al. High Surface Area Activated Carbon from Sugar Cane Straw. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, p. 433-440, 2015.

MENG, L.; et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1-2, p. 63-83, 2016.

MICLESCU, A.; WIKLUND, L. Methylene blue, an old drug with new indications? **Jurnalul Român Anestezie Terapie Intensiva**, v. 17, p. 35-41, 2010.

MILLS, A.; et al. Adsorption and photocatalyzed destruction of cationic and anionic dyes on mesoporous titania films: reactions at the air-solid interface. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 189–195, 2009.

MILLS, A.; O'ROURKE, C.; MOORE, K. Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 310, p. 66–105, 2015.

MISHRA, M.; CHUN, D. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 126–141, 2015.

MITAR, I.; et al. The Effects of Surfactants and Essential Oils on Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Iron Oxides. **Crystals**, v. 12, p. 1567, 2022.

MOHAPATRA, M; ANAND, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 8, p. 127-146, 2010.

MORATO, M. M.; et al. Future Hybrid Local Energy Generation Paradigm for the Brazilian Sugarcane Industry Scenario. **Electrical Power and Energy Systems**, v. 101, p. 139–150, 2018.

MORI, M.; CASSELA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, 2009.

MOUTTA, R. O.; et al. Comparative Response and Structural Characterization of Sugarcane Bagasse, Straw and Bagasse-Straw 1:1 Mixtures Subjected To Hydrothermal Pretreatment and Enzymatic Conversion. **Journal of Microbial and Biochemical Technology**, doi:10.4172/1948-5948.S12-005.

MURUGANANDHAM, M.; et al. Self-Assembled Fabrication of Superparamagnetic Highly Stable Mesoporous Amorphous Iron Oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 22493-22501, 2010.

MUSAT, V.; et al. Ag-Decorated Iron Oxides-Silica Magnetic Nanocomposites with Antimicrobial and Photocatalytic Activity. **Nanomaterials**, v. 2, p. 4452, 2022.

NASCIMENTO, R. F.; et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, R. K.; et al. Hybrid nanomaterial from pyrolyzed biomass and Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for the adsorption of textile dyes. **Cellulose**, v. 30, p. 2483–2501, 2023.

NAYAGAM, J. O. P.; PRASANNA, K. Utilization of shell-based agricultural waste adsorbents for removing dyes: A review. **Chemosphere**, v. 291, p. 132737, 2022.

NGUYEN, V. D.; et al. Microwave-Assisted Synthesis of Goethite Nanoparticles Used for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. **Materials**, v. 10, p. 783-793, 2017. DOI:10.3390/ma10070783.

NOVAIS, S. V.; et al. Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl_2 for phosphorous adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 36-44, 2018.

OBISESAN, O. S.; et al. Biomedical applications of biodegradable polycaprolactone-functionalized magnetic iron oxides nanoparticles and their polymer nanocomposites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 227, p. 113342, 2023.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, p. 157–178, 2010.

OHTANI, B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: its thermodynamics and kinetics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 1788-1797, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLLIS, D. F. Kinetics of Liquid Phase Photocatalyzed Reactions: An Illuminating Approach. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 2439-2444, 2005.

OLLIS, D. F. Kinetics of photocatalytic, self-cleaning surfaces: A decision tree approach for determination of reaction order. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 431–440, 2019.

OLLIS, D. F. Kinetics of photocatalyzed reactions: five lessons learned. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, p. 1-7, 2018, DOI: [10.3389/fchem.2018.00378](https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00378).

OLLIS, D. F. Photocatalyzed and photosensitized conversion of organic dyes on porous and non-porous air-solid surfaces: kinetic models reconsidered. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 111–116, 2015.

OLLIS, D.; SILVA, C. G.; FARIA, J. Simultaneous photochemical and photocatalyzed liquid phase reactions: dye decolorization kinetics. **Catalysis Today**, v. 240, p. 80-85, 2015.

OULEGO, P. et al. Effect of the synthetic route on the structural, textural, morphological and catalytic properties of Iron(III) oxides and oxyhydroxides. **Dalton Transactions**, 2016, DOI: [10.1039/C6DT00247A](https://doi.org/10.1039/C6DT00247A).

OZTURK, E.; et al. Evaluation of integrated pollution prevention control in a textile fiber production and dyeing mill. **Journal of Cleaner Production**, v. 88, p. 116-124, 2015.

PADIKKAL, S.; SUMAM, K. S.; SAJIKUMAR, N. Sustainability indicators of water sharing compacts. **Environment, Development and Sustainability**, v. 20, p. 2027-2042, 2018.

PANARIELLO, L.; et al. Microwave-assisted flow synthesis of multicore iron oxide nanoparticles. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 182, p. 109198, 2022.

PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. Current Status of Textile Industry Wastewater Management and Research Progress in Malaysia: A Review. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 41, n. 8, p. 751-764, 2013.

PANG, Y. L.; et al. Research progress on iron oxid-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**, v. 42, p. 9-34, 2016.

PIETRZYK, P.; et al. Green composites based on volcanic red algae *Cyanidiales*, cellulose, and coffee waste biomass modified with magnetic nanoparticles for the removal of methylene blue. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, p. 62689–62703, 2023.

PRABHA, I., LATHASREE, S. Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide-titania composites: nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 603–613, 2014.

PRAKASH, R. M.; et al. One-step solution auto-combustion process for the rapid synthesis of crystalline phase iron oxide nanoparticles with improved magnetic and photocatalytic properties. **Advanced Powder Technology**, v. 33, p. 103435, 2022.

QI, J.; et al. Simultaneous removal of methylene blue and copper(II) ions by photoelectron catalytic oxidation using stannic oxide modified iron(III) oxide composite electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 293, p. 105–111, 2015.

QUMAR, U.; et al. Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 131, p. 122–166, 2022.

RAJ, V.; CHAUHAN, M. S.; PAL, S. L. Potential of sugarcane bagasse in remediation of heavy metals: A review. **Chemosphere**, v. 307, p. 135825, 2022.

RAKHSHAEI, R.; DARVAZEH, J. Studying role of air bubbles on suspension of hematite particles with three size ranges in plug flow reactor to improve dyes photo degradation compared to conventional packed bed photo reactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 356, p. 61-72, 2018.

REVATHY, R.; et al. Iron-based magnetic nanomaterials: Sustainable approaches of synthesis and applications. **Results in Engineering**, v. 18, p. 101114, 2023.

RISTIĆ, M.; OPACAK, I.; MUSIĆ, S. The synthesis and microstructure of goethite particles precipitated in highly alkaline media. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 559, p. 49–56, 2013.

SABADINI, E.; BIACHI, J. C. de A. Ensino do Conceito de Equilíbrio Químico: Uma Breve Reflexão. **Química Nova na Escola**, v. 25, p. 10-13, 2007.

SAHD, P. K.; et al. Recovery of agricultural waste biomass: A path for circular bioeconomy. **Science of the Total Environment**, v. 870, p. 161904, 2023.

SCHEUFELE, F. B.; et al. Assessment of Drying Temperature of Sugarcane Bagasse on Sorption of Reactive Blue 5G Dye. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 8, p. 1646-1656, 2015.

SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 172-179, 2016.

SELVARAJ, R.; et al. A recent update on green synthesized iron and iron oxide nanoparticles for environmental applications. **Chemosphere**, v. 308, p. 136331, 2022.

SENADO FEDERAL. Escassez de água: cada gota é poderosa. **Em discussão! Os principais debates do Senado Federal**, v. 5, n. 23, 2014.

SERIN, H.; et al. Potential of Using Agricultural Waste Composites as Thermal Insulation Material. **Macromolecular Symposia**, v. 404, p. 2100409, 2022.

SHANNAH, H. H.; et al. Photocatalytic Degradation and Adsorptive Removal of Emerging Organic Pesticides Using Metal Oxide and Their Composites: Recent Trends and Future Perspectives. **Sustainability**, v. 15, p. 7336, 2023.

SHINDE, M.; et al. Instantaneous Synthesis of Faceted Iron Oxide Nanostructures Using Microwave Solvothermal Assisted Combustion Technique. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 7, p. 5024-5030, 2017.

SILVA, C. **Bagaço de cana-de-açúcar combinado com sais de ferro: novos adsorventes com potencial para emprego na adsorção de corante**. São Paulo: Editora Dialética, 2022.

SILVA, C. P.; et al. Synthesis of composites and study of the thermal behavior of sugarcane bagasse/iron nitrate mixtures in different proportions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 611-620, 2018.

SILVA, M. F. PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.

SILVA, R.; et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SOUSA JR, J. G. de A.; et al. Sugar cane straw left in the field during harvest: decomposition dynamics and composition changes. **Soil Research**, 2017, DOI: <http://www.publish.csiro.au/sr/SR16310>.

SULYMAN, M.; NAMIESNIK, J.; GIERAK, A. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 2, p. 479-510, 2017.

SUWANNARUANG, T.; et al. Effects of hydrothermal temperature and time on uncalcined TiO₂ synthesis for reactive red 120 photocatalytic degradation. **Surface and Coatings Technology**, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.041>.

TAHIR, D.; et al. Enhanced Visible-Light Absorption of Fe₂O₃ Covered by Activated Carbon for Multifunctional Purposes: Tuning the Structural, Electronic, Optical, and Magnetic Properties. **ACS Omega**, v. 6, p. 28334–28346, 2021.

TAHIR, H.; et al. Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S115-S121, 2016.

THONGSOMBOON, W.; BAIMARK, Y.; SRIHANAM, P. Valorization of Cellulose-Based Materials from Agricultural Waste: Comparison between Sugarcane Bagasse and Rice Straw. **Polymers**, v. 15, p. 3190, 2023.

TONG, G.; GUAN, J.; ZHANG, Q. Goethite hierarchical nanostructures: Glucose-assisted synthesis, chemical conversion into hematite with excellent photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, p. 371–378, 2011.

ULLAH, T.; et al. Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R from Aqueous Solution Using Sugarcane Bagasse as Biosorbent: Kinetic and Thermodynamic Studies. **Water**, v. 14, p. 3014, 2022.

UNGUREANU, E. L.; et al. Agricultural Byproducts Used as Low-Cost Adsorbents for Removal of Potentially Toxic Elements from Wastewater: A Comprehensive Review. **Sustainability**, v. 15, p. 5999, 2023.

VAIANO, V.; DE MARCO, I. Removal of Azo Dyes from Wastewater through Heterogeneous Photocatalysis and Supercritical Water Oxidation. **Separations**, v. 10, p. 230, 2023.

VERMA, D.; et al. Bagasse Fiber Composites - A Review. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, n. 6, p. 1079-1092, 2012.

VIEIRA, M. C. A.; LIMA, J. F.; BRAGA, N. M. **Setor Sucroalcooleiro Brasileiro: Evolução e Perspectivas**. Departamento de Agroindústria (DEAGRO) da área industrial do BNDES, 2007.

VILLAR, P. C. As águas subterrâneas e o direito à água em um contexto de crise. **Ambiente e Sociedade**, v. 19, n. 1, p. 83-102, 2016.

VISA, M.; BOGATU, C.; DUTA, A. Tungsten oxide – fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 244-256, 2015.

VISA, M.; PRICOP, F.; DUTA, A. Sustainable treatment of wastewaters resulted in the textile dyeing industry. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 13, p. 855–861, 2011.

VITEK, R.; MASINI, J. C. Nonlinear regression for treating adsorption isotherm data to characterize new sorbents: Advantages over linearization demonstrated with simulated and experimental data. **Heliyon**, v. 9, p. 15128, 2023.

XU, Y.; LANGFORD, C. H. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 133, p. 67-71, 2000.

YAN, L. P.; et al. Greener synthesis of nanostructured iron oxide for medical and sustainable agro-environmental benefits. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, p. 984218, 2022. DOI 10.3389/fchem.2022.984218.

YASEEN, M.; et al. Facile Synthesis of Fe₃O₄-SiO₂ Nanocomposites for Wastewater Treatment. **Macromolecular materials and Engineering**, v. 308, p. 2200695, 2023.

ZAINI, H.; et al. Adsorption and kinetics study of manganese (II) in waste water using vertical column method by sugar cane bagasse. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 334, 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/334/1/012025

ZAMIRI, R.; et al. Hydrothermal synthesis of goethite (α -FeOOH) nanorods in the presence of ethylenediamine: thiourea. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, p. 2333-2343, 2014.

ZHANG, W.; et al. Dehydration of goethite to hematite from molecular dynamics simulation. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 950, p. 20-26, 2010.

ZHOU, R.; et al. Nanoscale zero-valent-iron-loaded sugarcane bagasse composite as an efficient adsorbent for phosphate sorption from aqueous solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 451–460, 2023.

ZHU, X.; et al. Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: Na overlooked influence. **Carbon**, v. 99, p. 338-347, 2016.

CAPÍTULO 2: Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro a partir do aquecimento assistido por micro-ondas para emprego na adsorção e fotocatalise heterogênea de corantes

2.1 INTRODUÇÃO

A poluição da água é um problema global e estima-se que 14.000 pessoas morrem todos os dias. Neste contexto, o aumento da população, a urbanização e a industrialização resultaram nos níveis elevados de poluição da água devido ao lançamento de esgotos, emissões industriais, produtos químicos, resíduos domésticos, pesticidas e produtos farmacêuticos. Esses poluentes podem ser resíduos orgânicos, inorgânicos, biológicos ou radioativos, nos quais tornam a água imprópria para consumo (Gong *et al.*, 2022; Noor e Khan, 2023).

Neste contexto, grande quantidade de resíduos industriais é lançada em sistemas aquáticos sem tratamento, criando problemas de poluição que ameaçam seriamente o ambiente e a saúde humana. Os resíduos incluem compostos aromáticos, metais pesados, corantes e resíduos de poluentes tóxicos que não são removidos de forma eficiente pelas técnicas tradicionais de tratamento de águas residuais (Elshabrawy *et al.*, 2023). Logo, a eliminação destes compostos é uma etapa necessária para o tratamento de águas residuais (Ungureanu *et al.*, 2023).

Uma das principais classes de compostos orgânicos que representam um risco ambiental crescente são os corantes têxteis e outros corantes industriais (Ullah *et al.*, 2022). Anualmente, são produzidos cerca de 10 mil corantes sintéticos. Enormes quantidades de águas residuais desses corantes são descarregadas como efluentes aquosos coloridos em corpos d'água. Este tipo de efluente apresenta alta toxicidade, carcinogenicidade e resistência à degradação (Abd-Elhamid; Ali; Nayl, 2023). Deste modo, a exploração de novas técnicas para a remoção ou degradação desses corantes é de extrema urgência para superar vários problemas ambientais (Kumar *et al.*, 2022; Abd-Elhamid; Ali; Nayl, 2023).

Normalmente, os processos oxidativos avançados (POAs) e a adsorção são métodos altamente eficientes para o tratamento de águas residuais (Selvaraj *et al.*, 2022; Elshabrawy *et al.*, 2023). Nesta perspectiva, na separação fotocatalítica, um fotocatalisador acelera o processo, diminuindo a energia de ativação necessária e aumentando a taxa de reação sem participar da reação. Todavia, a separação baseada em adsorção é uma transferência de massa sólido-líquido baseada na migração do adsorvato (contaminante) para a superfície do adsorvente sólido e sua ligação sobre a superfície do adsorvente devido às interações químicas e físicas (Ungureanu *et al.*, 2023).

Nanopartículas de óxidos de ferro têm grande potencial para adsorver várias espécies de contaminantes, e podem efetivamente degradá-los por catálise tipo Fenton, fotocatálise, entre outros (Selvaraj *et al.*, 2022). Além disso, nanomateriais contendo ferro demonstram atividade considerável em processos de remoção de vários tipos de poluentes ambientais: metais e não metais (Cu, Pb, As, Cr, Hg, U, Ni, fosfatos, nitratos, etc.), corantes (vermelho Congo, azul de metileno, cristal de violeta, alaranjado de metila, etc.), antibióticos (tetraciclina, ibuprofeno, diclofenaco, etc.) e outros poluentes orgânicos (Kustov *et al.*, 2023).

Óxidos de ferro nanoestruturados, como magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) têm atraído considerável interesse em comparação com outras nanopartículas de óxidos metálicos, pois apresentam baixa toxicidade, alta capacidade de adsorção, elevada reatividade superficial, propriedades elétricas e magnéticas e eficiência catalítica. Isto se deve à biocompatibilidade, superparamagnetismo e tamanho ultrafino das partículas. Deste modo, os nanomateriais à base de ferro atuam como catalisadores, promovendo a redução de muitos corantes têxteis na presença de luz visível ou ultravioleta (Darabian *et al.*, 2022; Kumar *et al.*, 2023; Revathy *et al.*, 2023).

A remoção de poluentes por nanopartículas de óxidos de ferro é descrita por três mecanismos principais: (1) processos que utilizam nanopartículas como adsorventes ou transportadores de imobilização para aumentar a eficiência da remoção de poluentes (adsorção), (2) aqueles que utilizam nanopartículas como fotocatalisadores para converter ou quebrar poluentes em formas menos tóxicas/inertes (degradação fotocatalítica) e (3) a partir do ferro lixiviado do catalisador sólido, no qual aumenta a taxa de degradação da matéria orgânica ou pela produção de Fe(II) a partir da redução de Fe(III), e sua reação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na superfície do óxido de ferro (reação de Fenton heterogênea) (Thomas; Dionysiou; Pillai, 2021; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023).

A composição química, pureza, morfologia e tamanho das partículas de óxido de ferro são as principais causas de sua aplicação (Mitar *et al.*, 2022). Deste modo, para produzi-los com características particulares de forma, tamanho, distribuição, estabilidade química e propriedades superparamagnéticas, vários métodos de síntese têm sido abordados (Attia *et al.*, 2022).

Dentre os métodos de síntese de nanopartículas de óxidos de ferro, o aquecimento assistido por micro-ondas apresenta diversas vantagens devido ao: (1)

aquecimento direto — a radiação de micro-ondas interage diretamente com os componentes da mistura reacional e, portanto, apenas uma pequena quantidade de energia é necessária; (2) aquecimento volumétrico — o processo de aquecimento ocorre diretamente no interior da amostra, como se fosse de dentro; (3) aquecimento instantâneo — o aquecimento direto e volumétrico leva a uma rápida conversão da energia de micro-ondas em calor dentro da amostra, o que, por sua vez, causa um aumento quase instantâneo na temperatura; (4) aquecimento seletivo — o aquecimento direto permite que os materiais interajam mais fortemente com o campo de micro-ondas e (5) resfriamento rápido após a finalização do tratamento térmico, sendo este fator importante para evitar processos indesejáveis que possam ocorrer na massa reacional durante o resfriamento lento (Kustov *et al*, 2023).

Este capítulo traz o estudo das propriedades e características de nanopartículas de óxidos de ferro sintetizadas pelo aquecimento assistido por micro-ondas em diferentes temperaturas e em um curto tempo de reação, além do seu emprego como adsorventes e fotocatalisadores, visando a remoção dos corantes azul de metileno (MB), alaranjado de metila (MO) e cristal de violeta (CV) em meio aquoso.

2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.2.1 Materiais utilizados

O nitrato de ferro(III) nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (Synth) foi utilizado como sal precursor para obtenção dos óxidos de ferro, sendo empregado sem nenhum tratamento prévio. Os corantes azul de metileno, alaranjado de metila e cristal de violeta foram as moléculas modelo adotadas para realização dos testes fotocatalíticos, e as soluções desses corantes foram preparadas com água ultrapura (condutividade elétrica $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$).

2.2.2 Síntese dos óxidos de ferro

Os óxidos de ferro foram sintetizados a partir da decomposição térmica assistida por micro-ondas, utilizando como precursor o sal nitrato de ferro(III) nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (Figura 14). Foi escolhido esta rota de obtenção, visto que o uso do aquecimento em micro-ondas permite que óxidos de ferro sejam preparados em menor tempo de reação, reduzindo assim o custo energético, devido ao aquecimento instantâneo dos materiais de maneira seletiva e homogênea (Hu *et al.*, 2011; Marinho *et al.*, 2014).

Figura 14. Esquema experimental da síntese dos óxidos de ferro a partir da decomposição térmica assistida por micro-ondas, nas temperaturas de 200 a 500°C.

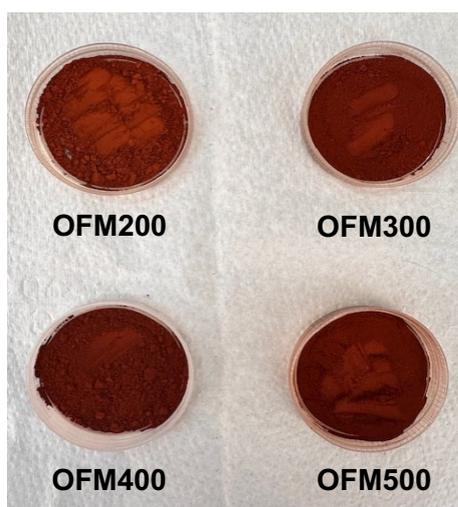


Fonte: Elaborado pelo autor.

Deste modo, cerca de 8,0 g do sal nitrato de ferro(III) nonahidratado foi transferido para cadinhos de porcelana, nos quais foram aquecidos na mufla por micro-ondas (Marca Provecto Analítica, modelo MFL 1000) a temperaturas na faixa de 200 a 500°C, por 10 minutos (Figura 14). Após a etapa de aquecimento, os cadinhos foram retirados da mufla e arrefecidos à temperatura ambiente em um

dessecador por aproximadamente 30 minutos. Por fim, os óxidos resultantes foram peneirados a 80 *mesh* e armazenados em frascos previamente limpos e descontaminados (Figura 15). A denominação das amostras foi realizada de acordo com a temperatura empregada no aquecimento, sejam elas: OFM200, OFM300, OFM400 e OFM500.

Figura 15. Amostras obtidas após tratamento térmico do sal nitrato de ferro(III) na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 a 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.3 Caracterização

2.2.3.1 Materiais precursores

O nitrato de ferro(III) nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ foi previamente caracterizado por Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de avaliar o comportamento térmico deste sal de ferro bem como suas características estruturais.

Análise Térmica (TG e DTA)

Os experimentos de TG e DTA foram realizados em equipamento TA-60 WS da Shimadzu. As condições das análises foram: rampa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}), faixa de aquecimento de 25 a 1000°C , cadinho de platina.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR foram feitos em um equipamento Perkim Elmer – Spectrum 100, com varredura espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Para tanto, o sal nitrato

de ferro(III) foi misturado com KBr (previamente aquecido a 120°C) em pó e então prensados para formação das pastilhas.

2.2.3.2 Óxidos de ferro

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras preparadas foram caracterizadas por FTIR por meio de formação de pastilhas com KBr, e analisados nas seguintes condições: equipamento Perkin Elmer – Spectrum 100, com varredura espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Difração de Raios X (DRX)

Os óxidos de ferro resultantes do tratamento térmico do nitrato de ferro(III) na mufla por micro-ondas foram caracterizados por DRX. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com variação angular de 10-80° (2 θ), radiação de cobre, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com uma corrente aplicada de 30 mA e tensão de aceleração de 40 kV. A velocidade de varredura empregada foi de 2° min^{-1} .

Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das amostras obtidas após tratamento térmico na mufla por micro-ondas foram obtidas por FRX em equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800, equipado com tubo de raios X com alvo de Rh (Ródio) (4,0 Kw). Para realização da análise, as amostras foram previamente secas e pastilhadas utilizando ácido bórico como aglutinante na relação 1:1 (m/m) ácido bórico/amostra.

Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD)

A caracterização espectral dos materiais sintetizados foi obtida mediante emprego da técnica ERD na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. As análises de ERD foram feitas em equipamento Shimadzu, modelo UV – 2600, utilizando sulfato de bário como material de referência.

Os valores da energia de *band gap* de cada um dos materiais sintetizados foram calculados a partir do método de Tauc, representado pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{(Equação 33)}$$

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos óxidos de ferro obtidos a partir do tratamento térmico do nitrato de ferro(III) foi analisada mediante o emprego da técnica de

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento marca Tescan, e modelo VEGA 3 LMU. Para tanto, as amostras foram colocadas em um suporte metálico (*stub*) coberta com fita de carbono, e então metalizadas em equipamento Quorum Technologies, modelo Q150 RES, onde foi feito o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au). Deste modo, as micrografias foram obtidas nas condições de tensão de aceleração de 10kV e detector de elétrons secundários.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para determinar a morfologia, composição e a distribuição do tamanho das partículas, foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2100F-200 kV de alta resolução. Para tanto, as amostras foram suspensas em acetona utilizando ultrassom e colocadas em uma grade de cobre revestida de carbono (400 *mesh*) seguido por secagem em condições ambientes.

Fisissorção de nitrogênio (método BET)

Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C foram obtidas em equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA 2200. Para tanto, as amostras foram degaseificadas, adotando o pré-tratamento descrito na Tabela 2. A área superficial específica foi calculada pelo modelo matemático de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume e raio dos poros foram calculados a partir das curvas de distribuição do tamanho de poros, usando a fórmula Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Tabela 2. Etapas do pré-tratamento das amostras calcinadas, para posterior análise de fisissorção de nitrogênio.

Amostra	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
OFM200	Aquecimento a 100°C por 15 min.	Aquecimento a 170°C por 15 min.	--
OFM300	Aquecimento a 100°C por 15 min.	Aquecimento a 200°C por 15 min.	Aquecimento a 270°C por 30 min.
OFM400	Aquecimento a 100°C por 15 min.	Aquecimento a 200°C por 15 min.	Aquecimento a 350°C por 30 min.
OFM500	Aquecimento a 100°C por 15 min.	Aquecimento a 200°C por 15 min.	Aquecimento a 350°C por 30 min.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ponto de carga zero

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes sintetizados, utilizou-se o “método dos 11 pontos”, proposto por Park e Regalbuto (1995). Os experimentos foram realizados adicionando-se em diferentes erlenmeyers 20 mg de cada amostra e, em seguida, adicionadas alíquotas de 20 mL de NaCl em concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O valor do pH inicial (pH_0) da solução foi ajustado entre 1,0 a 12,0 em pHmetro (MS Tecnopon), mediante adição de soluções de HCl ou NaOH a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, a mistura foi mantida em agitação a 100 rpm por 24 horas a $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$. Por fim, as amostras foram filtradas, e aferiu-se o valor do pH final (pH_f). O ponto de carga zero será o ponto onde a curva da diferença do $pH_f - pH_0$ versus pH_0 cruza a linha (pH inicial = pH final). Todos os testes foram feitos em duplicata.

Local de realização das técnicas de caracterização

Na Tabela 3 são mostrados os locais, ou seja, o laboratório e a Instituição onde cada uma das análises citadas nos itens posteriores foi realizada.

Tabela 3. Laboratórios e Instituições nos quais foram realizadas todas as caracterizações estudadas.

Técnica de Caracterização	Local de Análise
Análise Térmica (TG/DTA)	Laboratório GPMC – Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	Laboratório GPMC – Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Difração de raios X (DRX)	Laboratório GCP – Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Fluorescência de raios X (FRX)	Laboratório GCP – Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD)	Laboratório GPMC – Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Laboratório LCM - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA)
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	Laboratório LABNANO – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/MCTI)
Fisissorção (método BET)	Laboratório CATAM - Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Ponto de carga zero	Laboratório GPMC – Universidade do Estado da Bahia (UNEB)

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.4 Avaliação do Processo Fotocatalítico Heterogêneo

Os fotocatalisadores sintetizados foram testados na remoção de três corantes empregados como modelos de contaminantes, sejam eles: azul de metileno (*methylene blue* – MB), alaranjado de metila (*methyl orange* – MO) e cristal de violeta (*crystal violet* – CV); cujas concentrações iniciais das soluções (em mg L⁻¹) e comprimento de onda (λ) de máxima absorvância empregadas nos testes fotocatalíticos estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. Informações sobre os corantes empregados como modelos de contaminantes nos testes fotocatalíticos.

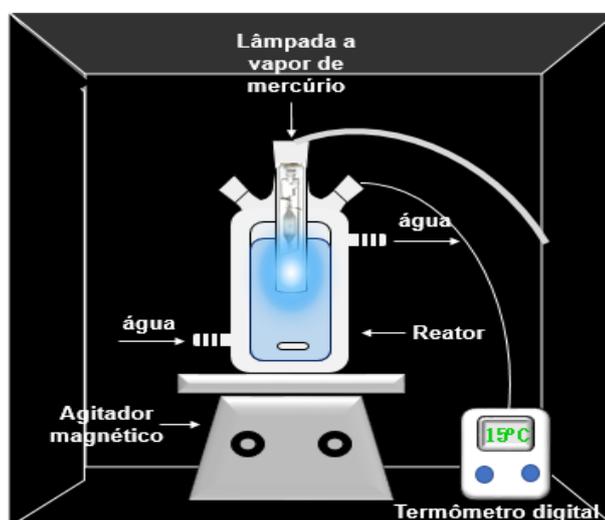
Corante	Código	Marca	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	λ máximo (nm)
Azul de metileno	MB	Synth	70	666
Alaranjado de metila	MO	Vetec	50	460
Cristal de violeta	CV	Synth	70	583

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2.4.1 Configuração do reator fotocatalítico

O reator fotocatalítico escolhido para realização dos testes foi fabricado artesanalmente (Figura 16), no qual simula um reator do tipo batelada, visto que o mesmo executa uma maior área superficial total do fotocatalisador por unidade de volume, sendo este o fator mais importante na configuração do reator utilizado no processo de fotocatalise heterogênea (Chong *et al.*, 2010).

Figura 16. Esquema ilustrativo do sistema utilizado nos testes de fotólise e fotocatalise heterogênea.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os testes de fotólise e fotocatalise foram realizados no fotoreator com volume total de 400 mL (Figura 16). O reator possui paredes de resfriamento, no qual é acoplado a um banho termostático (Quimis), que permite a circulação da água de maneira a controlar a temperatura dentro do reator em aproximadamente 30°C. Uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W) é inserida no centro do reator através de um bulbo protetor de vidro (radiação UV), sendo esta a fonte de luz do sistema para ocorrência das reações químicas. O meio reacional é protegido da radiação externa mediante uma caixa revestida externamente com papel alumínio, e internamente com um papel específico na cor preta. O reator foi colocado sobre um agitador magnético para garantir a homogeneidade do sistema. Também foi acoplado a este, um termômetro digital, com o objetivo de aferir e controlar a temperatura do sistema durante cada intervalo de tempo da reação.

2.2.4.2 Testes fotocatalíticos: experimentação

Inicialmente foi realizado o teste de fotólise, sem adição dos catalisadores, adicionando a solução dos corantes (MB, MO ou CV), nas concentrações estabelecidas (Tabela 4), ao reator fotocatalítico. Em seguida, a solução foi irradiada pela lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), sendo coletadas alíquotas das amostras em intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos. Logo após, foram realizados os testes fotocatalíticos nas mesmas condições da fotólise, sendo que a massa dos fotocatalisadores empregados foi de 200 mg. O sistema foi mantido sob agitação, no escuro, por um tempo de 30 minutos (previamente estudado a partir dos testes de adsorção, seguindo o procedimento descrito no item 2.2.5), para que fosse estabelecido o equilíbrio de adsorção/dessorção entre a solução contendo o corante e a superfície dos fotocatalisadores. Então, a lâmpada a vapor de mercúrio foi ligada e após a incidência de radiação no sistema recolheu-se alíquotas nos intervalos de tempo pré-determinados. Por fim, as mesmas foram centrifugadas (equipamento Quimis) por 5 minutos, e as concentrações remanescentes dos corantes foram analisadas por um espectrofotômetro UV-Vis (Kasuki) nos comprimentos de onda de máxima absorção para cada um dos corantes empregados (Tabela 4), após uma varredura espectral de 200 a 800 nm, em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV – 2600. A porcentagem de descoloração do corante em cada intervalo de tempo foi calculada através da equação:

$$\% \text{ Descoloração do corante} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad \text{(Equação 34)}$$

em que C_0 é a concentração inicial do corante empregado e C_t as concentrações remanescentes em qualquer tempo de reação (t); sendo as concentrações (C_0 e C_t) calculadas a partir de uma curva de calibração realizada para cada um dos corantes empregados (MB, MO e CV), que estão disponíveis no Apêndice A. Todos os testes foram reproduzidos três vezes, para avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

2.2.5 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram feitos no mesmo reator utilizado nos ensaios fotocatalíticos (Figura 16), porém no escuro, ou seja, sem a incidência da radiação ultravioleta. O objetivo de realizar estes ensaios foi avaliar se a remoção do contaminante (corante) ocorreu por conta do processo fotocatalítico ou, simplesmente, pela adsorção na superfície dos materiais, estabelecendo assim um estudo comparativo de ambos os processos de tratamento de efluentes contaminados com corantes. Inicialmente, foi adicionada a solução aquosa do corante em estudo (MB, MO ou CV) e 200 mg das amostras sintetizadas. Logo após, coletou-se alíquotas nos intervalos de tempo de 5 a 90 minutos. As mesmas foram centrifugadas por 5 minutos e o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria UV-Vis em determinado comprimento de onda (Tabela 4), para determinação das concentrações remanescentes do corante nos intervalos de tempo especificados.

2.2.6 Testes de lixiviação de ferro

Após a realização dos testes fotocatalíticos apenas com o corante azul de metileno, foi coletado cerca de 10 mL do sobrenadante das alíquotas como resultado da centrifugação, objetivando a quantificação da perda de ferro a partir dos materiais sintetizados para a solução (lixiviação), bem como a estabilidade dos mesmos. Deste modo foram coletadas, para cada teste com cada amostra, alíquotas nos seguintes intervalos de tempo: (a) após a adsorção de 30 minutos, (b) 30 minutos, (c) 60 minutos e (d) 90 minutos. Então, as soluções finais foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama, em equipamento Sens AA Dual, da GBC Scientific Equipment. Utilizou-se lâmpada de cátodo oco de ferro, uma corrente de 5 mA e comprimento de onda de 248,3 nm. Em relação aos dados da chama, esta foi de acetileno, sendo o fluxo do acetileno de 2 L min⁻¹ e o fluxo do ar de 10 L min⁻¹. Para obtenção da concentração de ferro na solução após o processo fotocatalítico, fez-se uma curva de calibração utilizando solução padrão de ferro de 1000 mg L⁻¹ (PerkinElmer). Vale ressaltar que todos os testes foram realizados em duplicata.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

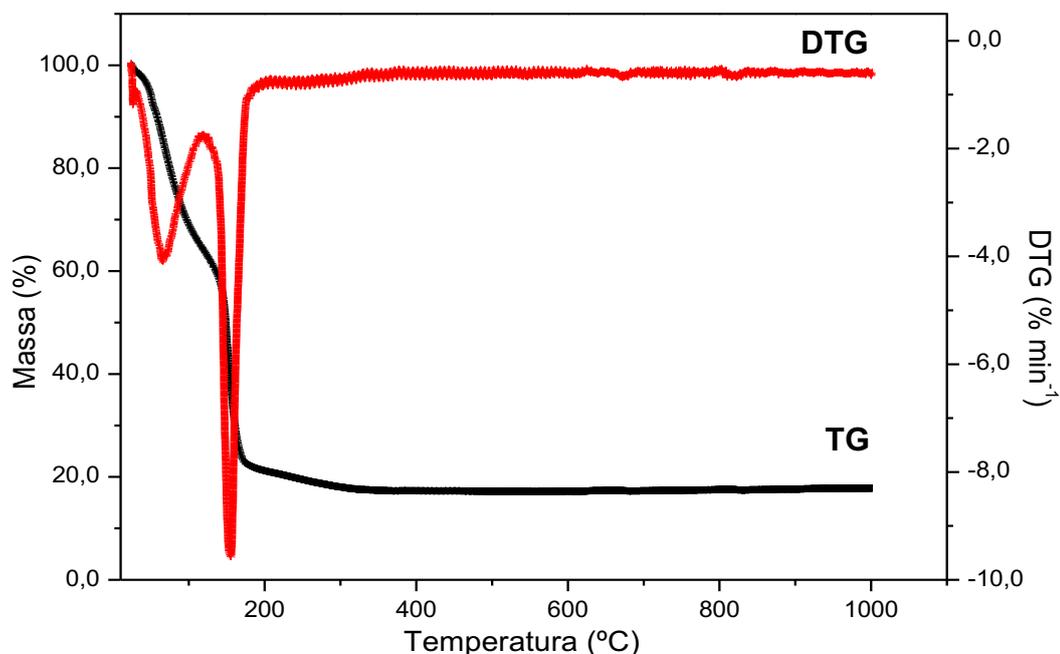
2.3.1 Caracterização do nitrato de ferro(III) comercial e dos óxidos de ferro

2.3.1.1 Análise térmica (TG e DTA)

Esta técnica foi empregada apenas para estudo do precursor dos óxidos de ferro, ou seja, o nitrato de ferro(III) nonahidratado (NF), com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica destes materiais frente ao aumento da temperatura.

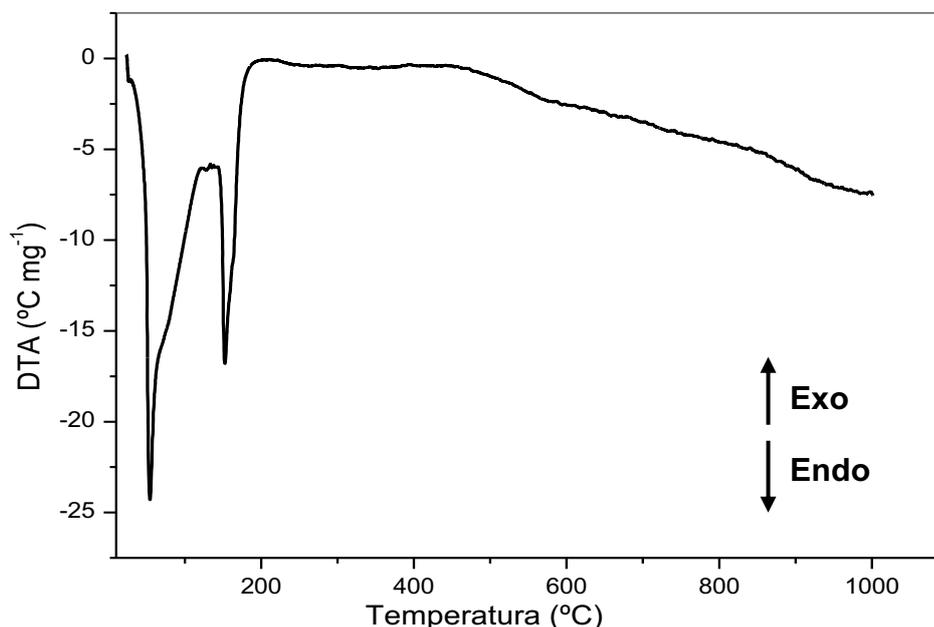
Deste modo, analisando as curvas de TG/DTG do NF comercial (Figura 17), observa-se que o nitrato de ferro(III) é decomposto, em atmosfera de ar sintético, a óxido de ferro em duas etapas (Habibi; Kiani, 2013). O primeiro evento, ocorre a uma faixa de temperatura de 25°C a 118°C, com perda de massa de 35,6%, relacionado a perda de moléculas de água absorvidas, ou seja, fracamente ligadas (hidratação) (Habibi; Kiani, 2013; Muller; Villalba; Anaissi, 2014; Silva *et al.*, 2018). Esta primeira etapa de decomposição envolve a absorção de energia, ou seja, corresponde a um evento endotérmico no intervalo de 25°C-128°C, observado na curva DTA (Figura 18).

Figura 17. Curvas TG/DTG do nitrato de ferro(III) nonahidratado – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.



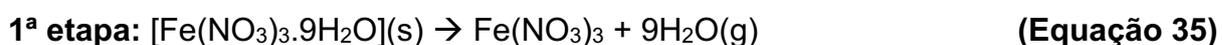
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18. Curva DTA do nitrato de ferro(III) nonahidratado – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

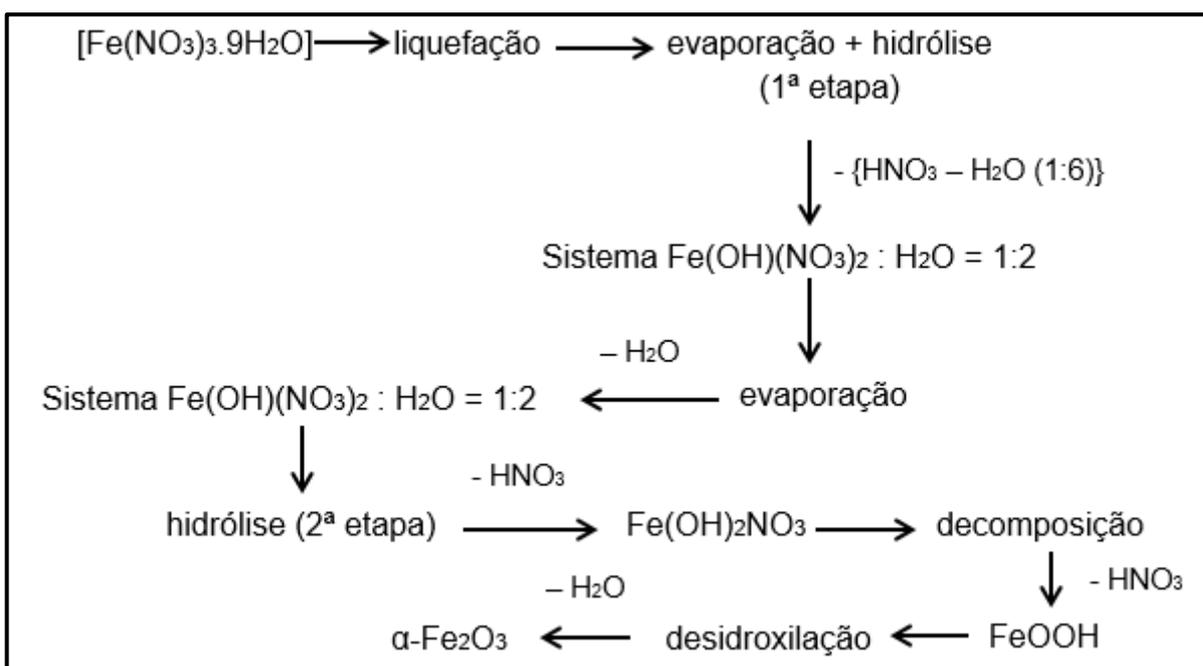
A segunda etapa de decomposição, entre 118°C e 224°C, com perda de massa de 44%, refere-se a perda de moléculas de água fortemente ligadas (desidroxilação), que corresponde a formação de óxido de ferro (Fe_2O_3) (Gadalla; Yu, 1990; Wieczorek-Ciurowa; Kozak, 1999; Habibi; Kiani, 2013; Muller; Villalba; Anaissi, 2014; Melnikov *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2018). Esta etapa de perda de massa é acompanhada de um evento endotérmico entre 128 e 204°C. Adicionalmente, as principais etapas envolvidas na decomposição térmica do nitrato de ferro(III) são (Muller; Villalba; Anaissi, 2014):



De acordo com o trabalho de Wieczorek-Ciurowa e Kozak (1999), as perdas de massa foram na faixa de 39% e 42% para as duas etapas de decomposição do nitrato de ferro(III) nonahidratado, respectivamente; valores estes bem próximos aos resultados encontrados, indicando a presença de água higroscópica na amostra, ausência de hidratos intermediários e sal não hidratado, e formação de Fe_2O_3 como produto final.

Neste contexto, é possível prever um mecanismo de decomposição térmica no nitrato de ferro(III) (Figura 19), em atmosfera de ar, que se inicia com a fusão deste sal em sua própria água de cristalização, seguida por evaporação/ebulição e precipitação simultânea de $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ como resultado do primeiro evento de hidrólise. Por fim, o produto final, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), é formada lentamente como resultado da desidroxilação térmica de FeOOH (Wieczorek-Ciurowa; Kozak, 1999).

Figura 19. Mecanismo de decomposição térmica do nitrato de ferro(III) nonahidratado.



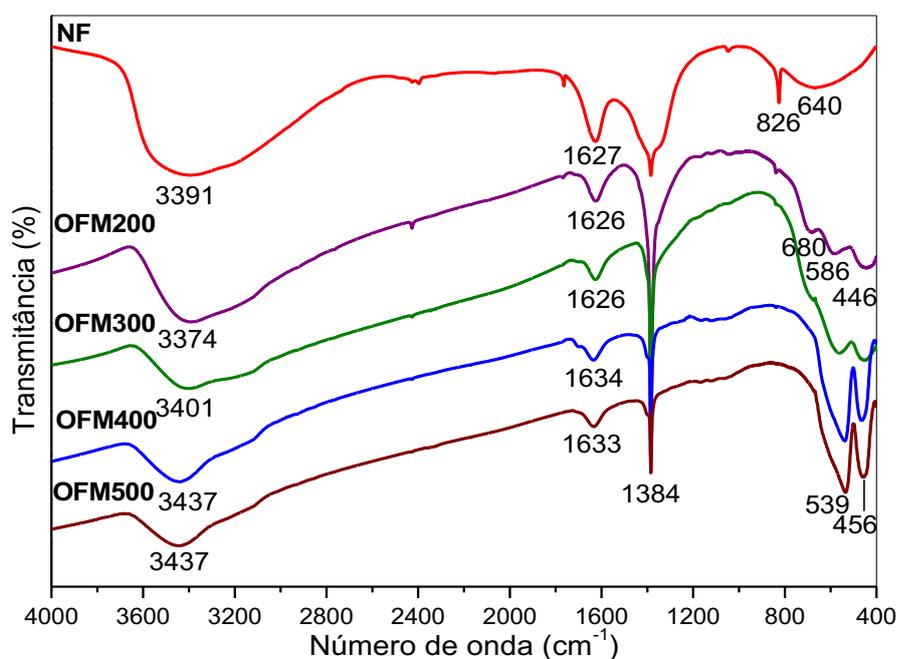
Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de Wieczorek-Ciurowa e Kozak (1999).

2.3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Diante dos resultados de FTIR (Figura 20), tem-se que uma banda ampla em 3391, 3374, 3401 e 3437 cm^{-1} observada no espectro do nitrato de ferro comercial (NF) e tratado termicamente nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500°C, respectivamente; é atribuído a vibração de alongamento de grupos hidroxila (OH) e moléculas de água. Adicionalmente, as bandas em aproximadamente 1626 e 1634 cm^{-1} para todos os materiais podem ser associados a vibrações de flexão de moléculas de água e/ou de grupos OH. Já a banda forte em 1384 cm^{-1} é característica da espécie nitrato (NO_3^-), sugerindo que mesmo após o tratamento térmico do nitrato de ferro(III) entre 200 a 500°C ainda houve a presença de nitrato residual. No entanto, observa-se que com o aumento da temperatura, esta banda foi se tornando cada vez mais fraca. Quanto ao NF comercial, as duas bandas observadas em 826 e 640 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação de grupos Fe–OH. Analisando o espectro de

infravermelho do OFM200, tem-se que as duas bandas fracas em 586 e 446 cm^{-1} são típicas de óxido de ferro amorfo, enquanto a banda em torno de 680 cm^{-1} é devido a vibrações de rede. As bandas em 539 e 456 cm^{-1} para o NF tratado nas temperaturas de 300 a 500°C são características da fase de óxido de ferro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), associado ao modo de vibração de alongamento e flexão de Fe—O, respectivamente. (Park, *et al.*, 2001; Oliveira; Rangel, 2003; Jing, 2006; Ristić *et al.*, 2007; Namduri; Nasrazadani, 2008; Pedrosa *et al.*, 2015; Oulego *et al.*, 2016; Chakravarty *et al.*, 2018; Karimi *et al.*, 2019; Stodt *et al.*, 2019; Baabu *et al.*, 2023).

Figura 20. Espectros de infravermelho do nitrato de ferro(III) (NF) comercial e tratado termicamente entre 200 e 500°C.

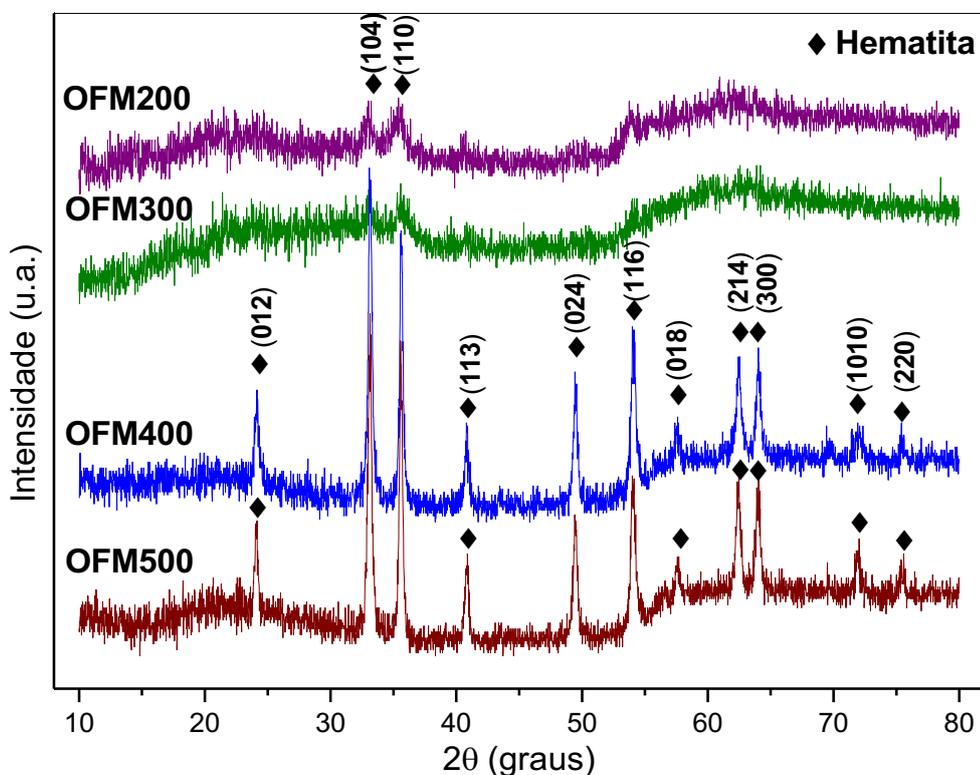


Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.1.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 21 apresenta os difratogramas das amostras OFM200 e OFM300, no qual observa-se dois picos amplos e de baixa intensidade centrados em $2\theta = 33^\circ$ e 35° , associados, respectivamente, aos planos cristalográficos (104) e (110) da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS nº 33-0664). No entanto, observando-se os perfis de DRX é possível inferir que as amostras são compostas de um material amorfo aos raios X, visto que os picos não são vistos de forma clara e aparente.

Figura 21. Difratogramas de raios X do nitrato de ferro(III) tratado termicamente nas temperaturas de 200 a 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Adicionalmente, ao analisar o comportamento térmico do sal precursor – nitrato de ferro(III) nonahidratado – pode haver a formação de óxido de ferro amorfo (Fe_2O_3) como produto intermediário para posterior formação de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ayyub *et al.*, 1988; Pedrosa *et al.*, 2015; Oulego *et al.*, 2016). Outra hipótese, pode ser a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ anidro como produto intermediário de decomposição catalisando a partir da fase amorfa de óxido de ferro hidratado, com posterior formação de hematita (Gadalla; Yu, 1990; Wiekzorek-Ciurowa; Kozak, 1999). Isto porque óxidos de metais amorfos podem ser obtidos por decomposição térmica de compostos metálicos facilmente decompostos, como é o exemplo do sal nitrato de ferro(III) (Liao *et al.*, 2001). Além disso, Wang, Howe e Gu (2008) afirmam que a transformação de fase direta de óxidos de ferro(III) amorfos em cristais de hematita ocorre através de um processo de nucleação rápida. Vale ressaltar que os resultados obtidos estão em concordância com Palade *et al.* (2017) no qual também obtiveram hematita amorfa

após aquecimento no micro-ondas, utilizando como precursor o nitrato de ferro(III), porém adotando outra rota de síntese.

Entretanto, para confirmar com exatidão qual composto de ferro pode ter sido formado a partir da decomposição térmica do sal nitrato de ferro(III) nonahidratado ocasionado pelo aquecimento em micro-ondas, é preciso utilizar técnicas de caracterização mais específicas tais como a Espectroscopia Mössbauer e/ou medidas magnéticas, visto que é possível obter informações sobre a pureza química, estrutura e estabilidade térmica de materiais amorfos. Isto porque o DRX é simplesmente um método utilizado para verificar a natureza amorfa das amostras (Machala; Zboril; Gedanken, 2007).

Em adição, quando o nitrato de ferro(III) nonahidratado foi aquecido em temperaturas acima de 300°C, os picos de hematita se tornaram mais intensos e estreitos, sugerindo o aumento da cristalinidade, e o Fe₂O₃ amorfo foi completamente convertido na fase α -Fe₂O₃ (Lago *et al.*, 2019). Neste contexto, para o OFM400 e OFM500, os picos observados em $2\theta = 24,1^\circ$ (plano 012); $33,1^\circ$ (plano 104); $35,6^\circ$ (plano 110); $40,9^\circ$ (plano 113); $49,3^\circ$ (plano 024); $54,1^\circ$ (plano 116); $57,6^\circ$ (plano 018); $62,5^\circ$ (plano 214); $64,0^\circ$ (plano 300); $72,0^\circ$ (plano 1010) e $75,8^\circ$ (plano 220) são característicos da fase α -Fe₂O₃ pura romboédrica (JCPDS nº 33-0664) (Oulego *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2018).

Diante dos resultados obtidos, pode-se inferir que a conversão de Fe₂O₃ amorfo na forma cristalina ocorre quando a amostra é aquecida por micro-ondas em temperatura igual ou superior a 400°C, no qual α -Fe₂O₃ é formada (Liao *et al.*, 2001). Comparando este resultado com a literatura, tem-se que de acordo com o trabalho de Liao *et al.* (2001), partindo do precursor cloreto de ferro(III) hexahidratado misturado com ureia no qual reagiu por um sistema de refluxo de micro-ondas por 10 minutos, obteve-se em temperaturas abaixo de 400°C, Fe₂O₃ amorfo, ao passo que acima desta faixa de temperatura a fase de hematita (α -Fe₂O₃) foi formada. Já no trabalho de Palade *et al.* (2017) uma mistura de nitrato de ferro(III) nonahidratado com ureia foi sonicada em um banho de ultrassom e, em seguida, a solução foi irradiada por micro-ondas por 5 minutos obtendo óxido de ferro amorfo, e a hematita após o tratamento térmico na temperatura de 400°C.

Deste modo, pode-se concluir que as amostras tratadas em temperaturas progressivamente mais altas apresentam picos de difração mais estreitos, apontando

para uma melhoria na ordem cristalina e um crescimento do tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura do tratamento térmico (Darabian *et al.*, 2022).

2.3.1.4 Fluorescência de raios X (FRX)

Analisando a Tabela 5, observa-se que a composição química de todas as amostras sintetizadas é majoritariamente óxido de ferro(III) (Fe_2O_3), corroborando com os resultados de DRX que mostraram Fe_2O_3 amorfo nas amostras obtidas a 200 e 300°C e em temperaturas maiores (400 e 500°C), a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de estrutura romboédrica é formada. Estes resultados estão de acordo com Ayyub *et al.* (1988), no qual afirmam que durante o aquecimento do sal de ferro precursor, a transição de fase de Fe_2O_3 amorfo para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ocorre a uma faixa de temperatura entre 300 e 400°C.

Tabela 5. Composição química determinada experimentalmente por Fluorescência de raios X das amostras obtidas após tratamento térmico na mufla por micro-ondas.

Óxido	Amostras			
	OFM200	OFM300	OFM400	OFM500
Fe_2O_3	99,48%	99,72%	99,77%	99,32%
Al_2O_3	0,25%	0,15%	0,13%	0,14%
SiO_2	0,22%	0,13%	0,10%	0,14%
Cr_2O_3	0,03%	--	--	0,03%
CaO	0,02%	--	--	0,02%
In_2O_3	--	--	--	0,22%
SO_3	--	--	--	0,08%
NbO	--	--	--	0,05%

Fonte: Elaborado pelo autor.

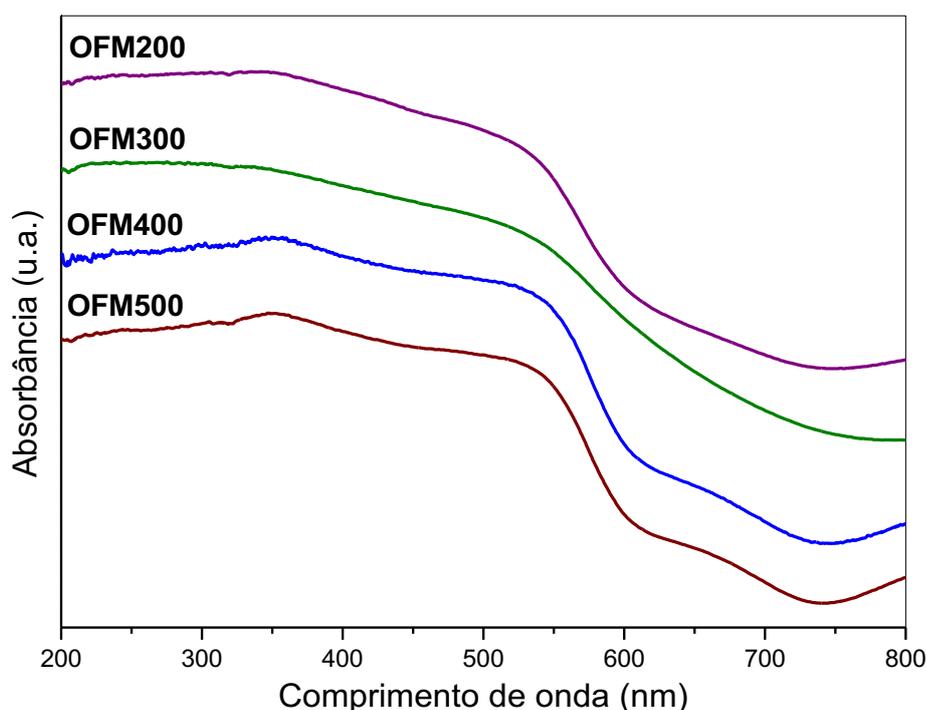
2.3.1.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD)

A absorvidade ótica é uma propriedade físico-química muito importante para o estudo dos fotocatalisadores, visto que define a quantidade máxima de fótons que pode ser absorvida por um determinado material (Alsalka *et al.*, 2019). Adicionalmente, as propriedades de absorção óptica podem revelar a faixa do espectro onde a luz está sendo absorvida para excitar os elétrons no fotocatalisador (Cao *et al.*, 2015).

A Espectroscopia Ultravioleta/Visível foi empregada para estudar a absorção ótica das hematitas sintetizadas (amorfa e cristalina) na faixa de temperatura entre 200 e 500°C. Em adição, a absorção óptica de nanopartículas de hematita é baseada em transições eletrônicas que são, portanto, decisivas para a aplicação das partículas nas reações fotocatalíticas (Schwaminger *et al.*, 2017).

Os espectros de absorção na faixa UV-Vis das hematitas (amorfais e cristalinas) sintetizadas em diferentes temperaturas de tratamento térmico do precursor nitrato de ferro(III) (Figura 22) mostram que todas as curvas exibem uma fotoabsorção nas regiões espectrais ultravioleta (200-400 nm) e visível (400-800 nm) (Cao *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2016; Lassoued *et al.*, 2017).

Figura 22. Espectro de absorção ótica das amostras sintetizadas entre 200 e 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a literatura, as bandas de absorção exibidas pelos óxidos de ferro no ultravioleta até comprimentos de onda próximos ao infravermelho originam-se de transições eletrônicas dentro da camada $3d^5$ do íon Fe^{3+} . Essas transições são as seguintes: 1) transições de campo do ligante Fe^{3+} ; 2) transições devido a cátions Fe^{3+} acoplados magneticamente em locais adjacentes e 3) transferência de carga ligante-metal (Torrent; Barron, 2002; Schwaminger *et al.*, 2017; Germscheidt *et al.*,

2023). Além disso, para a hematita, a absorção em comprimento de onda inferior a 700 nm é uma consequência das transições eletrônicas a partir da banda de valência O 2p para a banda de condução Fe 3d; uma vez que, na hematita, o topo da banda de valência é na maior parte orbitais ligantes de caráter O 2p, e os níveis inferiores da banda de condução são estados antiligante de oxigênio 2p hibridizados com orbitais Fe 3d (Kant; Kumar; Dutta, 2016; Aslam *et al.*, 2018; Alsalka *et al.*, 2019).

Deste modo, analisando os espectros de absorção das hematitas sintetizadas entre 200°C e 500°C (Figura 22), e corroborando com os resultados encontrados na literatura, é possível fazer uma investigação dos espectros de absorção das amostras obtidas. Neste contexto, para os materiais sintetizados nas temperaturas de 200°C e 300°C, OFM200 e OFM300, tem-se ampla absorção na faixa de comprimento de onda de 300-688 nm com máximo de absorção em 539 nm (Bhaumik; Samanta; Mal, 2005). Para as amostras OFM400 e OFM500 observa-se regiões de absorção em torno de 350 nm, 539 nm e 663 nm devido a diferentes transições (Schwaminger *et al.*, 2017). A absorção em torno de 535 nm é responsável pela típica coloração vermelha da hematita (α -Fe₂O₃), visto que cada óxido de ferro individual exibe uma cor na qual é principalmente uma função das transições eletrônicas permitidas por sua estrutura (Torrent; Bárron, 2002; Schwaminger *et al.*, 2017; Bhavani *et al.*, 2017). Logo, diante dos resultados obtidos é possível concluir que todas as amostras podem ser empregadas como fotocatalisadores sobre luz visível.

Para materiais semicondutores, tais como os óxidos de ferro, a separação energética entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), o *band gap*, pode ser determinado por meio da espectroscopia UV-Visível (Kant; Kumar; Dutta, 2016; Alsalka *et al.*, 2019). Logo, o método de Tauc foi empregado para calcular a energia de *band gap* (E_g) óptico das hematitas sintetizadas, e sua equação é representada da seguinte forma:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$$

em que: α é o coeficiente de absorção; h é a constante de Plank; ν é a frequência da radiação incidente; A é uma constante relacionada com as massas efetivas dos transportadores de carga, E_g é a energia de *band gap* e o expoente n é uma constante que depende da natureza da transição óptica, sendo n igual a $\frac{1}{2}$ ou 2, para uma transição de *band gap* direta ou indireta, respectivamente. Uma vez que a hematita é um semicondutor de *band gap* direto, $n = 1/2$ (Suresh *et al.*, 2012; Raja *et al.*, 2015;

Show; Mukherjee; Mondal, 2016; Baccaro; Gutz, 2018; Mansour *et al.*, 2018; Kumar; Gupta; Singh, 2020). Logo:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

ou

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Em adição, a partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$, situado no eixo y, *versus* a energia do fóton incidente ($h\nu$), no eixo x, ao desenhar a linha tangente na curva em que $\alpha=0$, no ponto em que toca o eixo das abcissas é a energia de *band gap* ótico do material (Kant; Kumar; Dutta, 2016; Lassoued *et al.*, 2017).

Quanto aos valores da energia de *band gap* (E_g), a amostra OFM300 apresentou menor valor de $E_g = 1,87$ eV (Tabela 6) se comparado às amostras OFM200, OFM400 e OFM500, que apresentaram energia de 2,01 eV, sendo este valor bem próximo ao encontrado na literatura para fase de óxido de ferro hematita (α -Fe₂O₃) na faixa de 2,0-2,7 eV (Suresh *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013; Cao *et al.*, 2015; Kant; Kumar; Dutta, 2016; Li *et al.*, 2016; Mansour *et al.*, 2018; Baabu *et al.*, 2023).

Tabela 6. Valores estimados da energia de *band gap* – E_g (eV) das amostras de nitrato de ferro tratado termicamente nas temperaturas de 200 a 500°C.

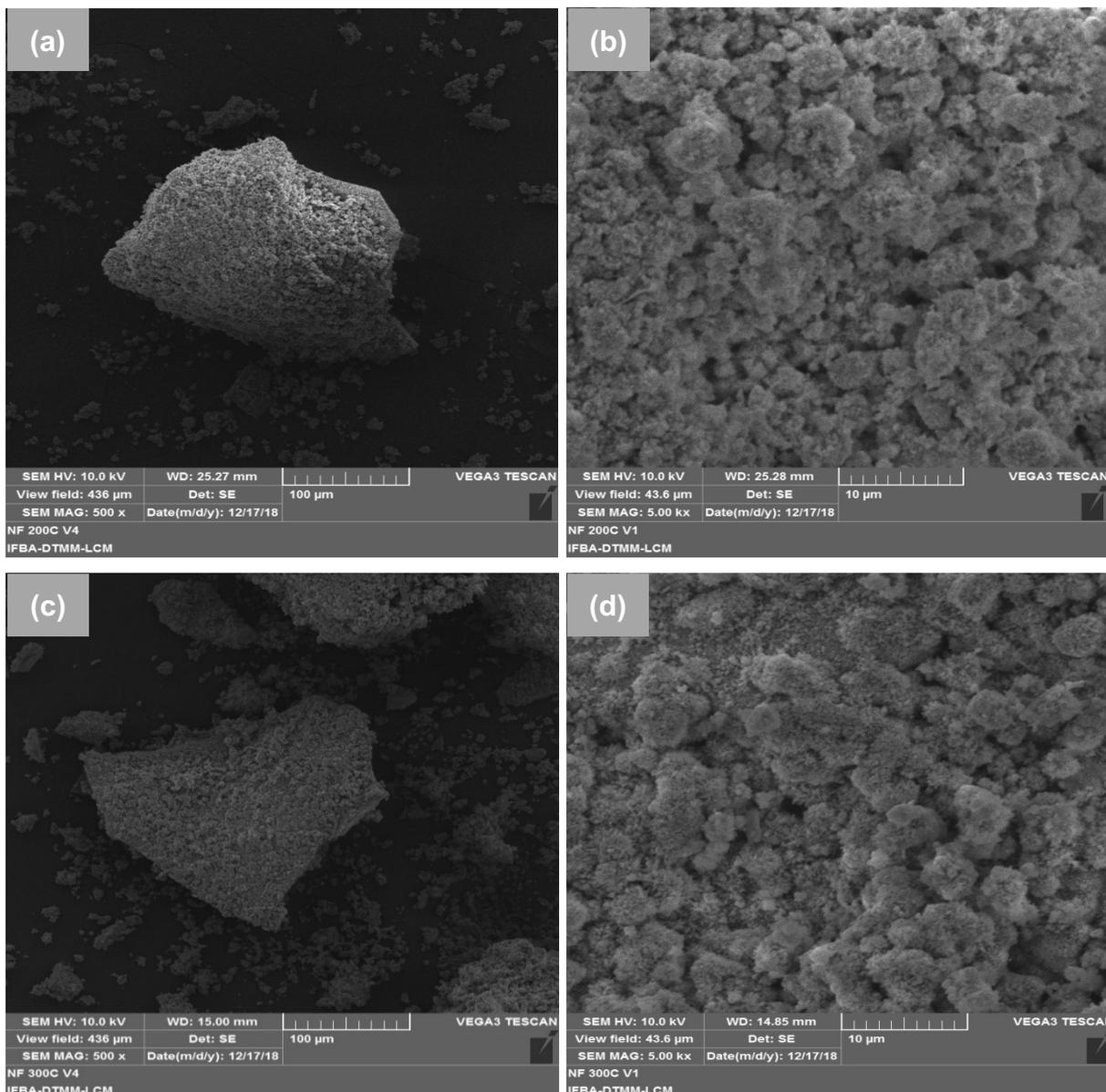
Amostras	Energia de <i>band gap</i> – E_g (eV)
OFM200	2,01
OFM300	1,87
OFM400	2,01
OFM500	2,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Diante das micrografias apresentadas na Figura 23, tem-se que a hematita amorfa formada pela decomposição térmica do nitrato de ferro(III) na mufla por microondas em temperaturas de 200 e 300°C (OFM200 e OFM300), corresponde a um aglomerado de pequenas partículas. Em adição, observa-se que a maioria das partículas são agregadas em uma forma porosa e esponjosa (Liao *et al.*, 2001; Muruganandham *et al.*, 2010; Lassoued *et al.*, 2017).

Figura 23. Imagens de MEV do OFM200 em magnificações: **(a)** 500x, **(b)** 5000x; imagens de MEV do OFM300 em magnificações: **(c)** 500x, **(b)** 5000x.

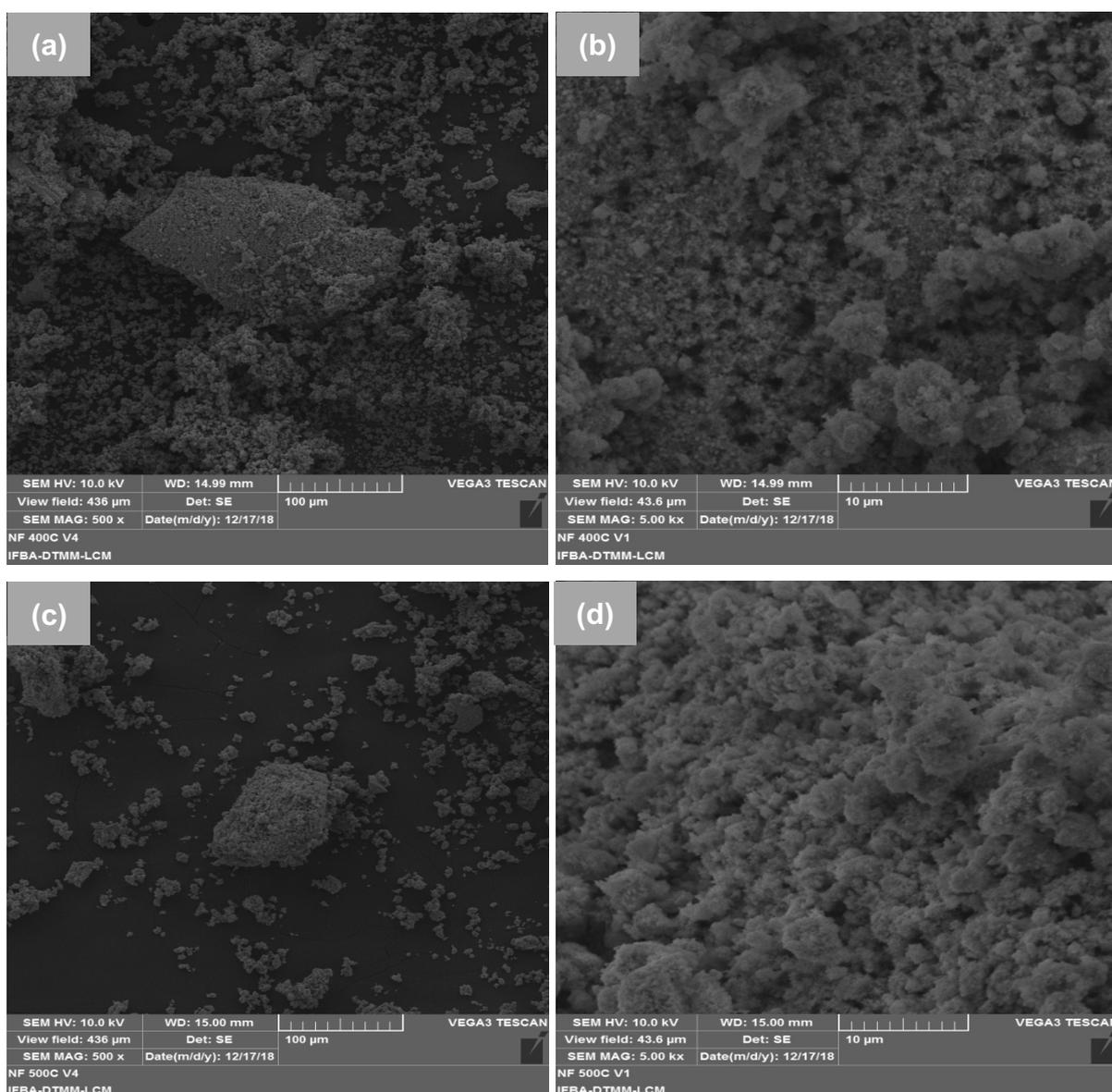


Estes resultados estão de acordo com a literatura para a morfologia das amostras obtidas após aquecimento irradiado por micro-ondas (Liao *et al.*, 2001; Palade *et al.*, 2017). Vale ressaltar que a formação de aglomerados de formas irregulares da hematita amorfa ocorre no primeiro estágio de hidrólise do precursor de óxido de ferro, sendo que a tendência de aglomeração de nanopartículas de óxidos de ferro, tais como de hematita é provocada por forças eletrostáticas fracas de van der Waals juntamente com interações magnéticas intrínsecas (Wang; Howe; Gu, 2008; Oulego *et al.*, 2016; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023).

As imagens de MEV do OFM400 e OFM500, em diferentes magnificações (500x e 5000x) estão ilustradas na Figura 24. Diante disto, as amostras, formadas por hematita cristalina ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), apresentam morfologia semelhante ao observada para os óxidos OFM200 e OFM300. De acordo com as micrografias apresentadas é possível observar a formação de aglomerados das partículas de hematita, de forma que as partículas maiores parecem ser os agregados de partículas menores (Aslam *et al.*, 2018). Os resultados obtidos estão em concordância com a literatura, na qual afirmam que a hematita pode apresentar morfologia composta de agregados de partículas de estrutura mais esponjosa (Farahmandjou; Soflaee, 2015; Oulego *et al.*, 2016; Abdulah *et al.*, 2023).

Figura 24. Imagens de MEV do OFM400 em magnificações:

(a) 500x, (b) 5000x; imagens de MEV do OFM500 em magnificações: (c) 500x, (b) 5000x.



2.3.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para compreender melhor a morfologia e a distribuição do tamanho de partículas, utilizou-se a técnica Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Diante das imagens e dos gráficos apresentados para as amostras sintetizadas (Figuras 25 e 26), observa-se que todas apresentam morfologia bastante heterogênea, sendo praticamente impossível caracterizar uma forma definida. No entanto, todos os materiais obtidos como resultado da decomposição térmica assistida por micro-ondas, formaram nanopartículas de óxidos de ferro, uma vez que o diâmetro médio das partículas se situava abaixo de 100 nm (Yan *et al.*, 2022; Revathy *et al.*, 2023).

Figura 25. Imagens de MET das amostras: (a) OFM200, (b) OFM300, (c) OFM400 e (d) OFM500.

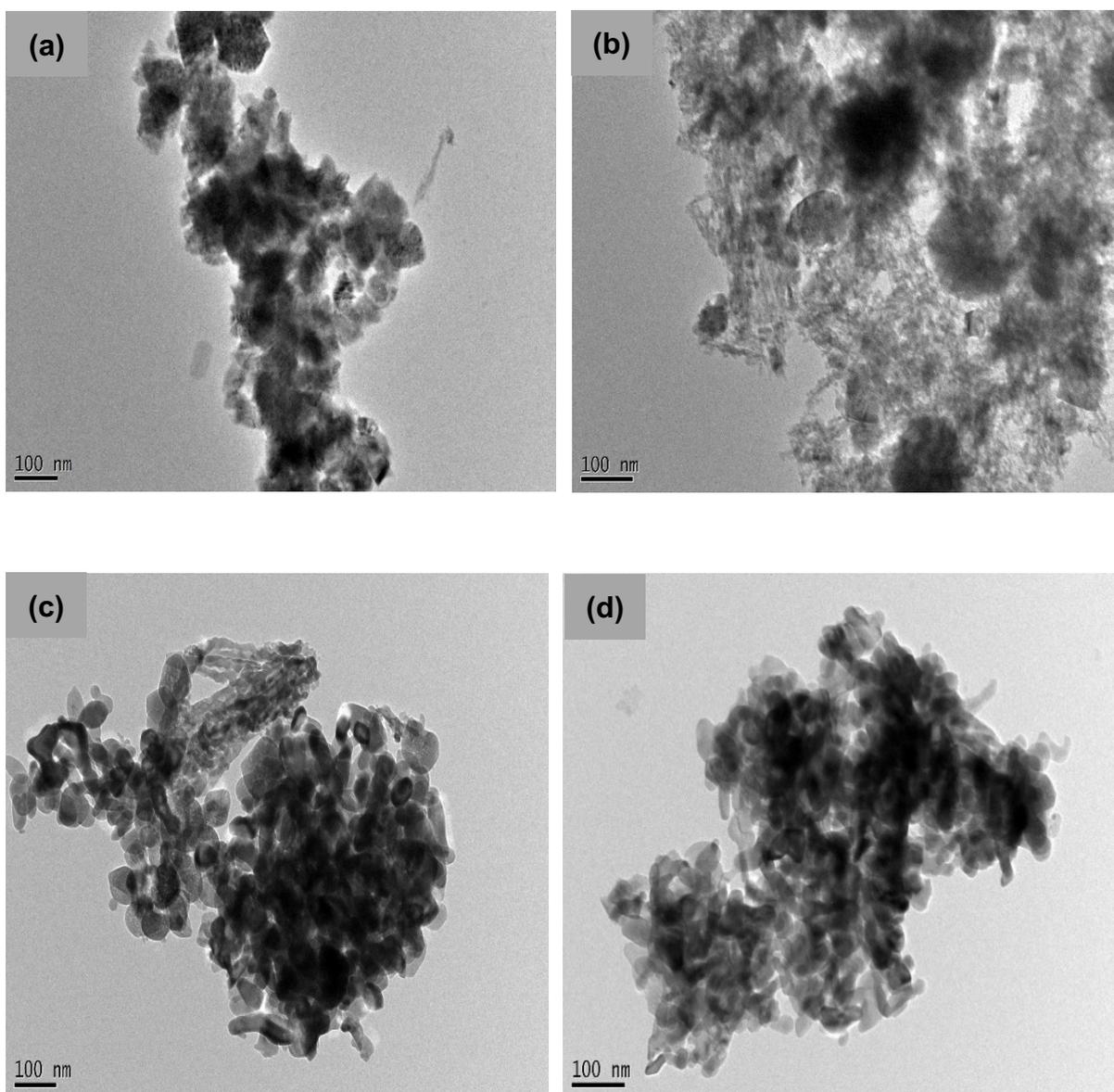
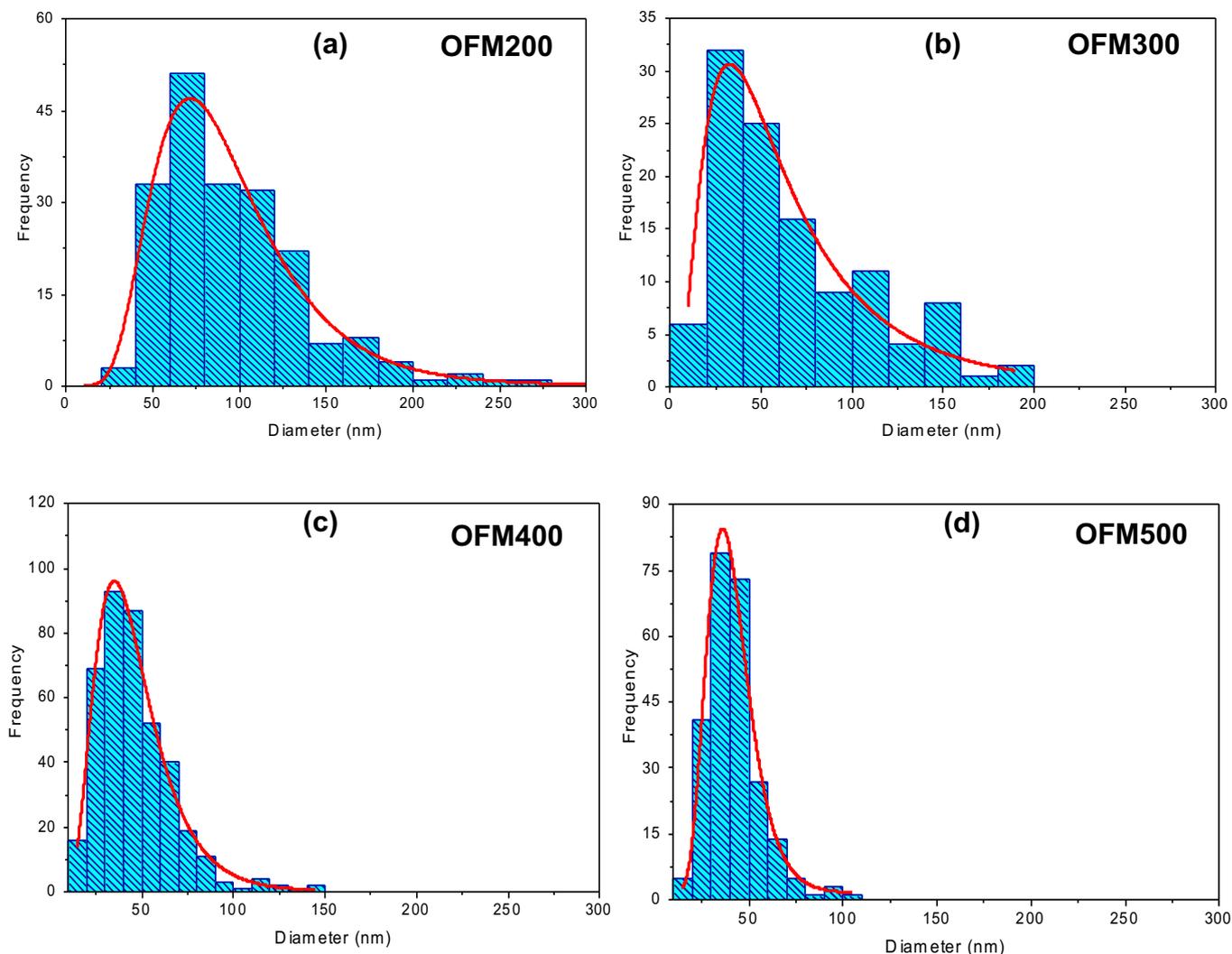


Figura 26. Histograma das amostras sintetizadas.



Além da heterogeneidade na morfologia, as amostras OFM200 e OFM300, compostas por Fe_2O_3 amorfo, apresentam ampla faixa de distribuição de tamanho das partículas, que podem estar associadas a formação de aglomeração pelas partículas sintetizadas (Abdulkadir *et al.*, 2018; Gareev *et al.*, 2023). Ainda sobre as imagens de MET das amostras, a falta de uma estrutura cristalina adequada, implica na formação de material amorfo (Pervez *et al.*, 2014). Em adição, a OFM200 apresentou tamanho de partículas na faixa de 50 – 150 nm, sendo o diâmetro médio de 79 nm. Já a OFM300 possui uma variação na distribuição do tamanho de 25-150 nm, e o diâmetro médio é de 42 nm. Os resultados obtidos estão bem próximos aos da literatura para Fe_2O_3 amorfo, nos quais variam em diâmetro de 80-200 nm (Srivastava *et al.*, 2002; Machala; Zboril; Gedanken, 2007; Wang; Howe; Gu, 2008; Karimi *et al.*, 2019).

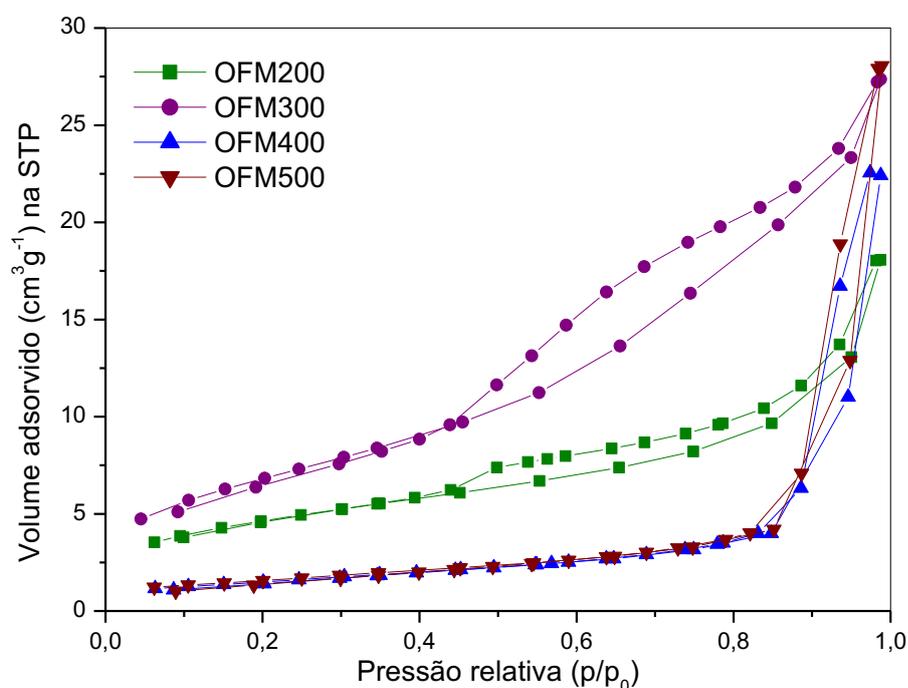
As amostras caracterizadas por hematita cristalina de estrutura romboédrica, ou seja, OFM400 e OFM500 apresentaram faixa de tamanho das partículas de 25 –

75 nm, sendo o diâmetro médio de 38 nm para ambas as amostras, bem próximo dos resultados encontrados na literatura (Farahmandjou; Soflaee, 2015; Mansour *et al.*, 2018; Abdulkadir *et al.*, 2018; Fouad *et al.*, 2019). Comparando os resultados com os das amostras discutidas no parágrafo anterior (OFM200 e OFM300), observa-se que a hematita formada nas temperaturas de 400 e 500°C são nanopartículas de tamanho menor, se comparada as amostras de Fe₂O₃ amorfo. É possível inferir também que as amostras OFM400 e OFM500 possuem morfologia esférica irregular bastante heterogênea.

2.3.1.8 Fisissorção de nitrogênio (método BET)

A área superficial específica e distribuição do tamanho de poros das amostras foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C). A área superficial específica foi calculada pelo método BET e a distribuição do tamanho de poros pelo modelo BJH. As isotermas de adsorção/dessorção das amostras sintetizadas na mufla por micro-ondas entre 200 e 500°C estão dispostas na Figura 27.

Figura 27. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras sintetizadas após tratamento térmico na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200-500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O perfil das isotermas obtidas são semelhantes para as amostras OFM200 e OFM300, ambas amorfas aos raios X. De acordo com a literatura, a forma da isoterma é uma função do tipo de porosidade do sólido (Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001). Deste modo, para os materiais sintetizados nas temperaturas de 200 e 300°C as isotermas são do tipo IV, quando o sólido apresenta mesoporos (2-50 nm), em que ocorre o fenômeno de condensação capilar. Vale ressaltar que a curva apresenta uma histerese tipo H3 (de acordo com a classificação da IUPAC), que está associado a agregados não rígidos das partículas em forma de placas (Figueiredo, 1987; Thommes *et al.*, 2015). Já para as amostras OFM400 e OFM500, ambas compostas por hematita cristalina (α -Fe₂O₃), as isotermas obtidas são do tipo III, correspondendo a adsorção em multicamadas sobrepostas, ocorrendo principalmente em sólidos não porosos ou macroporosos (Figueiredo, 1987; Thommes *et al.*, 2015).

Comparando os resultados de área superficial específica, volume de poros e raio do poro (Tabela 7) é possível fazer interpretações em relação às propriedades texturais dos materiais sintetizados. Neste contexto, as amostras tratadas termicamente a 200 e 300°C na mufla por micro-ondas (OFM200 e OFM300) apresentaram área superficial BET mais elevada, um volume de poros pequeno e menor raio do poro, sugerindo que há uma grande proporção de poros pequenos nas amostras. De acordo com a literatura, pequenos poros são responsáveis por altos valores de área superficial específica e, o diâmetro médio de poro é inversamente proporcional a área superficial específica, corroborando com os valores encontrados para essas propriedades texturais (Porte; Leão; Porte, 2011).

Tabela 7. Área superficial BET, volume e diâmetro de poros das amostras sintetizadas.

Amostras	Área Superficial BET (m² g⁻¹)	Volume de poros (cm³ g⁻¹)	Raio do poro (nm)
OFM200	72	0,10	2
OFM300	126	0,18	3
OFM400	23	0,14	13
OFM500	22	0,16	13

Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, para as amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 400 e 500°C (OFM400 e OFM500), resultados diferentes foram obtidos (Tabela 7). Para estes materiais, a área superficial específica foi inferior à das amostras OFM200 e OFM300, além de apresentar maior raio, que acompanhado de um volume de poro

relativamente grande, sugere que existe uma grande fração do volume de poros correspondente a macroporos, corroborando com a forma das isotermas de adsorção encontradas (Figura 27). Em adição, tem-se que os baixos valores de área superficial específica podem ser atribuídos à presença de poucos poros pequenos e maior predominância de macroporos (Porte; Leão; Porte, 2011).

De acordo com Kant, Kumar e Dutta (2016), elevada área superficial específica oferecem mais sítios ativos e uma maior adsorção, e, uma vez que a adsorção do contaminante na superfície do semicondutor é uma das primeiras etapas da fotocatalise heterogênea, elevada adsorção resulta em uma maior atividade fotocatalítica. Deste modo, elevada área superficial específica sugere uma maior atividade fotocatalítica e adsorção de corante sobre os óxidos de ferro sintetizados (Ahmad *et al.*, 2023).

2.3.1.9 Ponto de carga zero

A existência de um valor de pH que resulta em carga líquida superficial igual a zero é denominada ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (Parks, 1965; Carvalho *et al.*, 2021).

Em adição, a carga superficial dos óxidos de metais influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela: quando os íons possuem cargas opostas (contra-íon), estes são atraídos pela superfície, já os íons de carga de mesmo sinal (co-íons) sofrem repulsão para mais longe da superfície (Henriques *et al.*, 2009).

Sabe-se que óxidos de ferro, a exemplo da hematita (Fe_2O_3), tornam-se carregados ao serem dispersados em meio aquoso (Henriques *et al.*, 2009). No entanto, no ponto de carga zero da Fe_2O_3 , a interação entre as partículas do fotocatalisador e os contaminantes em meio aquoso é mínima, devido à ausência de qualquer força eletrostática (Chong *et al.*, 2010).

Deste modo, quando se trabalha em faixa de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do material encontra-se carregada positivamente, e exerce gradualmente uma força de atração eletrostática para compostos com carga negativa. Adicionalmente, em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a carga da superfície do óxido torna-se negativamente carregada, e repulsa os compostos aniônicos em água (Chong *et al.*, 2010; Carvalho *et al.*, 2021).

De acordo com os resultados da Tabela 8, pode-se observar que à medida que a temperatura do aquecimento por micro-ondas do nitrato de ferro aumenta, o pH do ponto de carga zero também vai aumentando. Sendo assim, o ponto de carga zero das amostras OFM200, OFM300, OFM400 e OFM500 são 3,44; 5,49; 6,83 e 7,29,

respectivamente. Os gráficos utilizados para a determinação do ponto de carga zero das amostras sintetizadas se encontram no Apêndice B.

Tabela 8. Valores do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das amostras sintetizadas.

AMOSTRA	pH_{PCZ}
OFM200	3,44
OFM300	5,49
OFM400	6,83
OFM500	7,29

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez que o ponto de carga zero da hematita está em torno de 6,7; a amostra sintetizada a 400°C foi a que mais se aproximou dos dados da literatura (Henriques *et al.*, 2009). No entanto, para a hematita amorfa (OFM200), o pH_{PCZ} foi extremamente baixo (3,44), e uma possível explicação para esse resultado pode ser devido a presença de resíduos dos precursores tais como o íon nitrato (NO_3^-), além de partículas finas e muito pequenas de hematita (Montes; Atenas; Valero, 2007). Já as amostras OFM300 e OFM500, apresentaram valores do pH_{PCZ} abaixo (5,49) e acima (7,29) do ponto isoelétrico da hematita, resultado próximo ao encontrado nos estudos de Parks (1965) e Montes, Atenas e Valero (2007), respectivamente.

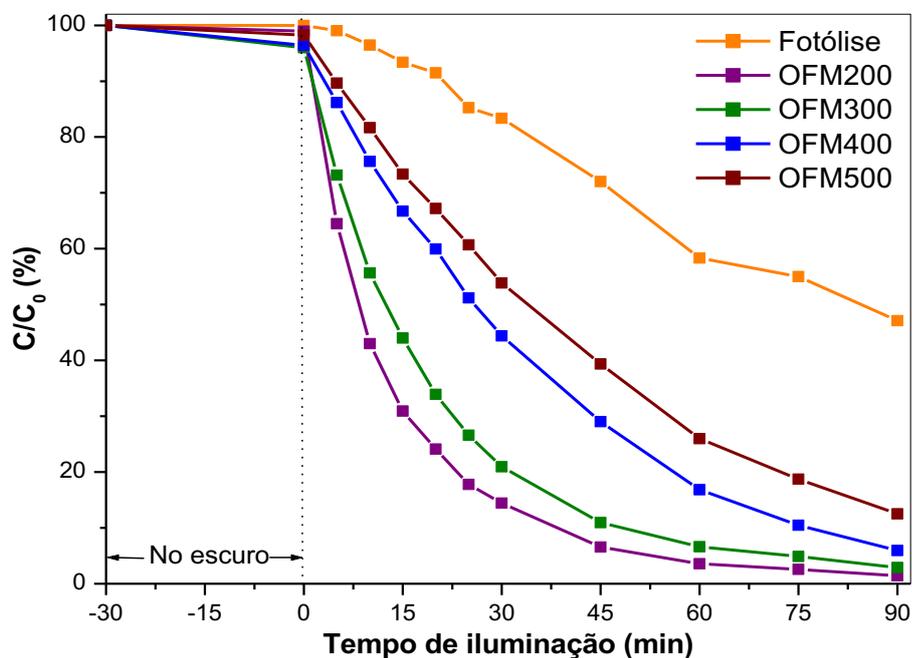
Deste modo, é possível observar que as amostras de hematita amorfa e cristalina, apresentaram diferenças quanto aos valores do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), podendo estar associado principalmente à estrutura cristalina, ao método de preparação; bem como a presença de impurezas na superfície do material (Veloso *et al.*, 2020).

2.3.2 Testes fotocatalíticos

2.3.2.1 Azul de Metileno (MB)

As atividades fotocatalíticas das hematitas sintetizadas nas temperaturas entre 200 e 500°C podem ser comparadas diante dos resultados dispostos na Figura 28 (decaimento da concentração do azul de metileno (MB) em função do tempo de iluminação). Vale ressaltar que, na fotólise (sem a adição dos fotocatalisadores), a porcentagem máxima de descoloração do corante foi de 53%.

Figura 28. Desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro sintetizados por aquecimento no micro-ondas, empregando azul de metileno como modelo de contaminante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Todavia, com a adição dos óxidos de ferro no sistema reacional, a remoção do MB em meio aquoso variou de 87% a 98% (Tabela 9), sendo que a amostra na qual apresentou maior atividade fotocatalítica foi a OFM200, composta de hematita amorfa, enquanto o material com menor desempenho na fotocatalise foi o OFM500 (de maior cristalinidade); apesar de os resultados serem bastante satisfatórios para todos os óxidos de ferro sintetizados.

Tabela 9. Comparação dos resultados de descoloração do corante azul de metileno dos testes de adsorção e fotocatalise heterogênea após 90 minutos de reação.

Amostras	Descoloração do azul de metileno (%)	
	Adsorção (no escuro)	Fotocatálise heterogênea
OFM200	3	98
OFM300	1	97
OFM400	2	94
OFM500	1	87

Fonte: Elaborado pelo autor.

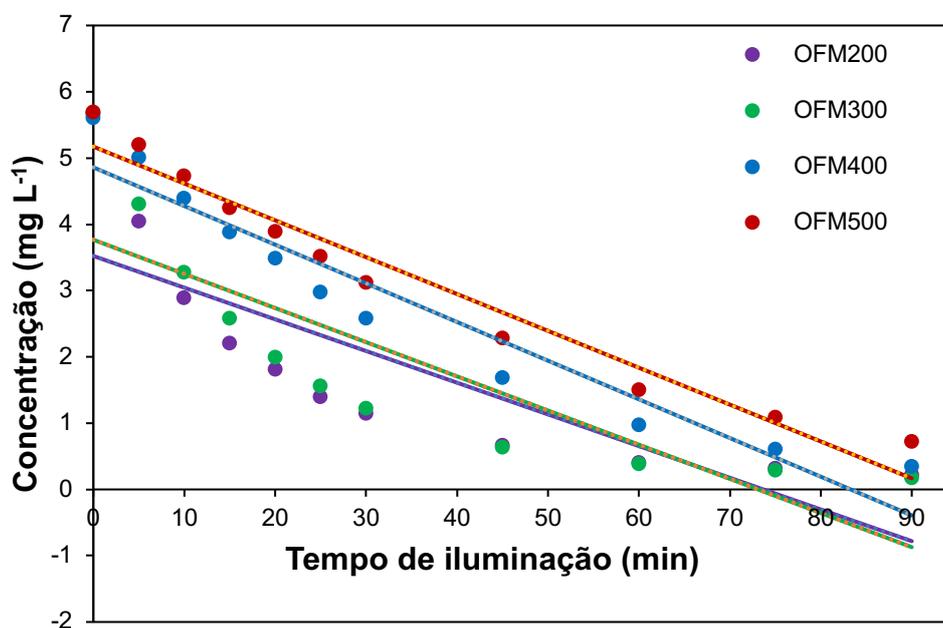
Observa-se também que para o OFM200, em apenas 25 minutos de reação, a descoloração do MB atingiu um valor acima de 80%, e em 60 minutos, a remoção do corante foi de aproximadamente 93%. De acordo com a literatura, óxido de ferro(III) amorfo, como Fe_2O_3 , tem um papel fundamental em processos de tratamento e purificação devido a sua atividade catalítica superior, comportamento superparamagnético, e elevada área superficial das nanopartículas, aspecto este que pode ter contribuído para um bom desempenho do óxido no processo fotocatalítico (Machala; Zboril; Gedanken, 2007; Gareev *et al.*, 2023).

Por comparação, experimentos idênticos no escuro foram feitos, correspondendo aos testes de adsorção, sugerindo que o desempenho fotocatalítico dos materiais decresceu consideravelmente na ausência da luz (Tabela 9) e, portanto, pode-se inferir que a remoção do corante azul de metileno (MB) da solução não ocorre por adsorção. Resultados similares foram encontrados por Cao *et al.* (2017), mostrando que a descoloração do MB no presente estudo é de fato devido ao processo de fotocatalise heterogênea.

Vários fatores podem estar relacionados a uma excelente atividade fotocatalítica, principalmente a habilidade de redução da recombinação do par elétron/lacuna (Mansour *et al.*, 2018). Além disso, a presença de íons de ferro na solução aquosa pode acelerar a degradação do poluente por mecanismos de reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e tipo Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) (Pang *et al.*, 2016). Ainda de acordo com Pang *et al.* (2016) o que torna a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) um bom fotocatalisador é a posição da banda de valência apropriada para evolução de oxigênio e pequenas energias de *band gap*, fatores estes que favorecem a geração dos pares elétron/lacuna e participam nos processos de oxidação e redução. Outro fator importante no qual explica a elevada fotoeficiência da hematita é que a oxidação fotocatalítica do azul de metileno (MB) pode produzir MB^* ativado, o qual pode transferir elétrons para a banda de condução da hematita (Silva *et al.*, 2017).

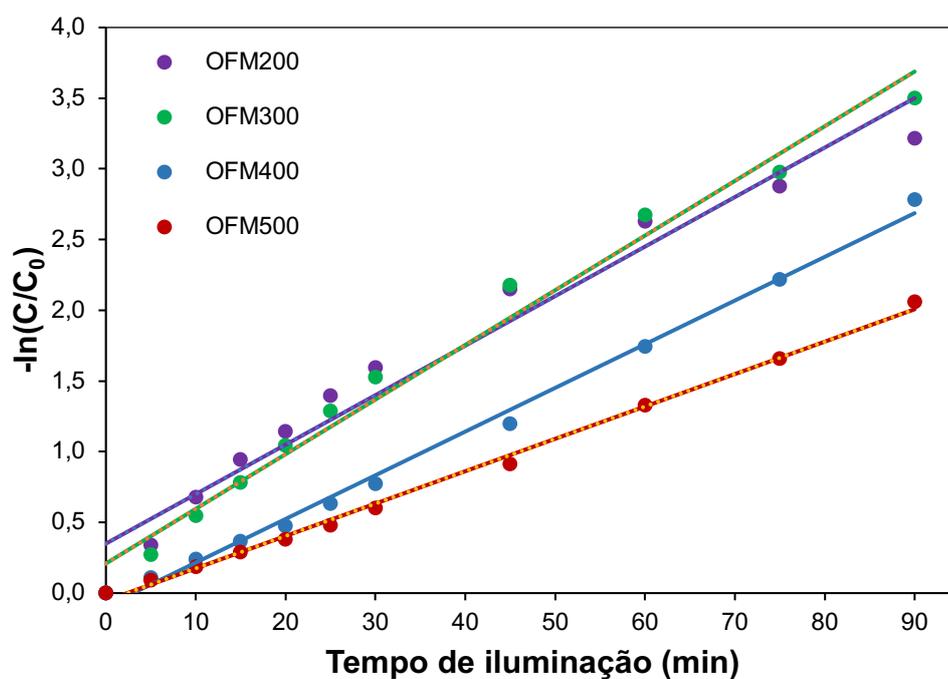
Para avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos de ferro sintetizados, os modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos. As Figuras 29-31 ilustram os gráficos construídos de cada modelo, de modo a obter as respectivas constantes de velocidade aparente (k_{ap}), bem como os coeficientes de correlação (R^2). A Tabela 10 mostra a comparação entre os mecanismos empregados no estudo da cinética da fotodescoloração do corante azul de metileno (MB).

Figura 29. Gráfico de ordem zero da concentração final do MB *versus* tempo de iluminação (t).

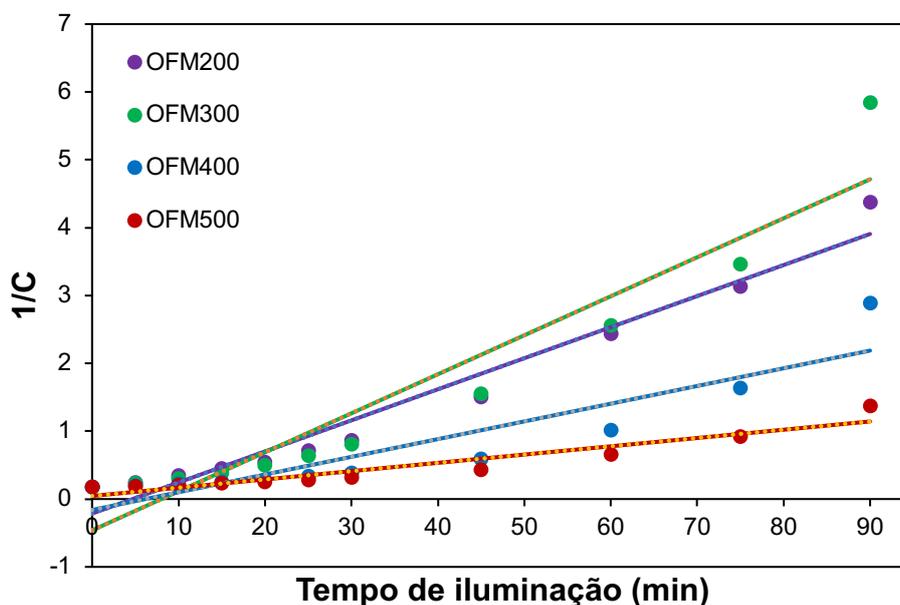


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ *versus* o tempo de iluminação (t) para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de L-H.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31. Gráfico de segunda ordem $1/C$ versus tempo de iluminação (t).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10. Comparação entre modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem para estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos de ferro sintetizados quando à descoloração do MB.

AMOSTRAS	Ordem zero [C x t]		Primeira ordem [-ln(C/C ₀) x t]		Segunda ordem [1/C x t]	
	k _{ap} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k _{ap} (min ⁻¹)	R ²	k _{ap} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
OFM200	0,0478	0,6762	0,0350	0,9633	0,0458	0,9623
OFM300	0,0515	0,7282	0,0387	0,9827	0,0575	0,9098
OFM400	0,0584	0,9295	0,0309	0,9954	0,0261	0,8443
OFM500	0,0556	0,9576	0,0229	0,9971	0,0122	0,908

Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante dos resultados observados na Tabela 10, pode-se inferir que o modelo cinético de L-H de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, com bons coeficientes de correlação (R^2), se comparado aos modelos de ordem zero e segunda ordem. Deste modo, considerando que, durante a fotocatalise heterogênea, a reação ocorre basicamente entre o corante e os radicais formados (principalmente $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$), tem-se que uma reação de pseudo-primeira ordem implica no excesso de um dos reagentes da reação (neste caso dos radicais), de modo que sua concentração não varia durante a reação, permanecendo constante, sendo

apenas a concentração do corante a variável durante todo o processo, que diminui exponencialmente com o tempo de reação, sendo a velocidade da reação determinada pela constante de velocidade (Atkins; De Paula, 2004).

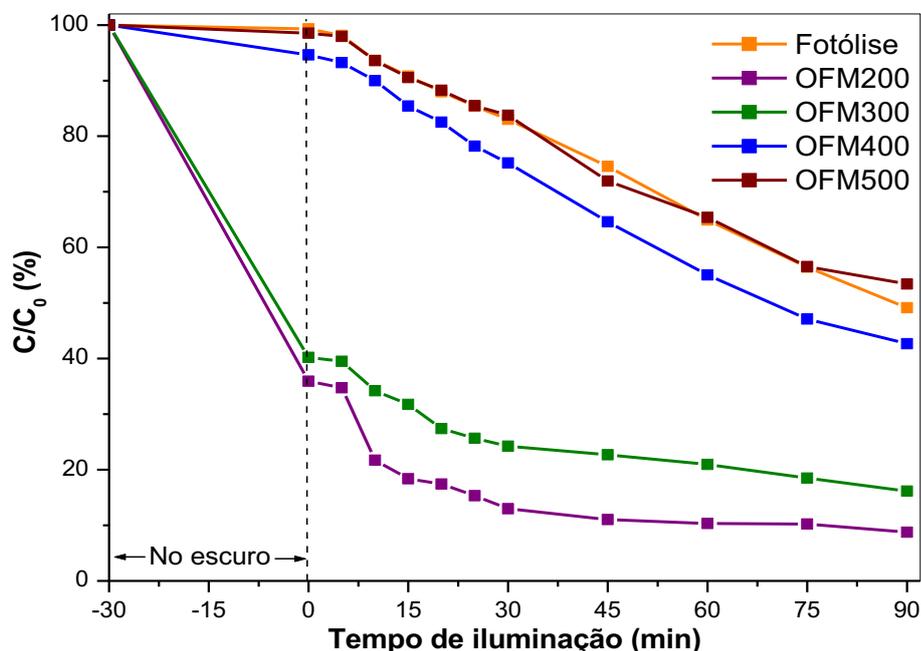
As constantes de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem (k_{ap}) variaram de 0,0229 (ou $22,9 \times 10^{-3}$) min^{-1} a 0,0387 (ou $38,7 \times 10^{-3}$) min^{-1} , com o aumento de k_{ap} em função da diminuição da temperatura de aquecimento do precursor nitrato de ferro(III). Deste modo, a reatividade fotocatalítica das hematitas sintetizadas segue a ordem OFM300 > OFM200 > OFM400 > OFM500. As amostras que apresentaram maior valor da constante de velocidade aparente, OFM200 e OFM300, foram as com maior desempenho fotocatalítico avaliado quanto a descoloração do corante azul de metileno.

O ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) aos dados experimentais estão de acordo com os resultados fotocatalíticos obtidos, uma vez que houve fraca adsorção do corante azul de metileno (MB) na superfície dos óxidos de ferro, no qual foi comprovado durante o tempo estabelecido experimentalmente para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção, no escuro, de 30 minutos e, em seguida, no decorrer da fotodescoloração. Deste modo, pode-se afirmar que a reação fotocatalítica de descoloração do MB em solução aquosa é acompanhada de uma reação relativamente rápida atingindo o equilíbrio de adsorção, seguida por uma etapa lenta de reação na superfície, que é a determinante da velocidade.

2.3.2.2 Alaranjado de Metila (MO)

As atividades fotocatalíticas das amostras mais promissoras para a fotocatalise, ou seja, a OFM200 e OFM300, ambas compostas por hematita amorfa e com maior área superficial BET, também foram avaliadas por observar a fotodescoloração do corante alaranjado de metila (MO) sob irradiação ultravioleta (Figura 32). Por critérios de comparação, também foram feitos testes fotocatalíticos com as amostras OFM400 e OFM500, empregando o MO como modelo de contaminante orgânico.

Figura 32. Desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro sintetizados por aquecimento no micro-ondas, empregando alaranjado de metila como modelo de contaminante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Adicionalmente, dois conjuntos de experimentos em branco foram realizados: utilizando a solução do corante, sem os fotocatalisadores, mas na presença de luz, ou seja, a fotólise; e a solução do corante com as amostras, mas na ausência de luz, que caracteriza a adsorção no escuro, com o objetivo de esclarecer as funções dos catalisadores e da luz no processo fotocatalítico heterogêneo (Show; Mukherjee; Mondal, 2016).

Analisando as curvas que representam o desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro sintetizados na mufla por micro-ondas (Figura 32), é possível inferir que as amostras mais promissoras para a degradação do corante alaranjado de metila são a OFM200 e OFM300, cuja porcentagem de descoloração foram 97% e 89%, respectivamente (Tabela 11). Vale ressaltar que estes valores estão acima da fotólise (sem a adição dos fotocatalisadores) que apresentou uma porcentagem de descoloração de aproximadamente 47%.

Tabela 11. Comparação dos resultados de descoloração do corante alaranjado de metila dos testes de adsorção e fotocatalise heterogênea após 90 minutos de reação.

Amostras	Descoloração do alaranjado de metila (%)	
	Adsorção (no escuro)	Fotocatálise heterogênea
OFM200	69	97
OFM300	67	89
OFM400	11	55
OFM500	3	46

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em adição, infere-se que, para as amostras OFM200 e OFM300, compostas por Fe_2O_3 amorfo, a descoloração do corante alaranjado de metila (MO) foi devido ao processo de adsorção combinado com a fotocatalise heterogênea, uma vez que após os 30 minutos de adsorção, no escuro, sem ligar a lâmpada, adsorveu-se cerca de 69% e 67% do corante para o OFM200 e OFM300, respectivamente (Tabela 11). De acordo com a literatura, a adsorção combinada a processos oxidativos avançados, a exemplo da fotocatalise heterogênea, apresenta algumas vantagens, tais como: processo relativamente simples, operado sob condições ambientes e não produz poluentes secundários (Abebe; Murthy; Dessie, 2020).

Para comprovar se a descoloração do corante MO nos testes fotocatalíticos após 90 minutos de reação, com a lâmpada ligada, era devido ao processo fotocatalítico; foram feitos testes de adsorção no escuro durante 90 minutos, com o mesmo procedimento adotado nos testes de fotocatalise, porém, sem ligar a lâmpada a vapor de mercúrio. Os resultados obtidos (Tabela 11) mostraram que apenas 69% (para OFM200) e 67% (para OFM300) do MO é removido da solução, quando testes são realizados no escuro, pelo processo de adsorção. Deste modo, após ligar a lâmpada a vapor de mercúrio e se iniciar o processo de fotocatalise heterogênea, a descoloração do MO é elevada, atingindo valores mais altos até o final da reação.

Adicionalmente, para explicar a expressiva adsorção do corante alaranjado de metila na superfície do Fe_2O_3 amorfo (OFM200 e OFM300), é preciso analisar o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das amostras sintetizadas, visto que a adsorção de complexos catiônicos e aniônicos pode ser qualitativamente prevista pelo pH_{PCZ} (Park; Regalbuto, 1995). O pH da solução do MO utilizada nos testes fotocatalíticos foi de aproximadamente 5,7. Aliado a este resultado, tem-se que o pH_{PCZ} das amostras

OFM200 e OFM300 calculadas foram 3,44 e 5,49, respectivamente. Deste modo, seria de se esperar que a superfície desses óxidos de ferro estivesse desprotonada, uma vez que a faixa de pH da solução do corante trabalhada no experimento é maior do que o pH do ponto de carga zero das amostras e, neste caso a adsorção de corantes catiônicos seria favorecida. No entanto, de acordo com os resultados obtidos, o contrário ocorreu: mesmo se trabalhando com um corante aniônico (alaranjado de metila), e em uma faixa de pH acima do pH_{PCZ} das amostras, houve adsorção do corante MO sobre a superfícies dos óxidos de ferro.

Sendo assim, uma das possíveis explicações para um aumento da adsorção do corante alaranjado de metila (MO) sobre nanopartículas de óxido de ferro, seria devido ao fato de que este corante existe sempre como ânions quando dissolvido em solução aquosa, o qual pode interagir com a superfície protonada do Fe_2O_3 , em determinado valor de pH (Ge *et al.*, 2019). Logo, sugere-se que o processo de adsorção nessas amostras é dominado por interação eletrostática entre a superfície do óxido de ferro carregada positivamente e as moléculas do corante carregada negativamente (Silva *et al.*, 2017). Além disso, tem-se que os resultados encontrados estão de acordo com Liu *et al.* (2017), em que ao estudar o efeito do pH na adsorção do MO sobre nanopartículas do compósito formado por hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) e grafite, concluiu que em faixa de pH da solução do corante acima de 5,0, a porcentagem de remoção do corante alaranjado de metila tende a aumentar, alcançando valores na faixa de 91%.

O resultado da descoloração fotocatalítica combinada ao processo inicial de adsorção, pode também ser atribuído às propriedades texturais das amostras que exibiram melhores resultados, compostos por Fe_2O_3 amorfo, a OFM200 e OFM300, nas quais apresentaram área superficial específica BET de 72 e 126 $m^2 g^{-1}$, respectivamente. O aumento da eficiência fotocatalítica destes materiais pode estar associado à natureza porosa da superfície dos mesmos, com uma área superficial disponível para a adsorção dos reagentes (alaranjado de metila) e migração e/ou difusão mais rápida dos produtos formados durante o processo (Qamar *et al.*, 2014).

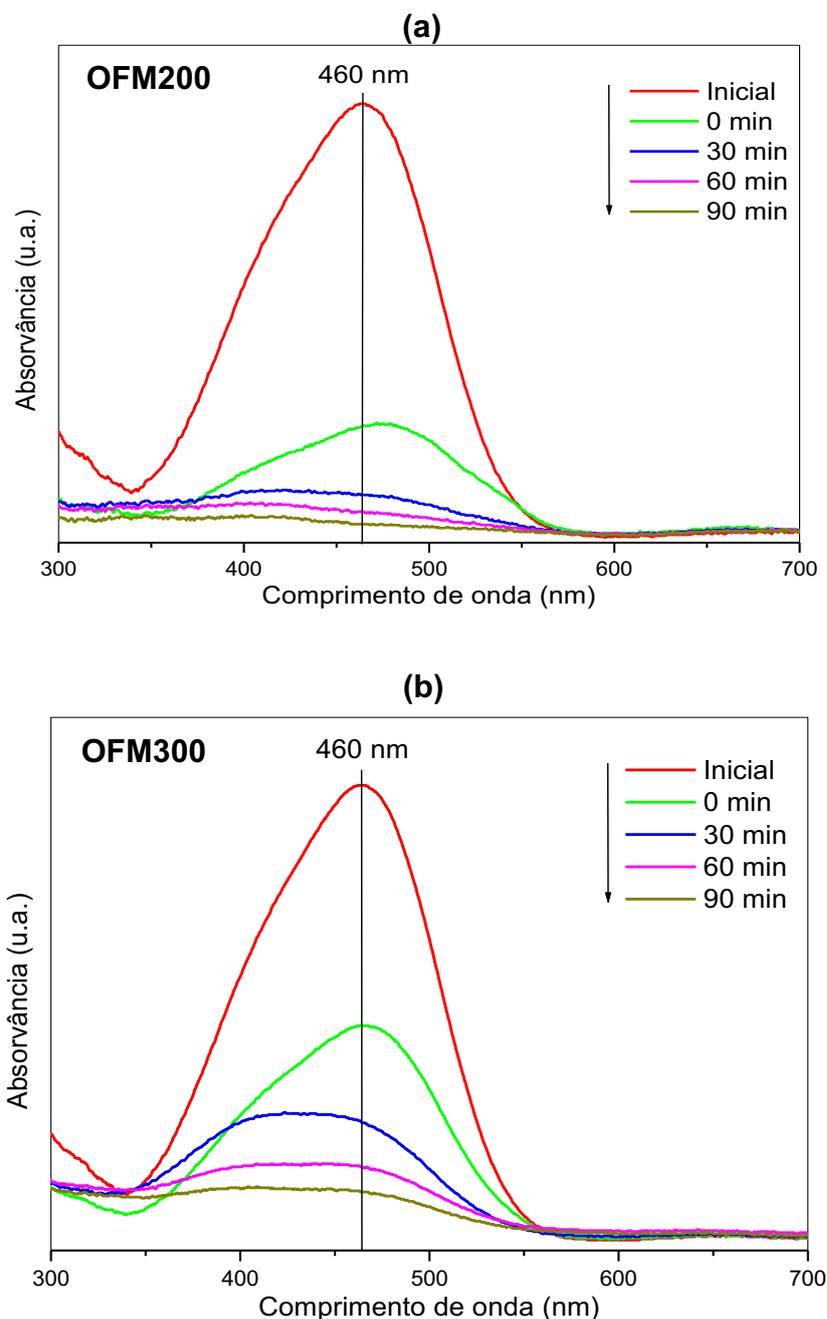
Outra técnica de caracterização na qual foi empregada para comprovar a elevada adsorção (no escuro) seguida da descoloração fotocatalítica após 90 minutos de reação para as amostras OFM200 e OFM300 foi a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para tanto, fez-se uma comparação dos espectros das respectivas amostras, antes e após o processo de

fotocatálise heterogênea, e os resultados encontrados mostraram que além das bandas características das amostras em questão, houve o surgimento de bandas associadas ao alaranjado de metila, em 1121 cm^{-1} (para a OFM200) e 1035 cm^{-1} (para a OFM200 e OFM300), correspondente aos grupos azo (—N=N—) e alquil-amina (R—NH_2) do corante, respectivamente (Lopes; Fascio, 2004; Kalyani *et al.*, 2009; Qiu *et al.*, 2017). Os espectros de infravermelho após a fotocatálise heterogênea empregando o corante alaranjado de metila como modelo de contaminante se encontra disponível no Apêndice C.

Para as amostras OFM400 e OFM500, cuja fase observada pelos resultados de DRX foi hematita cristalina ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), o processo de adsorção não favoreceu a descoloração fotocatalítica do corante alaranjado de metila (MO). De acordo com Silva *et al.* (2017), ao obter fotocatalisadores de hematita/magnetita, preparados a partir do tratamento térmico a 500 e 1000°C de um resíduo rico em ferro, constatou nos seus experimentos de fotocatálise do corante MO, que um dos fatores nos quais explicam a pobre fotoeficiência da hematita na fotocatálise heterogênea é a rápida recombinação do par elétron-lacuna, no qual limita a eficiência da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na degradação de contaminantes na água. Deste modo, é possível inferir que um dos principais fatores no quais foram fundamentais para a maior eficiência do processo de descoloração fotocatalítica do MO pelas amostras OFM200 e OFM300, caracterizadas como hematita amorfa, foi a adsorção do corante na superfície destes fotocatalisadores, que pode ser explicado pela absorção de luz aprimorada, no qual aumentam a eficiência de coleta de luz e fornecem locais de adsorção mais reativos para as reações fotocatalíticas (Silva *et al.*, 2017; Karimi *et al.*, 2019).

Neste contexto, além das curvas de desempenho fotocatalítico, mostradas no tópico anterior, obteve-se também espectros UV-vis, empregando as amostras OFM200 e OFM300 (Figura 33), como fotocatalisadores da reação, com o objetivo de analisar mais detalhadamente a descoloração do corante alaranjado de metila em meio aquoso.

Figura 33. Espectros de absorvância UV-Vis obtidos durante a fotodescoloração do corante alaranjado de metila usando os fotocatalisadores **(a)** OFM200 e **(b)** OFM300.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi possível observar diante dos resultados obtidos, mudanças nos espectros do alaranjado de metila em meio aquoso quando expostos à luz ultravioleta em diferentes tempos de reação. O pico de máxima absorção do corante em estudo é em aproximadamente 460 nm, sendo sua intensidade diminuída à medida que o tempo de iluminação aumenta, até desaparecer completamente aos 90 minutos de reação,

indicando que a estrutura cromofórica do corante pode ter sido modificada via decomposição fotocatalítica (Cao *et al.*, 2017; Mansour *et al.*, 2018).

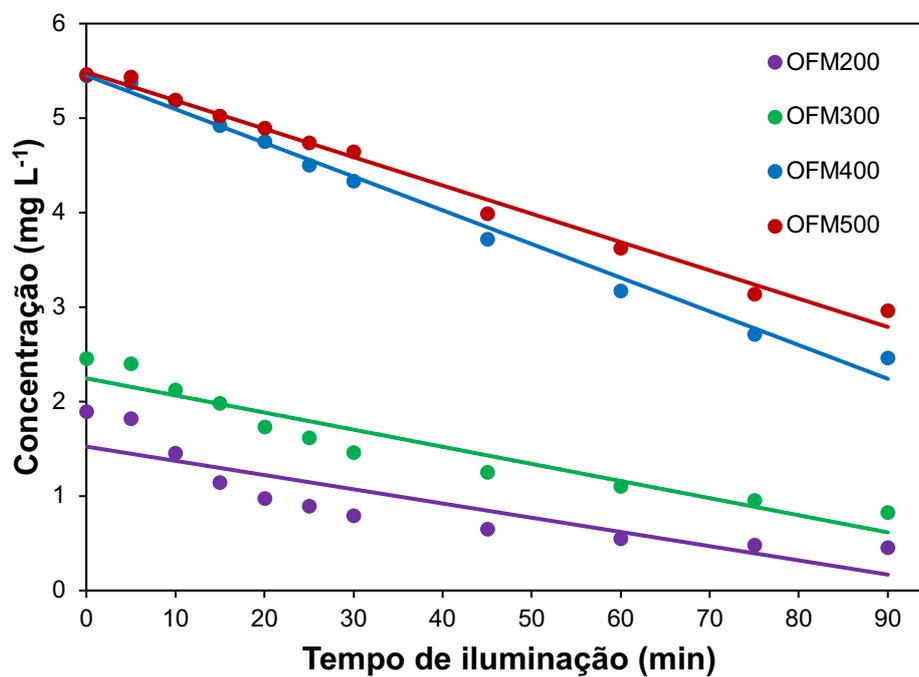
Além disso, observou-se também que, para a amostra OFM200, a intensidade do pico de absorção decresceu mais rapidamente à medida que a reação foi iniciada, do que a amostra OFM300, corroborando com as curvas do desempenho fotocatalítico das amostras sintetizadas por aquecimento na mufla por micro-ondas.

Comparando os espectros de absorção antes da reação e após a adsorção no escuro (30 min) com a adição das amostras de hematita amorfa (OFM200 e OFM300), ambas de coloração avermelhada, ocorreu mudança da coloração das soluções aquosas, de alaranjada para vermelha. Conseqüentemente, ocorreu uma mudança no comprimento de onda de máxima absorção para um valor superior, chamado de deslocamento batocrômico: desvio para o vermelho devido à substituição ou efeito do solvente (Trifonova *et al.*, 2011; Sharma, 2019). Para a amostra OFM200, a mudança no comprimento de onda foi de 460 para aproximadamente 475 nm, enquanto para a OFM300, ocorreu uma modificação de 460 para 465 nm. A explicação para a ocorrência deste efeito é devido a adição de um semicondutor de caráter ácido ao meio aquoso, e pelo fato de o alaranjado de metila ser um indicador ácido-base, ocorre então a transição de cor da solução de laranja para vermelho. De fato, uma vez que o ponto de carga zero das amostras de OFM200 e OFM300, foram 3,44 e 5,49, respectivamente, é de se esperar a ocorrência do deslocamento batocrômico, uma vez que, ocorreu também alteração no pH da solução inicial após a adição dos semicondutores no meio reacional.

De acordo com a literatura, durante a reação fotocatalítica, o pH da solução inicial diminui ligeiramente em decorrência da formação de vários subprodutos intermediários que podem apresentar diferentes grupos funcionais, e afetar o pH da solução aquosa (Chong *et al.*, 2010).

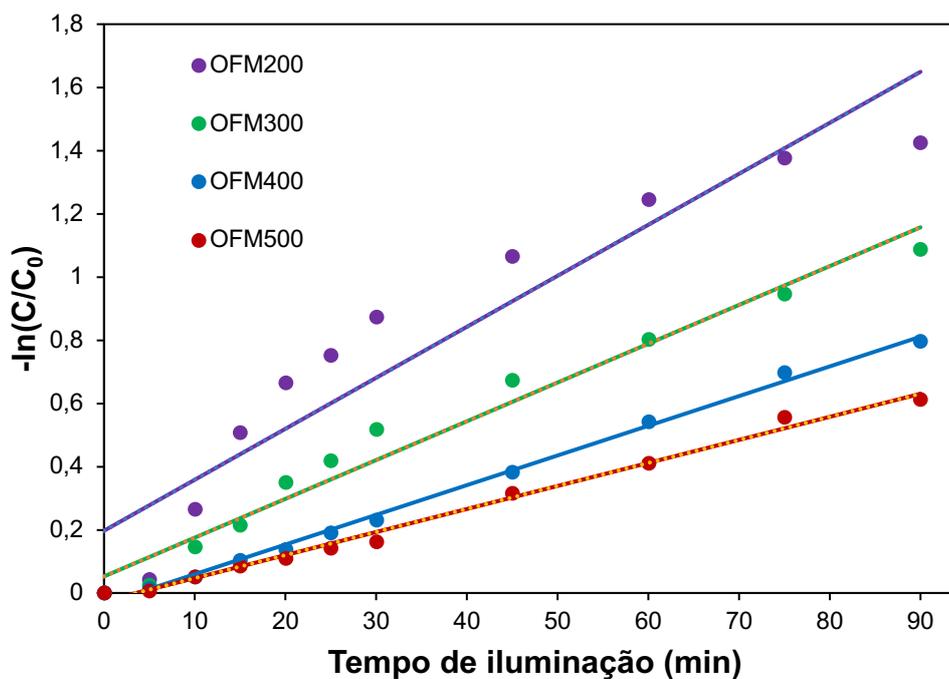
Do mesmo modo como foi feito para o corante azul de metileno, para o alaranjado de metila (MO), também foram construídos os gráficos de ordem zero, pseudo-primeira ordem (modelo de L-H) e segunda ordem (Figuras 34-36). Em adição, a Tabela 12 traz as constantes de velocidade aparente (k_{ap}) e os coeficientes de correlação (R^2) para cada um dos modelos cinéticos empregados.

Figura 34. Gráfico de ordem zero da concentração final do MO versus tempo de iluminação (t).

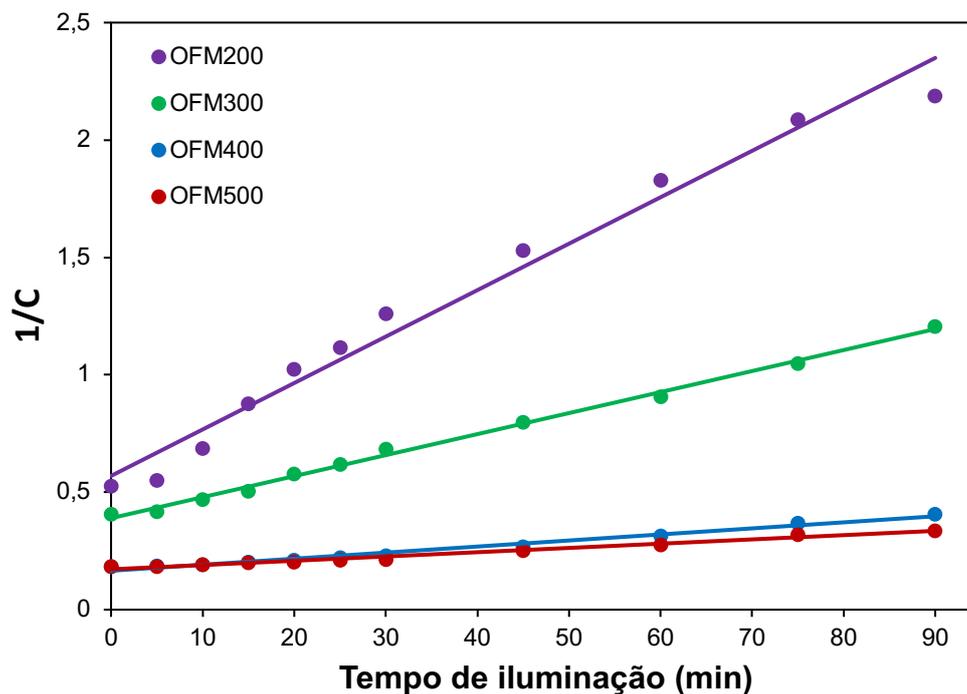


Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus o tempo de iluminação (t) para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de L-H.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36. Gráfico de segunda ordem $1/C$ versus tempo de iluminação (t).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12. Comparação entre modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem para estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos de ferro sintetizados quando à descoloração do MO.

AMOSTRAS	Ordem zero [C x t]		Primeira ordem [-ln(C/C ₀ x t)]		Segunda ordem [1/C x t]	
	k_{ap} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k_{ap} (min ⁻¹)	R ²	k_{ap} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
OFM200	0,0151	0,7573	0,0161	0,8963	0,0190	0,9786
OFM300	0,0181	0,9053	0,0132	0,972	0,0089	0,9965
OFM400	0,0357	0,9903	0,0094	0,996	0,0026	0,9833
OFM500	0,0300	0,9901	0,0073	0,9924	0,0018	0,9841

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que para as amostras OFM200 e OFM300, ambas compostas por óxido de ferro(III) amorfo, o modelo cinético de segunda ordem ajustou-se melhor aos dados experimentais, obtendo valores da constante de velocidade (k_{ap}) e coeficiente de correlação (R^2) de 0,0190 (ou $19,0 \times 10^{-3}$) L mg⁻¹ min⁻¹ e 0,9786 e 0,9965, respectivamente (Tabela 12). Vale ressaltar que uma reação de segunda ordem é altamente sensível à concentração dos reagentes da reação e, desta forma, uma espécie na qual decai em uma reação de segunda ordem (a

exemplo dos corantes) pode existir por longos períodos em concentrações muito baixas (Atkins; De Paula, 2004).

De fato, seria de se esperar que o modelo de L-H de pseudo-primeira ordem não se ajustasse adequadamente aos resultados obtidos experimentalmente, visto que houve uma significativa adsorção, no escuro, do corante MO sobre a superfície destas amostras, como é possível observar na Tabela 11; e o mecanismo em questão considera que o substrato orgânico é fracamente adsorvido na superfície do fotocatalisador.

No entanto, para as amostras OFM400 e OFM500, o modelo de pseudo-primeira ordem de L-H se ajustou melhor aos dados obtidos com bons coeficientes de correlação (R^2) de 0,996 e 0,9924, respectivamente (Tabela 12). As constantes de velocidade aparente (k_{ap}) foram de 0,0094 (ou $9,4 \times 10^{-3}$) min^{-1} e 0,0073 (ou $7,3 \times 10^{-3}$) min^{-1} , para as respectivas amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 400°C e 500°C . Diante da discussão da descoloração fotocatalítica do alaranjado de metila (MO), para as amostras em questão, tem-se que o corante foi fracamente adsorvido sobre a superfície das hematitas sintetizadas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que, de fato, mostra o bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, em comparação aos mecanismos de reação de ordem zero e segunda ordem; apesar de os resultados não serem satisfatórios quanto a descoloração do MO.

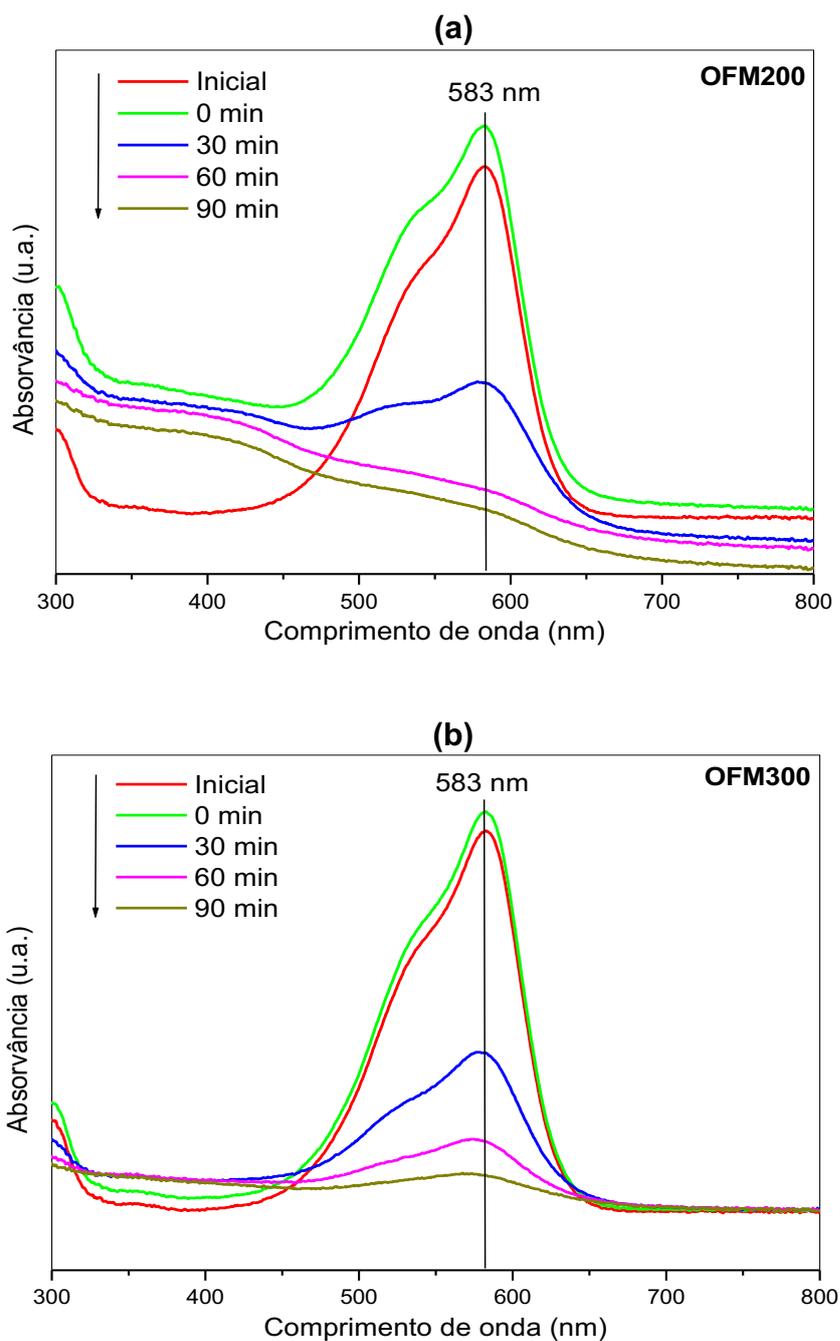
2.3.2.3 Cristal de Violeta (CV)

Diferentemente dos resultados encontrados para os corantes azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO) quanto ao desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro sintetizados em relação à porcentagem de descoloração destes corantes em solução aquosa, para o modelo de contaminante cristal de violeta (CV) os resultados obtidos foram distintos em relação aos vistos anteriormente. Isto porque não foi possível obter os gráficos de desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro sintetizados por aquecimento no micro-ondas, empregando o corante cristal de violeta, ou seja, os gráficos da porcentagem da razão entre as concentrações finais e inicial (C/C_0) em função do tempo de iluminação.

A explicação para este resultado reside no fato de que para as amostras OFM200 e OFM300, a concentração do corante CV após 30 minutos de adsorção no escuro (sem ligar a lâmpada a vapor de mercúrio) foi superior à concentração inicial do corante adicionado inicialmente no reator fotocatalítico, conforme é possível

observar na Figura 37. Em adição, observa-se que houve um aumento da banda de absorção após o tempo de adsorção; e, após a irradiação do sistema, as bandas de absorção tornaram-se cada vez menos intensas com o aumento do tempo de iluminação, indicando a descoloração do cristal de violeta durante o processo fotocatalítico heterogêneo.

Figura 37. Espectros de absorvância UV-Vis obtidos durante a fotodescoloração do corante cristal de violeta usando os fotocatalisadores **(a)** OFM200 e **(b)** OFM300.

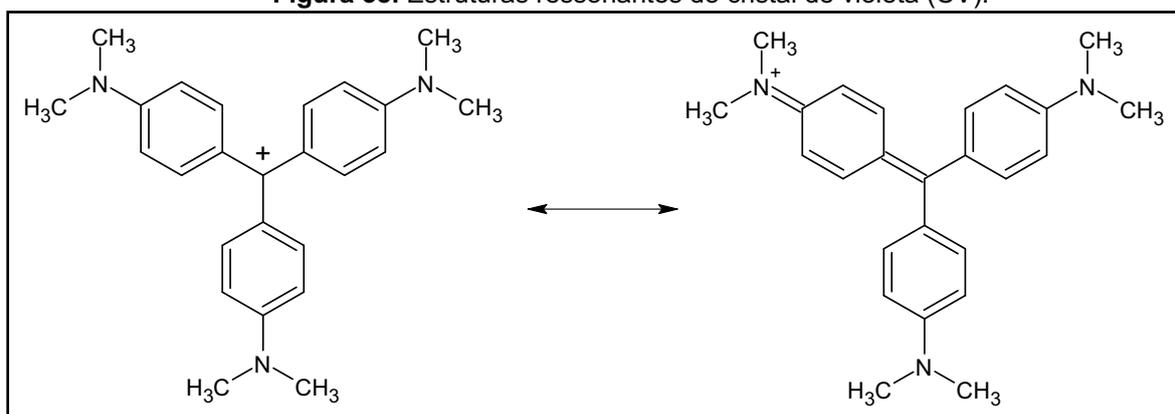


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os espectros de absorção das soluções aquosas do cristal de violeta (CV) empregando os fotocatalisadores OFM200 e OFM300 (Figura 37), tem-se que o pico de absorvância máxima é 583 nm, associado a forma monomérica do corante, em concordância com os valores encontrados na literatura (Crescenzi; Quadrifoglio; Vitagliano, 1967; Ripoche, 2015; Petcu *et al.*, 2016). No entanto, comparando os espectros de absorção da solução do CV inicial e após o tempo de adsorção (no escuro), ocorre um aumento da intensidade da banda de absorção. Este resultado pode estar associado ao efeito hipercrômico, devido a uma modificação na estrutura básica do grupo cromóforo do corante cristal de violeta (Pang; Abdullah, 2013; Sharma, 2019).

O efeito hipercrômico pode ser explicado considerando inicialmente a estrutura química do cristal de violeta, o qual é estabilizado por ressonância (Figura 38). Sabe-se que o grupo cromóforo dos corantes são constituídos de elétrons deslocalizados, com ligações duplas conjugadas, a exemplo das ligações (C=C) e (C=N), os quais são basicamente o grupo cromóforo do cristal de violeta (Pang; Abdullah, 2013). Além disso, é possível inferir que a coloração da solução do CV depende fortemente do pH do meio e que esse corante apresenta vários equilíbrios de protonação (Knutson *et al.*, 2015).

Figura 38. Estruturas ressonantes do cristal de violeta (CV).

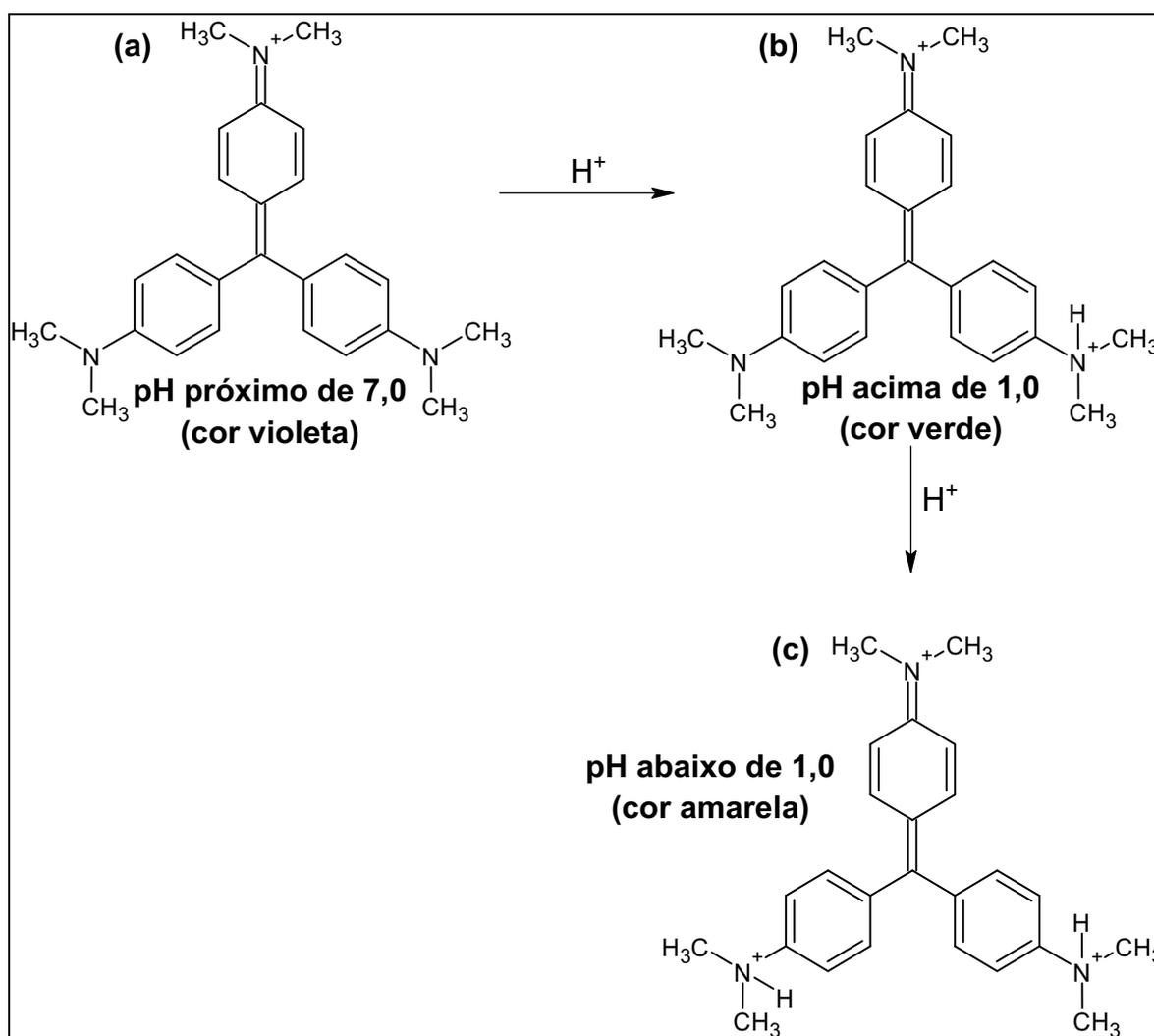


Fonte: Elaborada pelo autor e adaptado de Knutson *et al.* (2015).

Neste contexto, em condições muito ácidas (pH abaixo de 1,0), a coloração da solução do CV é amarelada e uma banda de absorção em torno de 420 e 620 nm aparece, sendo sua estrutura formada por três átomos de nitrogênio com carga positiva, sendo dois destes protonados (Figura 39(c)). Em faixa de pH acima de 1,0, apenas dois átomos de nitrogênio da molécula do corante estão carregados

positivamente e a coloração da solução é verde (Figura 39(b)). No entanto, em meio neutro (pH próximo de 7,0), a cor da solução é violeta, apenas um dos átomos de nitrogênio possui carga positiva e absorve em comprimento de onda de aproximadamente 590 nm (Figura 39(a)) (Mori; Cassella, 2009; Ali; Shehata; Ramadan, 2016).

Figura 39. Estrutura química do corante cristal de violeta em (a) pH próximo de 7,0; (b) pH acima de 1,0 e (c) pH abaixo de 1,0.



Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de Ali, Shehata e Ramadan (2016).

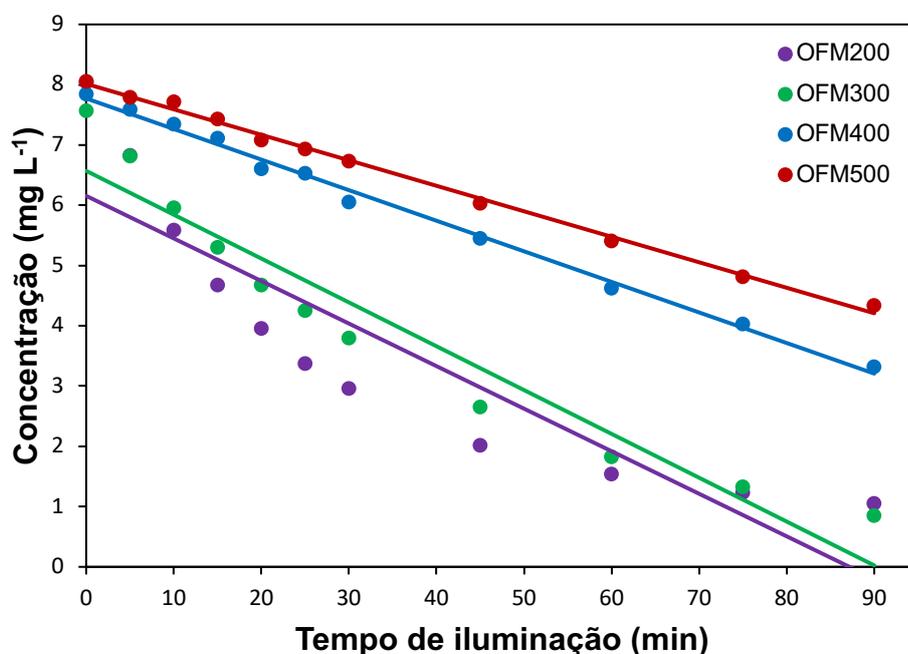
Sendo assim, ao analisar os resultados obtidos, tem-se que o pH da solução inicial do cristal de violeta de concentração 70 mg L^{-1} foi próximo de 7,0. Após a adição das amostras OFM200 e OFM300, e mantendo o tempo de adsorção (no escuro) de 30 minutos, observou-se que a coloração da solução do corante mudou para esverdeada, bem como o pH foi reduzido para aproximadamente 4,0. Deste modo, é possível sugerir que aos adicionar essas amostras, nas quais possuem ponto de carga

zero (pH_{PCZ}) de 3,44 (OFM200) e 5,49 (OFM300), ocorreu alterações no pH do meio durante a reação fotocatalítica, modificando assim seu espectro de absorção, caracterizando o efeito hiperacrômico.

Diante dos resultados encontrados, é possível inferir que as nanopartículas de óxido de ferro amorfo (OFM200 e OFM300) foram eficientes quanto a descoloração do corante cristal de violeta (CV), visto que, após o término da reação, praticamente todo o corante havia sido descolorido se comparado à solução inicial. Além disso, para as amostras de hematita (OFM400 e OFM500), os resultados não foram satisfatórios quanto a remoção do CV e, por este motivo, não foram discutidos neste capítulo.

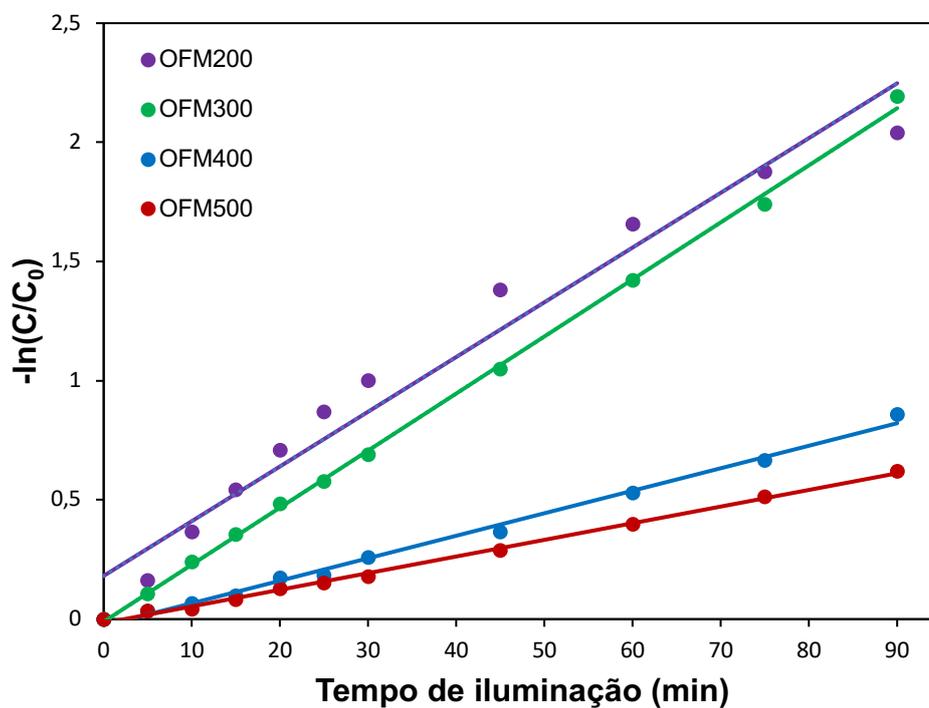
A avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados a partir do nitrato de ferro tratado termicamente em uma mufla por micro-ondas em temperaturas de 200 a 500°C (OFM200, OFM300, OFM400, OFM500); quanto à descoloração do corante cristal de violeta em solução aquosa foi realizada mediante o ajuste dos modelos cinéticos de ordem zero (Figura 40), pseudo-primeira ordem do modelo L-H (Figura 41) e segunda ordem (Figura 42) aos dados experimentais. As constantes de velocidade aparente (k_{ap}) e os coeficientes de correlação (R^2) para cada um dos três modelos cinéticos estão dispostos na Tabela 13.

Figura 40. Gráfico de ordem zero da concentração final do MO versus tempo de iluminação (t).



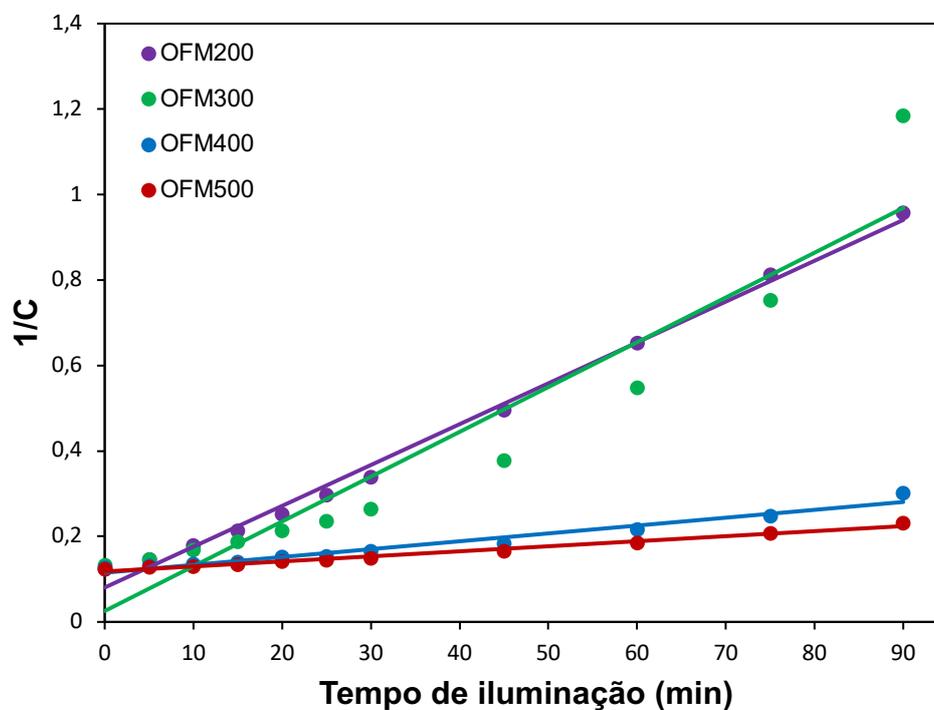
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus o tempo de iluminação (t) para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de L-H.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42. Gráfico de segunda ordem $1/C$ versus tempo de iluminação (t).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13. Comparação entre modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem para estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos de ferro sintetizados quanto à descoloração do CV.

AMOSTRAS	Ordem zero [C x t]		Primeira ordem [-ln(C/C ₀ x t)]		Segunda ordem [1/C x t]	
	k _{ap} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k _{ap} (min ⁻¹)	R ²	k _{ap} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
OFM200	0,0706	0,8093	0,0230	0,9650	0,0096	0,9941
OFM300	0,0727	0,9304	0,0238	0,9989	0,0105	0,9047
OFM400	0,0507	0,9941	0,0094	0,9947	0,0018	0,9667
OFM500	0,0423	0,9964	0,0070	0,9973	0,0012	0,9855

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras nas quais apresentaram maior porcentagem de descoloração do corante cristal de violeta, OFM200 e OFM300, ajustaram-se a modelos cinéticos distintos. Enquanto o material tratado a uma temperatura de 200°C ajustou-se melhor ao modelo de segunda ordem com valor de $R^2 = 0,9941$ e constante de velocidade aparente $k_{ap} = 0,0096$ (ou $9,6 \times 10^{-3}$) L mg⁻¹ min⁻¹, a amostra sintetizada em temperatura de 300°C se ajustou ao modelo de pseudo-primeira ordem de L-H com $R^2 = 0,9989$ e $k_{ap} = 0,0238$ (ou $23,8 \times 10^{-3}$) min⁻¹ (Tabela 13), sugerindo que a adsorção do contaminante é muito baixa durante a reação fotocatalítica. De fato, foram feitos testes de adsorção, no escuro, empregando essas duas amostras como fotocatalisadores, e a porcentagem de descoloração do corante CV foram extremamente pequenas. Além disso, as amostras OFM400 e OFM500, ajustaram-se satisfatoriamente ao modelo cinético de primeira ordem do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), apesar de não terem sido fotocatalisadores eficientes quanto à descoloração do corante cristal de violeta.

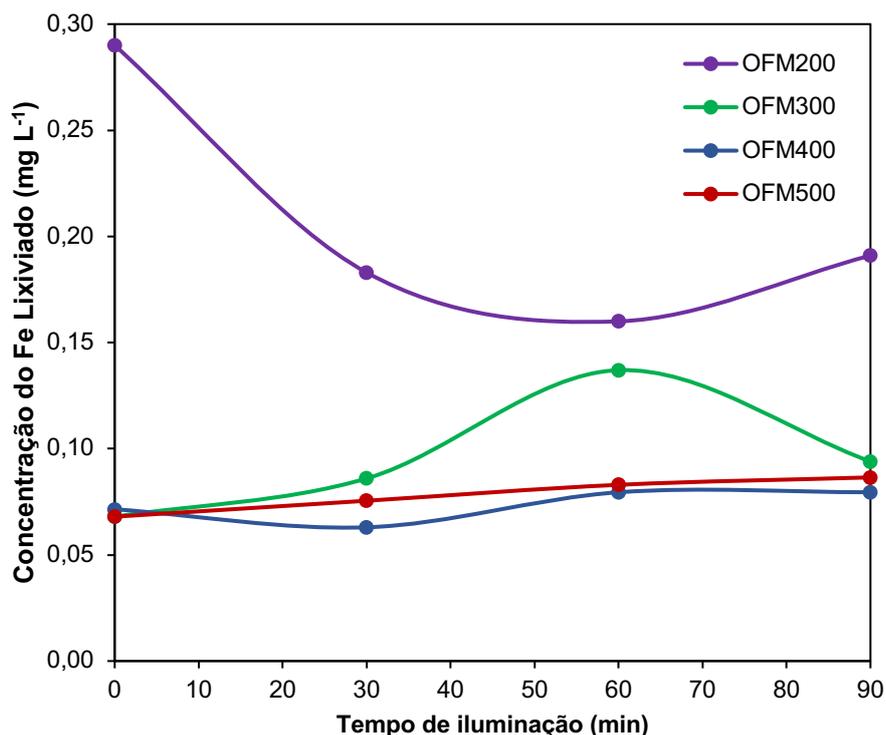
2.3.3 Estabilidade dos fotocatalisadores

A estabilidade dos óxidos de ferro sintetizados por aquecimento via micro-ondas foi analisada mediante monitoramento do conteúdo de Fe lixiviado, visto que a lixiviação do componente a partir do catalisador para o meio aquoso pode causar poluição secundária, o que é extremamente desfavorável (Ai; Zhang; Chen, 2011; Inbaraj; Chen, 2011).

Deste modo, para todas as amostras (OFM200, OFM300, OFM400 e OFM500), coletou-se alíquotas nos intervalos de tempo após a adsorção (início da

reação fotocatalítica), e entre 30 e 90 minutos de reação de descoloração apenas do corante azul de metileno, conforme ilustrado na Figura 43. Vale ressaltar também que foi feita a análise da concentração de ferro na solução inicial do corante azul de metileno adicionada no fotoreator, e nenhuma porcentagem de ferro foi encontrada.

Figura 43. Lixiviação de ferro em função do tempo de iluminação para os óxidos de ferro sintetizados por micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Iniciando a discussão por comparar os resultados da concentração de ferro (em mg L⁻¹) no meio após a reação fotocatalítica para as amostras OFM400 e OFM500, observa-se que os valores foram muito próximos e extremamente pequenos; sendo que para o primeiro a faixa de concentração foi de 0,072 a 0,080 mg L⁻¹, ao passo que no segundo variou de 0,068 a 0,087 mg L⁻¹.

No entanto, para as amostras OFM200 e OFM300, os resultados diferiram dos encontrados para os óxidos discutidos no parágrafo anterior. Observou-se que para o OFM200, após o processo de adsorção de 30 minutos (início da reação), a concentração de ferro aumentou consideravelmente para aproximadamente 0,290 mg L⁻¹. Porém, com o decorrer do processo fotocatalítico, a concentração foi diminuindo gradativamente nos tempos de 30 e 60 minutos (0,183 e 0,160 mg L⁻¹, respectivamente), apresentando um leve aumento (0,191 mg L⁻¹) após 90 minutos de

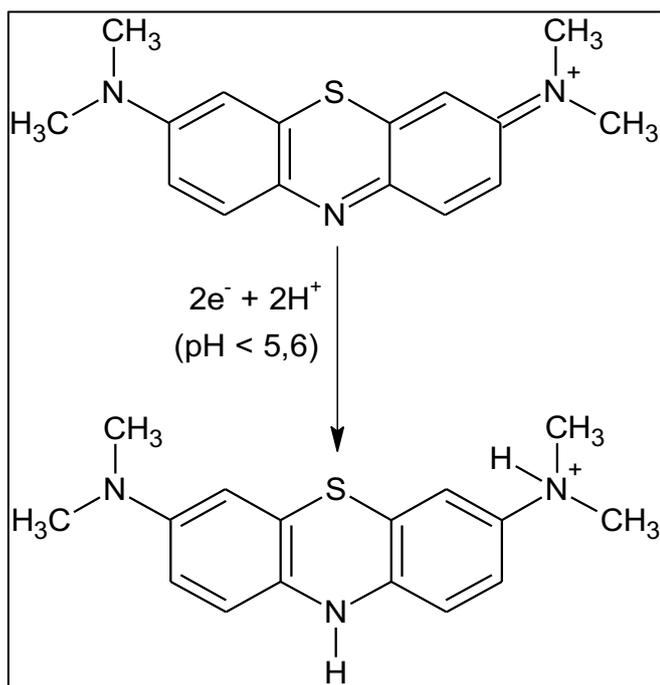
reação. Já para o OFM300 ocorreu comportamento contrário: o teor de Fe na solução foi aumentando entre o início da reação (após a adsorção) até 60 minutos, variando na faixa de 0,068 a 0,137 mg L⁻¹, e, em seguida, a concentração decresceu para 0,094 mg L⁻¹ com o término do processo (Figura 43).

Discutindo os resultados encontrados, tem-se que para o OFM400 e OFM500, os valores obtidos estão em concordância, visto que ambas as amostras são compostas de hematita (α -Fe₂O₃), de acordo com o DRX, e apresentam características estruturais e composicionais semelhantes. Entretanto, para o OFM300, sendo hematita amorfa, a faixa de concentração de ferro na solução aumentou, se comparado às amostras discutidas anteriormente, mas não de forma expressiva como para OFM200, que apresentou maior teor de ferro em solução, e também, maior atividade fotocatalítica após 90 minutos de reação.

Conforme discutido na seção dos resultados fotocatalíticos, a presença de íons ferro (Fe²⁺ e/ou Fe³⁺) na solução, pode acelerar a degradação do contaminante orgânico via reação de Fenton (Pang *et al.*, 2016). Sendo assim, analisando os resultados dos testes de lixiviação de ferro, é possível analisar que um dos fatores nos quais podem ter contribuído para o maior desempenho do OFM200 na fotocatalise heterogênea, é o maior teor de ferro no meio reacional que pode ter acelerado as reações de degradação do corante azul de metileno (MB), visto que no decorrer da reação, a concentração de Fe diminui gradativamente com o tempo de iluminação, até apresentar uma leve ascensão após 90 minutos, fato que já seria esperado, uma vez que aumentou-se o tempo de contato do óxido de ferro com a solução.

Outro aspecto que também pode ser considerado é a variação do pH durante o processo fotocatalítico. A única amostra que apresentou diminuição de pH após 90 minutos, foi o OFM200, atingindo um valor de 4,53 após o final da reação. De acordo com a literatura, a adição do azul de metileno em dispersão aquosa já resulta em uma diminuição do pH, fato este que pode estar relacionado a uma modificação da estrutura do azul de metileno em meio ácido, sendo que a uma faixa de pH abaixo de 5,6, tem-se o seguinte comportamento para o respectivo corante (Scotti *et al.*, 2006; Hegyesi; Vad; Pukánszky, 2017):

Figura 44. Estrutura do azul de metileno em pH abaixo de 5,6.



Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de Scotti *et al.* (2006).

Diante do exposto, pode-se concluir que os materiais sintetizados apresentaram boa estabilidade em meio aquoso, visto que as concentrações de ferro na água foram muito baixas (Figura 43). Deste modo, após o tratamento dos efluentes têxteis utilizando estes óxidos como fotocatalisadores, os mesmos podem ser lançados nos corpos d'água, visto que o teor de ferro se encontra abaixo do padrão de lançamento de efluentes para o ferro dissolvido, que apresenta valor máximo de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$, de acordo com a Resolução do CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. No entanto, para um descarte adequado, deveria ser feito o controle do pH, uma vez que a condição de lançamento de efluentes é que o mesmo esteja em faixa de pH entre 5 e 9 (CONAMA, 2011).

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da rota de síntese empregando o aquecimento assistido por micro-ondas do sal precursor nitrato de ferro(III) nonahidratado foi possível obter, em faixas de temperatura de 200 a 500°C, nanopartículas de óxidos de ferro, em um curto período de tempo e utilizando apenas um reagente, com propriedades adequadas ao emprego na fotocatalise heterogênea de corantes.

As fases de óxidos de ferro obtidas foram hematita de natureza amorfa para o nitrato de ferro tratado a 200 e 300°C (OFM200 e OFM300), e hematita cristalina de estrutura romboédrica (α -Fe₂O₃) quando o sal de ferro precursor foi aquecido a 400 e 500°C (OFM400 e OFM500) empregando a síntese baseada no aquecimento assistido por micro-ondas.

Comparando as propriedades dos óxidos de ferro sintetizados com base nas técnicas de caracterização, tem-se que as hematitas amorfas sintetizadas a 200 e 300°C apresentaram maior área superficial específica, se comparada às hematitas sintetizadas entre 400 e 500°C; que, em contrapartida, apresentaram menor diâmetro médio das partículas. As propriedades ópticas das hematitas (amorfas e cristalinas) sintetizadas em diferentes temperaturas foram analisadas a partir dos espectros de absorção na faixa UV-Vis, mostrando forte absorção nas regiões espectrais ultravioleta (200-400 nm) e visível (400-800 nm). Todas as partículas formaram grandes aglomerados em uma forma porosa e esponjosa.

As hematitas sintetizadas em todas as temperaturas, apresentaram excelente atividade fotocatalítica, avaliada em relação a porcentagem de descoloração dos corantes azul de metileno (MB), alaranjado de metila (MO) e cristal de violeta (CV). Para o corante MB, as porcentagens de descoloração encontradas variaram entre 87 a 98% aos 90 minutos de reação, sendo a amostra OFM200 a de maior desempenho fotocatalítico. Para todos os óxidos de ferro sintetizados (OFM200, OFM300, OFM400 e OFM500), o modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, levando-se a inferir que ocorre uma reação relativamente rápida atingindo o equilíbrio de adsorção, seguida por uma etapa lenta de reação na superfície, que é a determinante da velocidade.

Para a descoloração fotocatalítica do corante alaranjado de metila (MO), as amostras mais promissoras foram a OFM200 e OFM300, cuja porcentagem de descoloração fotocatalítica foram 97% e 89% e da adsorção (no escuro) foram 69 e 67%, respectivamente. Deste modo, pode-se constatar que a descoloração do corante

MO foi devido ao processo de adsorção combinado com a fotocatalise heterogênea. Para as amostras OFM200 e OFM300, o modelo cinético de segunda ordem ajustou-se bem aos dados experimentais, ao passo que para as amostras OFM400 e OFM500, o modelo de pseudo-primeira ordem de L-H foi melhor ajustado aos resultados obtidos com a realização dos experimentos.

Quando o processo fotocatalítico foi estudado mediante o emprego do corante cristal de violeta (CV) como modelo de contaminante, constatou-se que as nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) amorfo (OFM200 e OFM300) foram eficientes quanto a descoloração deste corante após 90 minutos de reação fotocatalítica. O modelo cinético de segunda ordem ajustou-se melhor aos resultados experimentais empregando o fotocatalisador OFM200, e, o modelo de pseudo-primeira ordem de L-H descreveu mais adequadamente a cinética do processo fotocatalítico da amostra OFM300.

Por fim, pode-se inferir que os óxidos de ferro sintetizados apresentaram boa estabilidade em meio aquoso, quando avaliados a partir da fotocatalise do corante azul de metileno, visto que as concentrações de ferro foram muito baixas, levando-se a concluir que os materiais obtidos empregando a rota de síntese mediada pelo uso do micro-ondas, gera óxidos de ferro com propriedades adequadas para o emprego em processos de tratamento de efluentes contaminados com corantes têxteis.

REFERÊNCIAS

ABD-ELHAMID, A. I.; ALI, H. H.; NAYL, A. A. Modification of sugarcane bagasse as a novel lignocellulosic biomass adsorbent nanocomposite to improve adsorption of methylene blue. **Cellulose**, v. 30, p. 5239–5258, 2023.

ABDULAH, J. A. A.; et al. Effect of Calcination Temperature and Time on the Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles: Green vs. Chemical Method. **Materials**, v. 16, p. 1798, 2023.

ABDULKADIR, I.; et al. The Effect of Synthesis Method on the Structure, and Magnetic and Photocatalytic Properties of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticle. **South African Journal of Chemistry**, v. 71, p. 68-78, 2018.

ABEBE, B.; MURTHY H. C. A.; DESSIE, Y. Synthesis and Characterization of Ti–Fe Oxide Nanomaterials: Adsorption–Degradation of Methyl Orange Dye. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 45, p. 4609–4620, 2020.

AHMED, N. et al. Insight into the adsorption thermodynamics, kinetics, and photocatalytic studies of polyaniline/SnS₂ nanocomposite for dye removal. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 10, p. 100321, 2023.

AI, L.; ZHANG, C.; CHEN, Z. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1515-1524, 2011.

ALI, H. M.; SHEHATA, S. F.; RAMADAN, K. M. A. Microbial decolorization and degradation of crystal violet dye by *Aspergillus niger*. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 2917-2926, 2016.

ALSALKA, Y.; et al. Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nanostructures: Facts, perspectives, and expectations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 1065–1095, 2019.

ASLAM, M.; et al. The evaluation of the photocatalytic activity of magnetic and non-magnetic polymorphs of Fe₂O₃ in natural sunlight exposure: A comparison of photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 451, p. 128-140, 2018.

ATKINS, P.; De Paula, J. **Físico-Química**. Sétima Edição. Vol. 3. LTC: Rio de Janeiro, 2004.

ATTIA, N. F.; et al. Iron oxide nanoparticles and their pharmaceutical applications. **Applied Surface Science Advances**, v. 11, p. 100284, 2022.

AYYUB, P. et al. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃. **Journal of Physics C: Solide State Physics**, v. 21, p. 2229-2245, 1988.

BAABU, P. R. S.; et al. Iron Oxide Nanoparticles: A Review on the Province of Its Compounds, Properties and Biological Applications. **Materials**, v. 16, p. 59, 2023.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.

BHAUMIK, A.; SAMANTA, S.; MAL, N. K. Iron oxide nanoparticles stabilized inside highly ordered mesoporous silica. **PRAMANA — Journal of Physics**, v. 65, n. 5, p. 855–862, 2005.

BHAVANI, P.; et al. Manipulation over Phase Transformation in Iron Oxide Nanoparticles via Calcination temperature and Their Effect on Magnetic and Dielectric properties. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 53, n. 9, p. 1-20, 2017.

CAO, Z.; et al. Facile synthesis of mesoporous hematite/carbon nanosheet for superior photodegradation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 107, p. 42-49, 2017.

CAO, Z.; et al. One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis. **Ceramics International**, v. 41, p. 2806-2812, 2015.

CARVALHO, J. T. T.; et al. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 24744–24755, 2021.

CHAKRAVARTY, M.; et al. α -Fe₂O₃/TiO₂ Hybrids with Tunable Morphologies as Efficient Photocatalysts and Positive Electrodes for Supercapacitors. **ChemistrySelect**, v. 3, p. 3284-3294, 2018.

CHONG, M. N.; et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Publicada no DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2011>> Acesso em: 13/12/2018.

CRESCENZI, V.; QUADRIFOGLIO, F.; VITAGLIANO, V. Interaction of Crystal Violet and Polyanions in Aqueous Solution. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 5, p. 917-927, 1967.

DARABIAN, L. M.; et al. Synthesis of nanostructured iron oxides and study of the thermal crystallization process using DSC and *in situ* XRD experiments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 285, p. 126065, 2022.

ELSHABRAWY, S. O.; et al. Wastewater treatment via sugarcane bagasse Pulp. **International Journal of Environmental Science and Technology** (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04831-x>.

FARAHMANDJOU, M.; SOFLAEE, F. Synthesis and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanoparticles by Simple Co-Precipitation Method. **Physical Chemistry Research**, v. 3, n. 3, p. 191-196, 2015.

FIGUEIREDO, J. L. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOUAD, D. E.; et al. Effects of sono-assisted modified precipitation on the crystallinity, size, morphology, and catalytic applications of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: A comparative study. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 59, p. 1-15, 2019.

GADALLA, A. M.; YU, H. Thermal decomposition of Fe(III) nitrate and its aerosol. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 6, p. 1233-1236, 1990.

GAREEV, K. G. Diversity of Iron Oxides: Mechanisms of Formation, Physical Properties and Applications. **Magnetochemistry**, v. 9, p. 119, 2023.

GE, Y.-L. et al. Enhanced adsorption and catalytic degradation of organic dyes by nanometer iron oxide anchored to single-wall carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 488, p. 813–826, 2019.

GERMSCHEIDT, R. L.; et al. Photochemical Pre-Treatment to Quantify Iron in Thin Films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 7, p. 958-966, 2023.

GONG, X.; et al. Effective adsorption of crystal violet dye on sugarcane bagasse–bentonite/ sodium alginate composite aerogel: Characterisation, experiments, and advanced modelling. **Separation and Purification Technology**, v. 286, p. 120478, 2022.

HABIBI, M. H.; KIANI, N. Preparation of single-phase α -Fe(III) oxide nanoparticles by thermal decomposition. Influence of the precursor on properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, p. 573–577, 2013.

HEGYESI, N.; VAD, R. T.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge. **Applied Clay Science**, v. 148, p. 50-55, 2017.

HENRIQUES, A. B.; et al. Caracterização de hematita e estudo do potencial zeta. In: **XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Gramado, p. 15-22, 2009.

HU, L.; et al. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, p. 198-205, 2011.

INBARAJ, B. S.; CHEN, B. H. Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid). **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8868-8876, 2011.

JING, Z. Preparation and magnetic properties of fibrous gamma iron oxide nanoparticles via a nonaqueous medium. **Materials Letters**, v. 60, p. 2217–2221, 2006.

JJAGWE, J.; OLUPOT, P. W.; CARRARA, S. Iron oxide nanoparticles/nanocomposites derived from steel and iron wastes for water treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 343, p. 118236, 2023.

KALYANI, D. C.; et al. Biodegradation and Detoxification of Reactive Textile Dye by Isolated *Pseudomonas* sp. SUK1. **Water Environment Research**, v. 81, n. 3, p. 298–307, 2009.

KANT, R.; KUMAR, N; DUTTA, V. Fabrication of micro/nanostructured α -Fe₂O₃ hollow spheres: effect of electric field on the morphological, magnetic and photocatalytic properties. **RSC Advances**, v. 6, p. 65789–65798, 2016.

KARIMI, M.; et al. Amorphous and nanocrystalline hematite photocatalysts synthesized in ferric chloride-choline chloride acting as a green and reactive synthesis medium. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 181, p. 816–822, 2019.

KNUTSON, T. R.; et al. A Fresh Look at the Crystal Violet Lab with Handheld Camera Colorimetry. **Journal of Chemical Education**, v. 92, n. 10, p. 1692–1695, 2015.

KUMAR, R.; et al. In-Situ Carbon Coated Iron Oxide (ISC-Fe₂O₃) as an Efficient Material for Photocatalytic Degradation. **Glass Physics and Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 63–68, 2023.

KUMAR, S.; GUPTA, S.K.; SINGH, A. Determination of Optical Properties of γ -Fe₂O₃ Crystalline Phase Synthesized from Ferritin sing UV-VIS Absorption Spectrum. **Advanced Materials and Radiation Physics (AMRP 2020)**. AIP Conf. Proc. 2352, 020067-1–020067-5; <https://doi.org/10.1063/5.0052995>

KUSTOV, L. M.; et al. Microwave synthesis of nanosized iron-containing oxide particles and their physicochemical properties. **Russian Chemical Bulletin**, v. 72, n. 3, p. 583—601, 2023.

LAGO, R. M.; PINTO, P. S.; LANZA, G. D.; ARDISSON, J. D. Controlled Dehydration of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ to Fe_2O_3 : Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of β -Lactam Antibiotics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 310-317, 2019.

LASSOUED, A.; et al. Control of the shape and size of iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. **Results in Physics**, v. 7, p. 3007-3015, 2017.

LI, X.; et al. Dendritic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposites with improved visible light photocatalytic activity. **RSC Advances**, DOI: 10.1039/c5cp06681f, 2016.

LIAO, X.; et al. Synthesis of amorphous Fe_2O_3 nanoparticles by microwave irradiation. **Materials Letters**, v. 50, p. 341–346, 2001.

LIU, A.; et al. Well-dispersed hematite nanoparticles decorating graphene nanosheets: Characterization and performance for methyl orange removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 6039–6044, 2017.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MACHALA, L.; ZBORIL, R.; GEDANKEN, A. Amorphous Iron(III) Oxides - A Review. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 4003-4018, 2007.

MANSOUR, H.; et al. Co-precipitation synthesis and characterization of tin-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with enhanced photocatalytic activities. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 114, p. 1-7, 2018.

MARINHO, J. Z.; et al. Rapid preparation of $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 572-576, 2014.

MELNIKOV, P.; et al. Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 145–151, 2014.

MITAR, I.; et al. The Effects of Surfactants and Essential Oils on Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Iron Oxides. **Crystals**, v. 12, p. 1567, 2022.

MONTES, S.; ATENAS, G. M.; VALERO, E. How fine particles on haematite mineral ultimately define the mineral surface charge and the overall floatability behavior. **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 107, p. 689-695, 2007.

MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, 2009.

MULLER, M.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ com análise morfológica e química do produto final. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 1, p. 9-14, jan./jun. 2014.

MURUGANANDHAM, M.; et al. Self-Assembled Fabrication of Superparamagnetic Highly Stable Mesoporous Amorphous Iron Oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 22493-22501, 2010.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2493–2497, 2008.

NOOR, A.; KHAN, S. A. Agricultural Wastes as Renewable Biomass to Remediate Water Pollution. **Sustainability**, v. 15, p. 4246, 2023.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. do C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. **Química Nova**, v. 26, v. 2, p. 170-176, 2003.

OULEGO, P. et al. Effect of the synthetic route on the structural, textural, morphological and catalytic properties of Iron(III) oxides and oxyhydroxides. **Dalton Transactions**, 2016, DOI: 10.1039/C6DT00247A.

PALADE, P.; et al. Structural, Magnetic, and Mössbauer Investigation of Ordered Iron Nitride with Martensitic Structure Obtained from Amorphous Hematite Synthesized via

the Microwave Route. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 2958-2966, 2017.

PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. Current Status of Textile Industry Wastewater Management and Research Progress in Malaysia: A Review. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 41, n. 8, p. 751-764, 2013.

PANG, Y. L.; et al. Research progress on iron oxid-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**, v. 42, p. 9-34, 2016.

PARK, J. Y.; OH, S. G.; HA, B. H. Characterization of Iron(III) Oxide Nanoparticles Prepared by Using Ammonium Acetate as Precipitating Agent. **Korean Journal of Chemical and Engineering**, v. 18, n. 2, p. 215-219, 2001.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, n. 1, p. 239–252, 1995.

PARKS, G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. **Chemical Reviews**, v. 65, n. 2, p. 177-198, 1965.

PEDROSA, J. et al. Controlled phase formation of nanocrystalline iron oxides/hydroxides in solution – An insight on the transformation mechanisms. **Materials Chemistry and Physics**, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.018>.

PERVEZ, S. A.; et al. Comparative Electrochemical Analysis of Crystalline and Amorphous Anodized Iron Oxide Nanotube Layers as Negative Electrode for LIB. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, p. 11219-11224, 2014.

PETCU, A. D.; et al. Specific interactions within micelle microenvironment in different charged dye/surfactant systems. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 9-17, 2016.

PORTE, L. H. M.; LEÃO, M. H. M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcápsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1582-1587, 2011.

QAMAR, M.; et al. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline Fe-doped titanium dioxide. **Catalysis Today**, v. 230, p. 158-165, 2014.

QIU, J.; et al. Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 499, p. 151–158, 2017.

RAJA, K.; *et al.* Sol-gel synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 86, p. 306–312, 2015.

REVATHY, R.; et al. Iron-based magnetic nanomaterials: Sustainable approaches of synthesis and applications. **Results in Engineering**, v. 18, p. 101114, 2023.

RIPOCHE, N. **Triphenylmethylium-based multitopic two-photon absorbers: synthesis and characterization**. Optics [physics.optics]. Université de Rennes; Australian National University, 2015. English. NNT: 2015REN1S149. tel-01929101.

RISTIĆ, M., et al. Transformation of low crystalline ferrihydrite to α -Fe₂O₃ in the solid state. **Journal of Molecular Structure**, v. 834–836, p. 454–460, 2007.

SCHWAMINGER, S. P.; et al. Formation of iron oxide nanoparticles for the photooxidation of water: Alteration of finite size effects from ferrihydrite to hematite. **Nature. Scientific Reports**, v. 7, p. 12609, 2017.

SCOTTI, R.; et al. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 208-212, 2006.

SELVARAJ, R.; et al. A recent update on green synthesized iron and iron oxide nanoparticles for environmental applications. **Chemosphere**, v. 308, p. 136331, 2022.

SHARMA, B. K. **Spectroscopy**. Krishna Prakashan Media Ltda. Goel Publishing House: 2019.

SHOW, B.; MUKHERJEE, N.; MONDAL, A. α -Fe₂O₃ nanospheres: facile synthesis and highly efficient photo-degradation of organic dyes and surface activation by nano-Pt for enhanced methanol sensing. **RSC Advances**, v. 6, p. 75347–75358, 2016.

SILVA, A. C. da; et al. Converting Fe-rich magnetic wastes into active photocatalysts for environmental remediation process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 335, p. 259–267, 2017.

SILVA, C. P.; et al. Synthesis of composites and study of the thermal behavior of sugarcane bagasse/iron nitrate mixtures in different proportions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 611-620, 2018.

SRIVASTAVA, D. N.; et al. Sonochemical Synthesis of Mesoporous Iron Oxide and Accounts of Its Magnetic and Catalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 1878-1883, 2002.

STODT, M. F. B. Chemistry of iron nitrate-based precursor solutions for spray-flame synthesis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, p. 24793, 2019.

SUN, S.; et al. MoS₂ and graphene as dual, cocatalysts for enhanced visible light photocatalytic activity of Fe₂O₃. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 2016. DOI 10.1007/s10971-016-4165-2

SURESH, R.; et al. Facile synthesis of cobalt doped hematite nanospheres: Magnetic and their electrochemical sensing properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134 p. 590-596, 2012.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THOMAS, N.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124082, 2021.

THOMMES, M.; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. **Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides**. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Marcel Dekker: 2002.

TRIFONOVA, M. Y.; et al. Adsorption of Organic Anions from Aqueous Solutions by Layered Silicates Modified with Cationic Surfactant. **Colloid Journal**, v. 73, n. 4, p. 540–545, 2011.

ULLAH, T.; et al. Adsorption of Remazol Brilliant Violet-5R from Aqueous Solution Using Sugarcane Bagasse as Biosorbent: Kinetic and Thermodynamic Studies. **Water**, v. 14, p. 3014, 2022.

UNGUREANU, E. L.; et al. Agricultural Byproducts Used as Low-Cost Adsorbents for Removal of Potentially Toxic Elements from Wastewater: A Comprehensive Review. **Sustainability**, v. 15, p. 5999, 2023.

VELOSO, C. H.; et al. Adsorption of polymers onto iron oxides: Equilibrium isotherms. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 779-788, 2020.

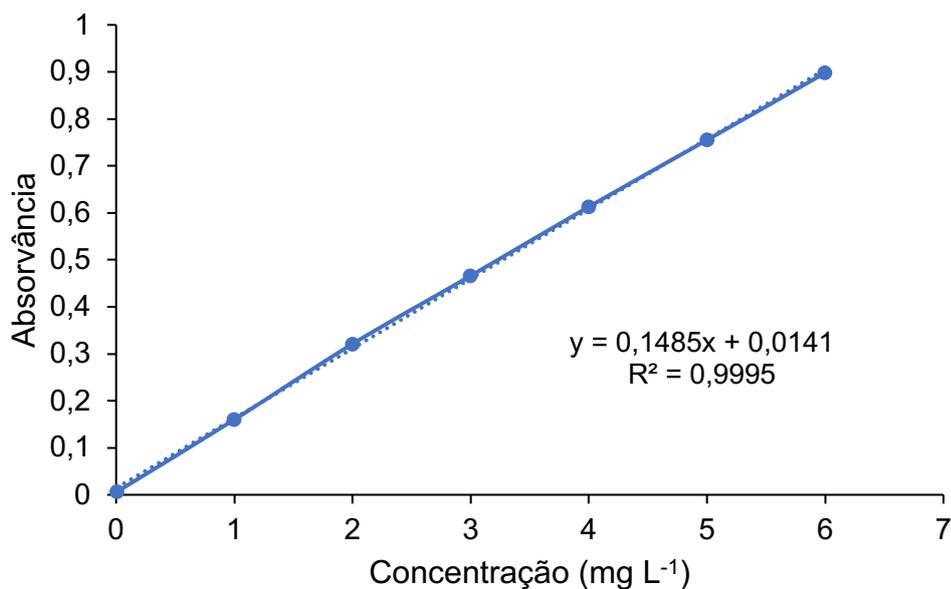
WANG, W.; HOWE, J. Y.; GU, B. Structure and Morphology Evolution of Hematite (α - Fe_2O_3) Nanoparticles in Forced Hydrolysis of Ferric Chloride. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 9203-9208, 2008.

WIECZOREK-CIUROWA, K.; KOZAK, A. J. The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 58, p. 647-651, 1999.

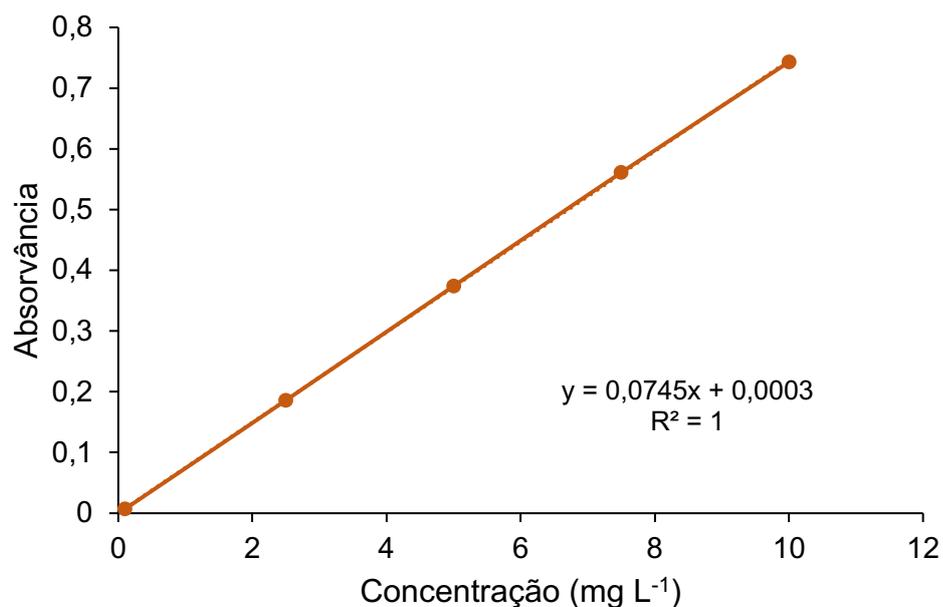
YAN, L. P.; et al. Greener synthesis of nanostructured iron oxide for medical and sustainable agro-environmental benefits. **Frontiers in Chemistry**, v. 10, p. 984218, 2022. DOI 10.3389/fchem.2022.984218.

ZHANG, S.; et al. Visible-Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Hierarchical Nanoheterostructures. **ChemPlusChem**, v. 78, p. 192–199, 2013.

Apêndice A

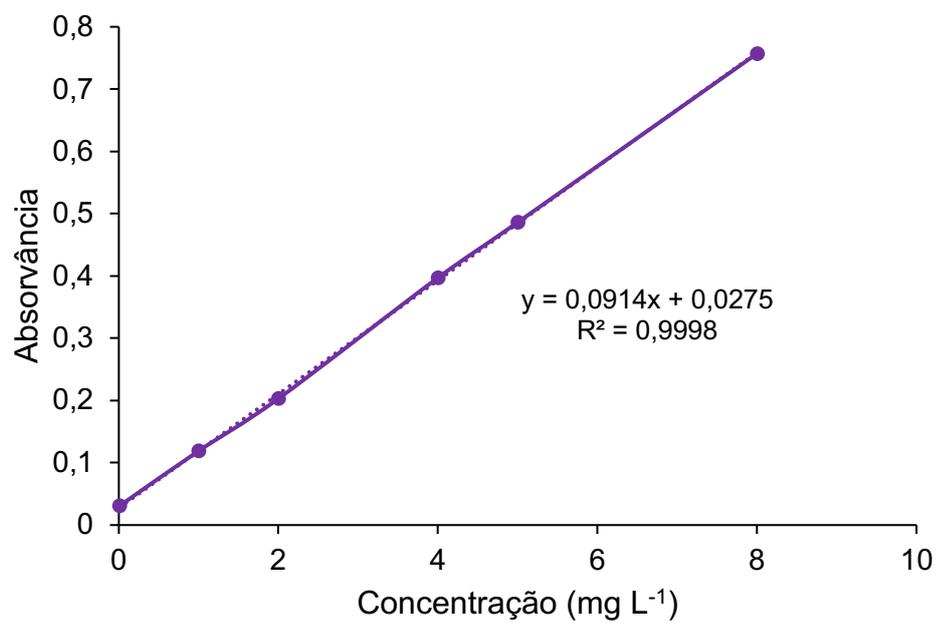
**Curva de calibração das soluções dos corantes azul de metileno (MB),
alaranjado de metila (MO) e cristal de violeta (CV)****Figura 1A.** Curva de calibração da solução de azul de metileno (MB).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2A. Curva de calibração da solução de alaranjado de metila (MO).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3A. Curva de calibração da solução de cristal de violeta (CV).

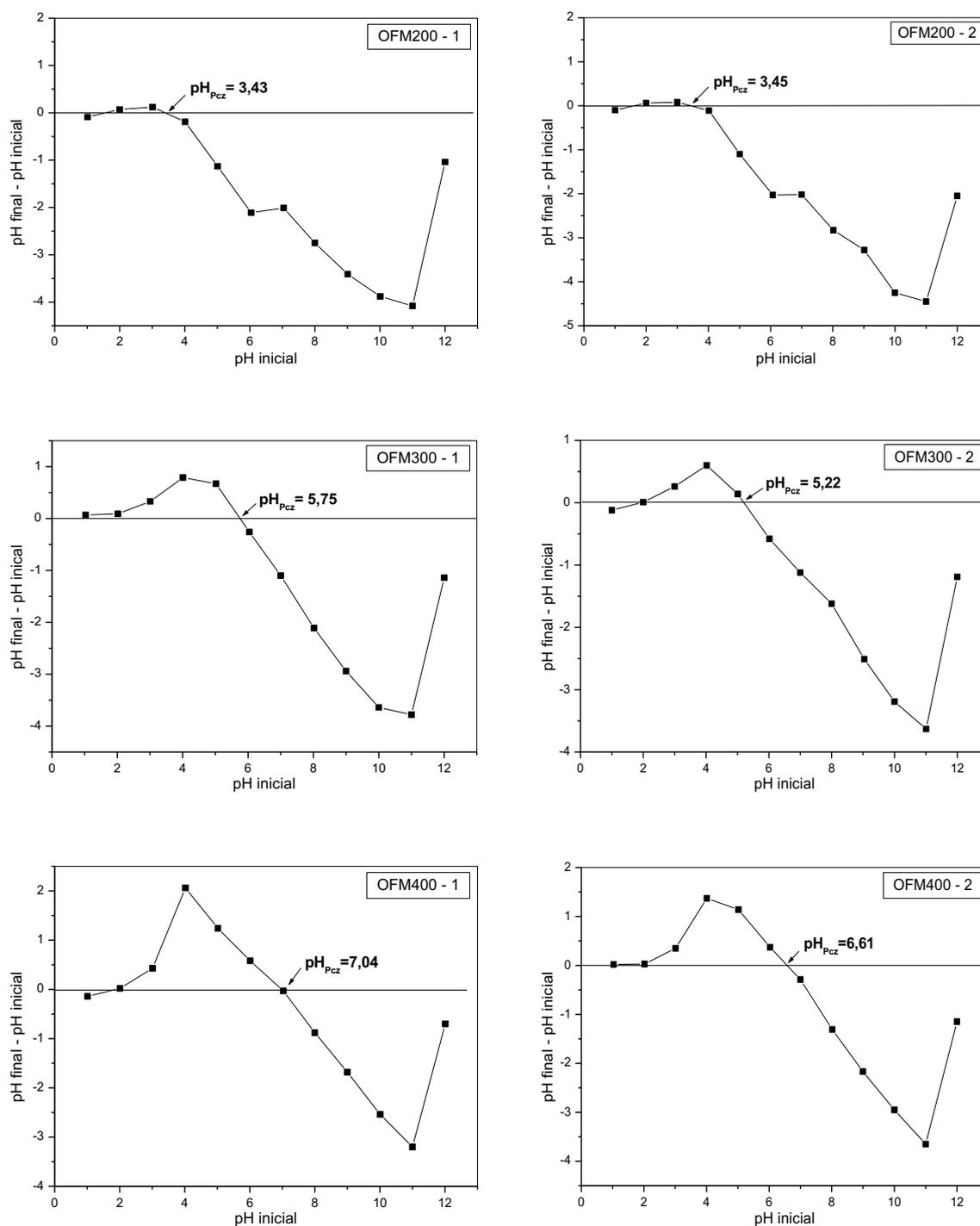


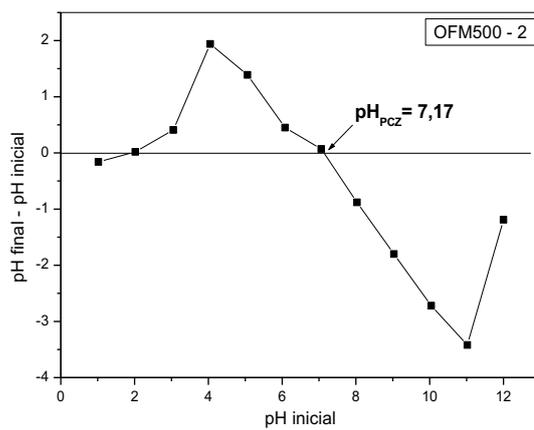
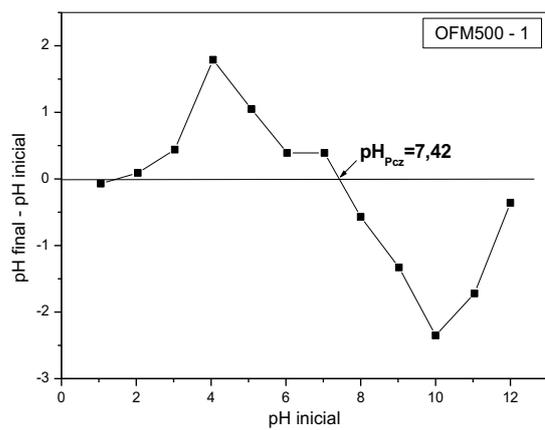
Fonte: Elaborado pelo autor.

Apêndice B

Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das nanopartículas de hematita

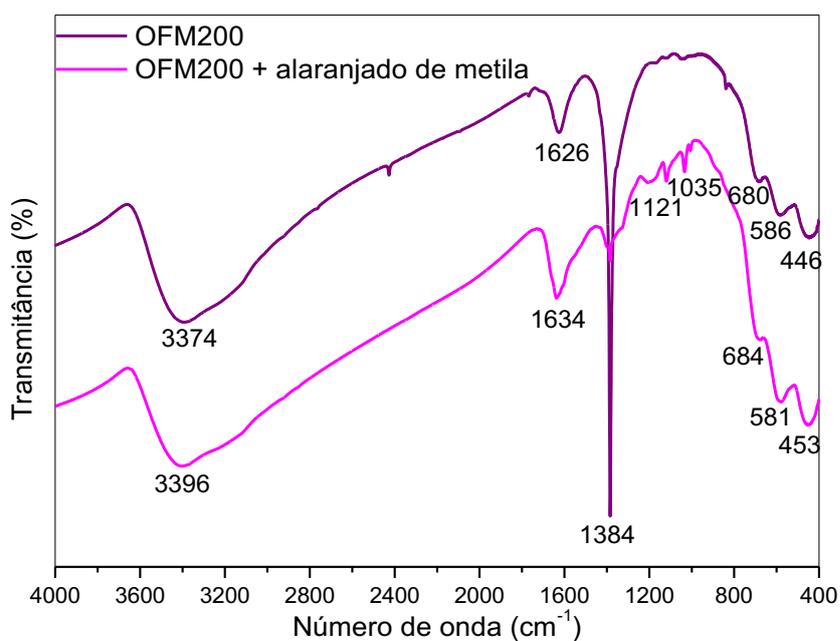
Figura 1B. Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das nanopartículas de hematita.



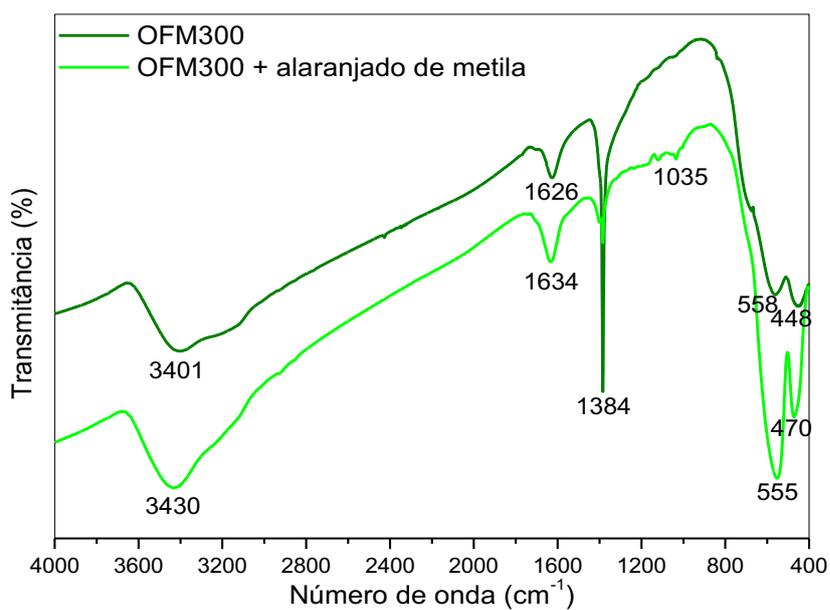


Fonte: Elaborado pelo autor.

Apêndice C

Espectros de infravermelho das amostras OFM200 e OFM300 antes e após a descoloração fotocatalítica do corante alaranjado de metila (MO)**Figura 1C.** Espectros de infravermelho da amostra OFM200 antes e após a reação fotocatalítica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2C. Espectros de infravermelho da amostra OFM300 antes e após a reação fotocatalítica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

CAPÍTULO 3: Síntese e caracterização de compósitos a partir de resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) e óxidos de ferro para emprego nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea

3.1 INTRODUÇÃO

Os resíduos agroindustriais são gerados na forma de matérias-primas, subprodutos ou produtos finais de diversas atividades e processos. Estudos apontam que cerca de 998 milhões de toneladas desses resíduos são criados anualmente, sendo a maioria depositados em lixões ou incinerados, promovendo consequências ambientais adversas (Awogbemi; Kallon, 2022).

Em adição, os resíduos agroindustriais são compostos principalmente por materiais lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) contendo diversos grupos de carbono e polifenólicos. Por conta disso, são considerados matérias-primas promissoras para adsorventes no tratamento de águas residuais, devido às suas características físicas e químicas (Almeida *et al.*, 2022; Elshabrawy *et al.*, 2023).

Neste contexto, grandes quantidades de materiais lignocelulósicos, como bagaço e palha de cana-de-açúcar são produzidas diariamente como resíduos, durante a produção de açúcar e etanol nas indústrias sucroalcooleiras do Brasil, sendo uma matéria-prima altamente abundante em biorrefinarias (Camargo *et al.*, 2023). Nos últimos anos, muitos esforços têm sido feitos para obtenção de produtos de alto valor agregado a partir do bagaço da cana (Thongsomboon; Baimark; Srihanam, 2023).

O bagaço de cana-de-açúcar (BC) é um dos subprodutos agroindustriais no qual ganhou bastante destaque durante a última década devido aos seus atributos únicos (Abd-Elhamid; Ali; Nayl, 2023). Adicionalmente, é composto por celulose, hemicelulose e lignina, que o torna rico em diversos grupos funcionais (carboxila e hidroxila) nos quais podem atuar como sítio de ligação de diversos contaminantes hidrossolúveis nos processos de modificação para aprimorar os métodos de adsorção, por meio de troca iônica e complexação (Carvalho *et al.*, 2021; Gong *et al.*, 2022; Abd-Elhamid; Ali; Nayl, 2023; Raj; Chauhan; Pal, 2023).

Todavia, a palha de cana-de-açúcar (PC) é também um produto agroindustrial comum, composto basicamente de folhas e pontas secas, rico em celulose, hemicelulose e lignina, apresentando baixas concentrações de extrativos e sais minerais. Este resíduo é queimado como fonte de energia para as usinas de açúcar, e, grande parte deste é descartado nos campos após a colheita, enfatizando a necessidade de desenvolver utilizações de valor agregado para este resíduo (Antunes *et al.*, 2022; Dias *et al.*, 2023; Costa *et al.*, 2023).

Nesta perspectiva, o bagaço e a palha da cana podem ser modificados quimicamente por pré-tratamentos ácidos e básicos ou convertido em

nanocompósitos magnéticos com a adição de óxidos de metais, melhorando sua capacidade de adsorção e favorecendo a separação do poluente da água, sendo um componente promissor como material de partida na produção de compósitos (ou biocompósitos), feitos a partir da mistura de diferentes materiais (Carvalho *et al.*, 2021; Kusuma *et al.*, 2023).

O compósito é um material essencial porque é amplamente utilizado em diversos setores, formado a partir da mistura de dois ou mais materiais. Neste interim, o bagaço e a palha da cana podem ser altamente eficientes para a fabricação de compósitos por serem de fácil obtenção, visto que o cultivo extensivo da cana mantém a oferta constante e estável. Quase todos os biocompósitos reforçados com fibras apresentam significativas vantagens de processamento, baixa densidade relativa, alta resistência específica, biodegradabilidade, baixo custo e propriedades renováveis (Kusuma *et al.*, 2023).

Por outro lado, pode-se destacar também os nanocompósitos magnéticos, formados a partir da incorporação de nanopartículas magnéticas (a exemplo dos óxidos de ferro) em uma matriz (magnética ou não magnética) (Obisesan *et al.*, 2023). Uma das principais vantagens na incorporação das fases magnéticas de óxido de ferro no campo da síntese de compósitos é a facilidade de separar o catalisador da mistura reacional após a conclusão da reação, além de atuarem como adsorventes eficientes para a remoção de poluentes (Kustov *et al.*, 2023; Revathy *et al.*, 2023).

As propriedades das nanopartículas de óxidos de ferro podem ser melhoradas através da modificação/funcionalização com diferentes agentes como polímeros e materiais carbonáceos, levando a formação dos compósitos. A modificação limita a aglomeração das nanopartículas em solução aquosa, além de aumentar a área superficial específica e a quantidade de grupos funcionais, nas quais podem melhorar os processos de adsorção e fotocatalise heterogênea (Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023).

Neste capítulo foram estudadas as características e propriedades de materiais compósitos sintetizados a partir do aquecimento assistido por micro-ondas de misturas entre os resíduos da cana (bagaço e palha) com nanopartículas de óxidos de ferro, bem como seu emprego nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea, empregando o corante azul de metileno (MB) como modelo de contaminante.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais utilizados

Os principais resíduos da cana-de-açúcar – bagaço e palha – foram coletados na Fazenda Salgado, sede da Coopama (Cooperativa dos Produtores Associados de Cana e seus Derivados da Microrregião de Abaíra), localizada no município de Abaíra, interior do estado da Bahia. O bagaço de cana foi coletado da safra de maio a novembro de 2017, enquanto a palha (composta de folhas secas de coloração marrom e amarelada) foi coletada diretamente do campo, obtida após a colheita da cana.

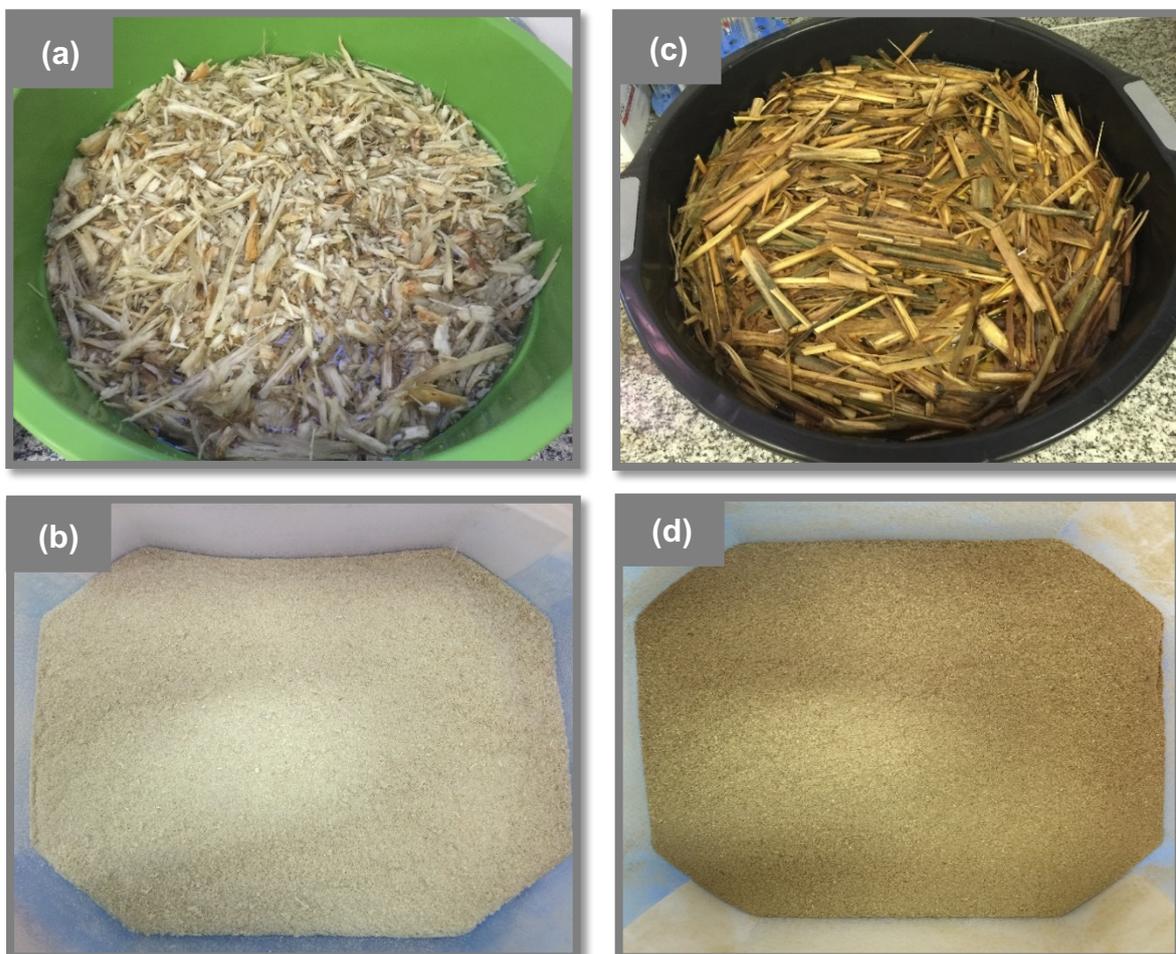
O sal nitrato de ferro(III) nonahidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (Synth), sem nenhum tratamento prévio, bem como o óxido de ferro resultante da decomposição térmica assistida por micro-ondas na temperatura de 200°C (item 2.2.2) também foram utilizados na etapa de preparação dos compósitos. O corante empregado como modelo de contaminante para realização dos testes de adsorção e fotocatalise heterogênea foi o azul de metileno (Synth).

3.2.2 Pré-tratamento do bagaço e palha da cana-de-açúcar

Após a coleta, o bagaço e a palha da cana foram pré-tratados. As fibras do bagaço foram separadas e lavadas em água corrente para a remoção de impurezas mais grosseiras e superficiais, tais como: areia, folhas, entre outros. Em seguida, as mesmas foram imersas em banho de água destilada por 72 horas com troca da água a cada 12 horas (Figura 45(a)), seguido de lavagem com água ultrapura. Posteriormente, o bagaço foi seco em estufa (Solab, SL 102/480) a 60°C até atingir massa constante, que perdurou por aproximadamente 72 horas. Por fim, esta biomassa foi triturada em um moinho de facas tipo Willey (Marconi, MA-680) e peneirada a 30 *mesh* (Figura 43 (b)). Vale ressaltar que este procedimento foi adaptado dos trabalhos de Silva *et al.* (2008), Paulo (2014) e Silva *et al.* (2018).

Adicionalmente, a palha da cana (composta por folhas secas) foi cortada em tamanhos de aproximadamente 20 cm, para facilitar o processo de lavagem. Sendo assim, este resíduo foi pré-tratado, seguindo o mesmo procedimento que o bagaço de cana, conforme descrito no parágrafo anterior (Figuras 45(c) e (d)).

Figura 45. (a) Fibras do bagaço de cana-de-açúcar imersas em banho de água destilada; (b) bagaço de cana moído e peneirado a 30 mesh; (c) palha da cana, imersa em banho de água destilada; (d) palha da cana moída e peneirada a 30 mesh.



Fonte: Elaborado pelo autor.

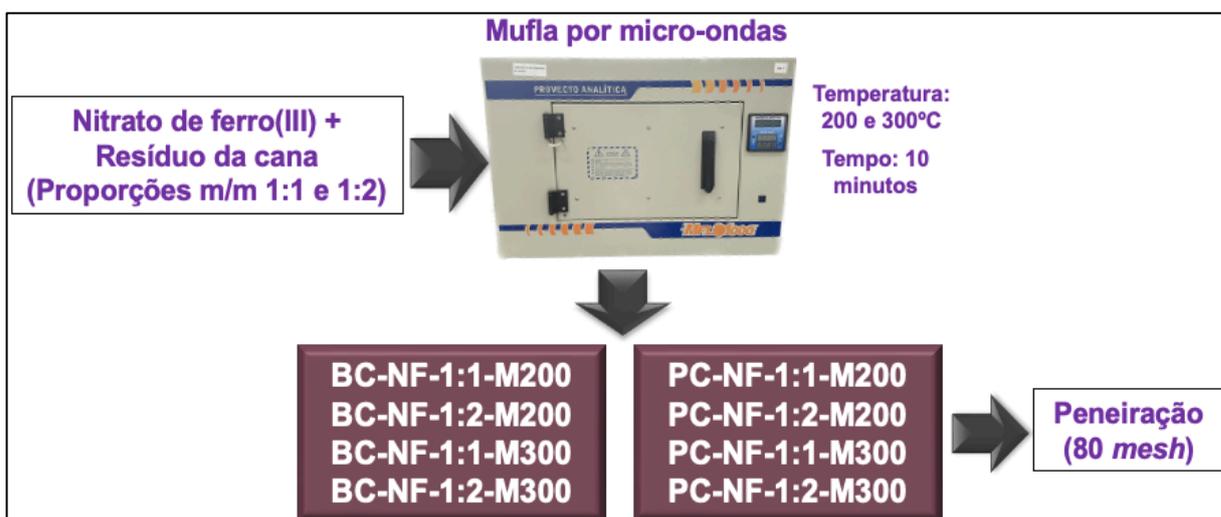
3.2.3 Síntese dos compósitos material carbonáceo/óxido de ferro

Os materiais compósitos foram sintetizados a partir de duas rotas diferentes. A primeira síntese foi obtida a partir da mistura dos resíduos da cana, bagaço (BC) e palha (PC), com o sal nitrato de ferro(III) (NF) na proporção (massa/massa) 1:1 e 1:2, e, em seguida, foram tratados termicamente na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300°C por 10 minutos (Figura 46). Em adição, preparou-se 32,0 g das misturas precursoras BC-NF e PC-NF para cada proporção, sendo que uma parte de cada mistura foi caracterizada por Análise Térmica (TG e DTA) e Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e a outra parte foi tratada termicamente na mufla, com massa inicial da mistura em torno de 6,0 g. Os materiais resultantes do tratamento térmico foram todos peneirados a 80 *mesh* para garantir a homogeneidade granulométrica, e denominados de acordo com a proporção

entre o bagaço (BC), palha (PC) e nitrato de ferro (NF) e da temperatura empregada, sejam estes: BC-NF-1:1-M200, BC-NF-1:2-M200, BC-NF-1:1-M300, BC-NF-1:2-M300, PC-NF-1:1-M200, PC-NF-1:2-M200, PC-NF-1:1-M300, PC-NF-1:2-M300. Todas as amostras resultantes dessa síntese estão ilustradas na Figura 47.

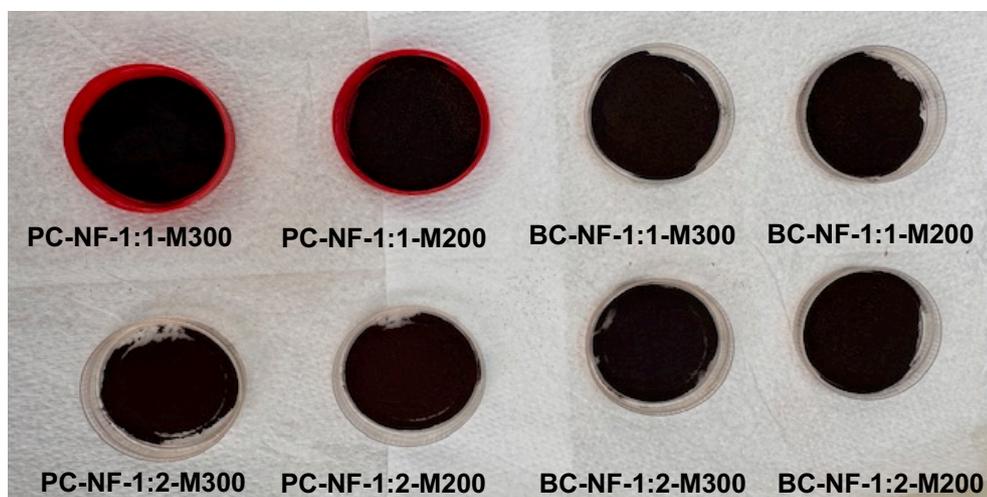
No entanto, após a síntese desses compósitos, os mesmos foram testados previamente na fotocatalise heterogênea do corante azul de metileno e, dentre estas, a que apresentou melhor desempenho e, desta forma, foi escolhida para melhor análise e caracterização foi a PC-NF-1:2-M200.

Figura 46. Esquema experimental da produção dos compósitos a partir da mistura entre o nitrato de ferro(III) e os resíduos da cana (bagaço e palha) nas proporções (massa/massa) de 1:1 e 1:2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

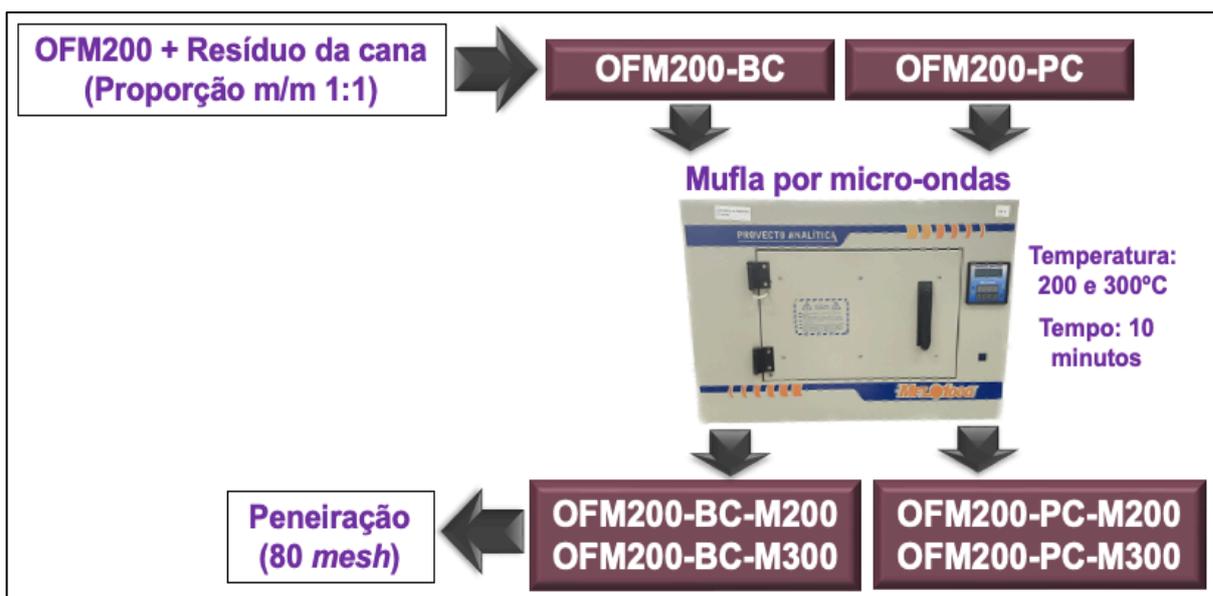
Figura 47. Compósitos material carbonáceo/óxido de ferro resultante da mistura do bagaço (BC) ou palha da cana (PC) com o sal nitrato de ferro(III) (NF), tratados termicamente na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

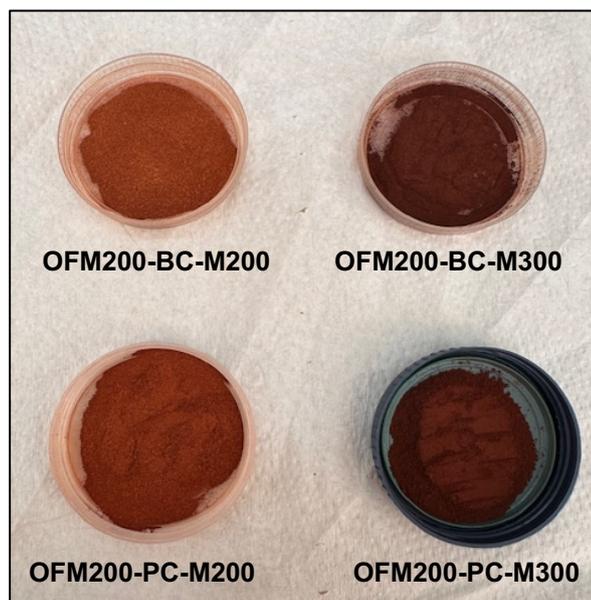
Uma vez que foram obtidos resultados satisfatórios da fotocatalise heterogênea empregando o óxido de ferro OFM200, a segunda rota de síntese consistiu na mistura mecânica deste material com o bagaço e a palha da cana na proporção (massa/massa) de 1:1. Deste modo, foram preparadas 4,0 g de cada uma das misturas, nas quais foram denominadas OFM200-BC (mistura do óxido OFM200 com o bagaço da cana) e OFM200-PC (mistura do OFM200 com a palha da cana). Em seguida, essas misturas foram aquecidas na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300°C por um tempo de 10 minutos (Figura 48). Após esta etapa, as amostras resultantes foram peneiradas a 80 *mesh* e denominadas de acordo com os constituintes das misturas e da temperatura empregada na síntese: OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200 e OFM200-PC-M300 (Figura 49).

Figura 48. Esquema experimental da produção dos compósitos a partir da mistura entre o óxido OFM200 e os resíduos da cana (bagaço e palha) na proporção (massa/massa) de 1:1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49. Compósitos material carbonáceo/óxido de ferro, resultante da mistura OFM200-BC e OFM200-PC tratadas na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.4 Caracterização

3.2.4.1 Materiais precursores

Conforme mencionado anteriormente, o bagaço e a palha de cana-de-açúcar pré-tratados foram caracterizados por Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinação do teor de cinzas e umidade. No entanto, em relação a caracterização do nitrato de ferro(III) e do óxido de ferro OFM200, os mesmos já foram discutidos no Capítulo 2 (item 2.2.3).

Teor de cinzas e umidade

A determinação de umidade e cinzas foi realizada seguindo o procedimento descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). Para tanto, o conteúdo de umidade das amostras de bagaço e palha da cana foram determinados a partir da quantidade de sólidos totais remanescentes após secagem a 105°C em estufa até atingir a massa constante. Já o teor de cinzas, para as amostras de bagaço e palha, foi expresso como a porcentagem de resíduo remanescente após a oxidação seca a uma temperatura de 550°C realizada em forno mufla por aproximadamente 6 horas. As análises foram feitas em triplicata e com o auxílio de pinças para a transferência

das cápsulas e dos cadinhos da mufla e da estufa para o dessecador, e posteriormente para a pesagem em balança analítica.

Para a determinação da umidade, inicialmente as cápsulas de porcelana (na qual foram colocadas as amostras) foram secas em estufa (Quimis) a uma temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 3 horas. Em seguida, as cápsulas foram arrefecidas em dessecador e pesadas vazias. Após este procedimento, pesou-se 3,0 g do bagaço ou da palha da cana nas cápsulas de porcelana (seca e tarada). As mesmas, com as amostras, foram levadas à estufa à 105°C , onde foram mantidas por 3 horas. Após o aquecimento no período estabelecido, os materiais foram resfriados em dessecador por aproximadamente 30 minutos e, logo depois, pesados em balança analítica. Por fim, as cápsulas com as amostras foram pesadas de hora em hora até que a massa ficasse constante. Para a determinação da umidade das amostras em questão, fez-se o seguinte cálculo utilizando a Equação 37:

$$\frac{N \times 100}{P} = \textit{Umidade a } 105^\circ\text{C em \% (m/m)} \quad \textbf{(Equação 37)}$$

em que N é a perda de massa por aquecimento (g), e P é a massa da amostra (g).

Na determinação do teor de cinzas (resíduo mineral), os cadinhos de porcelana foram aquecidos em mufla (Quimis) a uma temperatura de 550°C por 6 horas. Logo após este tempo, foram resfriados em dessecador por aproximadamente 30 minutos, sendo depois pesados. Em seguida, pesou-se 3,0 g das amostras de bagaço ou de palha nos cadinhos de porcelana, que foram transferidos para o forno mufla (em 550°C) até obter as cinzas (de coloração branca ou levemente acinzentada), no qual perdurou por um tempo de aproximadamente 6 horas. Os cadinhos com as cinzas do bagaço ou da palha da cana foram resfriados em dessecador por 30 minutos e pesados. O teor de cinzas das amostras foi calculado mediante a Equação 38:

$$\frac{N \times 100}{P} = \textit{Cinzas totais em \% (m/m)} \quad \textbf{(Equação 38)}$$

em que N é a perda de massa por aquecimento (em g), e P é a massa da amostra (g).

Análise Térmica (TG/DTG e DTA)

Os experimentos de TG e DTA foram realizados em equipamento TA-60 WS da Shimadzu; em atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}), rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, faixa de aquecimento de 25 a 1000°C , cadinho de platina.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada em equipamento Perkim Elmer – Spectrum 100, com varredura espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Para tanto, os resíduos da cana (BC e PC) foram misturados com KBr (previamente aquecido a 120°C) em pó e então prensados para formação das pastilhas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do bagaço e palha da cana puros foi analisada mediante o emprego da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento marca Tescan, e modelo VEGA 3 LMU. As amostras foram colocadas em um suporte metálico (*stub*) coberta com fita de carbono, e então metalizadas em equipamento Quorum Technologies, modelo Q150 RES, onde foi feito o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au). As micrografias foram obtidas nas condições de tensão de aceleração de 10kV e detector de elétrons secundários.

3.2.4.2 Compósitos material carbonáceo/óxido de ferro

Espectroscopia no Infravermelho de Reflectância Total Atenuada (ATR)

Para obtenção dos espectros de IR foi empregado o método de amostragem Reflectância Total Atenuada (ATR), realizada em equipamento Perkim Elmer – Spectrum Two, com varredura espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Difração de Raios X (DRX)

Os compósitos resultantes do tratamento térmico na mufla por micro-ondas foram caracterizados por DRX em equipamento Shimadzu, modelo XRD-7000, com variação angular de 10 - 80° (2θ), radiação de cobre, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD)

A caracterização espectral dos compósitos sintetizados foi obtida mediante emprego da técnica ERD na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm . As análises de ERD foram feitas em equipamento Shimadzu, modelo UV – 2600,

utilizando sulfato de bário como material de referência. Os valores da energia de *band gap* de cada um dos materiais sintetizados foram calculados a partir do método de Tauc, representado pela Equação 33.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de avaliar a morfologia da superfície dos compósitos sintetizados. Esta técnica foi feita em equipamento marca Tescan, e modelo VEGA 3 LMU, no qual as amostras foram colocadas em um suporte metálico (*stub*) coberta com fita de carbono, e então metalizadas em equipamento Quorum Technologies, modelo Q150 RES, onde foi feito o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au). As micrografias foram obtidas nas condições de tensão de aceleração de 10kV e detector de elétrons secundários.

Local de realização das técnicas de caracterização

A Tabela 14 traz as principais informações sobre a Instituição de Ensino e seus respectivos laboratórios onde foram realizadas as análises descritas anteriormente.

Tabela 14. Laboratório e Instituições nos quais foram realizadas todas as caracterizações estudadas.

Técnica de Caracterização	Local de Análise
Teor de cinzas e umidade	Laboratório do Departamento de Ciências da Vida (DCV) - Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Análise Térmica (TG/DTA)	Laboratório GPMC – Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier/Reflectância Total Atenuada (ATR)	Laboratório GPMC – Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Difração de Raios X (DRX)	IFBaiano – <i>Campus</i> Catu/BA
Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD)	Laboratório GPMC – Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Laboratório LCM - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA)

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.5 Testes de Fotocatálise Heterogênea

Os testes fotocatalíticos foram realizados empregando o reator fotocatalítico fabricado artesanalmente (Figura 16) de mesma configuração utilizado nos ensaios anteriores com os óxidos de ferro (ver item 2.2.4.1).

Neste interim, os compósitos sintetizados foram testados na remoção do corante azul de metileno (MB) em solução aquosa, com concentração inicial de 70 mg L⁻¹. Inicialmente foi realizado o teste de fotólise, sem adição dos catalisadores, adicionando 400 mL da solução do corante MB ao reator fotocatalítico. Em seguida, a solução foi irradiada pela lâmpada a vapor de mercúrio, sendo coletadas amostras em intervalos de tempo de 5 a 90 minutos. Logo após, foram realizados os testes fotocatalíticos nas mesmas condições da fotólise, sendo que a quantidade dos fotocatalisadores empregados foi de 200 mg. O sistema foi mantido sob agitação, no escuro, por um tempo de 30 minutos, para que fosse estabelecido o equilíbrio de adsorção/dessorção entre a solução, contendo o corante, e a superfície dos fotocatalisadores. Então, a lâmpada de vapor de mercúrio foi ligada e, após a incidência de radiação no sistema, recolheu-se as amostras nos intervalos de tempo pré-determinados. Por fim, as amostras foram centrifugadas (equipamento Quimis) por 5 minutos, e as concentrações remanescentes do corante MB foi quantificada por um espectrofotômetro UV-Vis (Kasuaki) (PG Instruments, modelo T60) no comprimento de onda de máxima absorvância de 666 nm. O cálculo da porcentagem de descoloração dos corantes em cada intervalo de tempo também foi feito através da Equação 34 (item 2.2.4.2). Vale ressaltar que todos os testes foram repetidos, três vezes, nas mesmas condições experimentais.

3.2.6 Testes de Adsorção

Para avaliar a capacidade adsortiva dos materiais sintetizados a partir dos resíduos da cana (bagaço e palha) e dos óxidos de ferro, bem como obter as isotermas de adsorção, testes de adsorção foram realizados utilizando como adsorventes os compósitos preparados. O adsorvato, por sua vez, foi o corante azul de metileno (MB).

O seguinte procedimento foi adotado para obtenção das isotermas de adsorção: 100 mg de cada um dos adsorventes preparados foram adicionados em 100 mL da solução do corante, nas seguintes faixas de concentração: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; e 6,0 mg L⁻¹. Os sistemas resultantes foram mantidos em agitação (120 rpm) por um período de 60 minutos e, logo após, centrifugados por 15 minutos. Todos os

testes de adsorção foram realizados à temperatura de $23\pm 2^\circ\text{C}$. Por fim, o sobrenadante foi analisado por espectrometria UV-Vis, em um espectrofotômetro marca Kasuaki, para determinar a concentração remanescente do corante azul de metileno (C_e) no comprimento de onda de 666 nm, empregando a curva de calibração absorvância *versus* concentração. Então, a quantidade de material adsorvido pelas amostras sólidas ($q_e = \text{mg g}^{-1}$) foi determinada pela Equação 2 (ver item 1.8.2 – equilíbrio de adsorção).

As isotermas de adsorção experimentais foram obtidas a partir de gráficos de q_e *versus* C_e , sendo q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio. Após a obtenção das isotermas de adsorção experimentais, estas foram ajustadas aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, em que as equações não-lineares empregadas para obtenção das isotermas baseadas nestes modelos foram as Equações 3 e 5 (ver item 1.8.2 – equilíbrio de adsorção).

Adicionalmente, para analisar a característica da isoterma de adsorção obtida pela aplicação do modelo de Langmuir, foi calculado o parâmetro de equilíbrio (R_L), por meio da Equação 4 (ver item 1.8.2 – equilíbrio de adsorção). A porcentagem de remoção do corante azul de metileno (MB) por adsorção também foi calculada, para melhor discussão dos resultados de adsorção em função da concentração inicial do corante MB (C_0), utilizando a equação:

$$\% \text{ Remoção do MB} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{(Equação 39)}$$

Vale ressaltar que esta equação foi aplicada para cada faixa de concentração inicial da solução do corante empregada (1,0 a 6,0 mg L⁻¹). Todos os testes foram feitos em duplicata.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização dos resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha)

3.3.1.1 Teor de umidade e cinzas

As imagens abaixo ilustram as cinzas obtidas do bagaço e da palha da cana, respectivamente:

Figura 50: (a) Cinzas do bagaço de cana; (b) Cinzas da palha da cana.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise aproximada envolve a determinação do teor de umidade, matéria volátil, carbono fixado e teor de cinzas do material puro (Shamsuddin; Yusoff; Sulaiman, 2016). A Tabela 15 apresenta os valores obtidos do teor de umidade e cinzas do bagaço e da palha de cana-de-açúcar pré-tratados.

Tabela 15. Valores da análise aproximada do bagaço e da palha da cana.

Determinação	Bagaço (%)	Palha (%)
Umidade	14,0±0,002	6,9±0,002
Cinzas	1,1±0,01	4,2±0,001

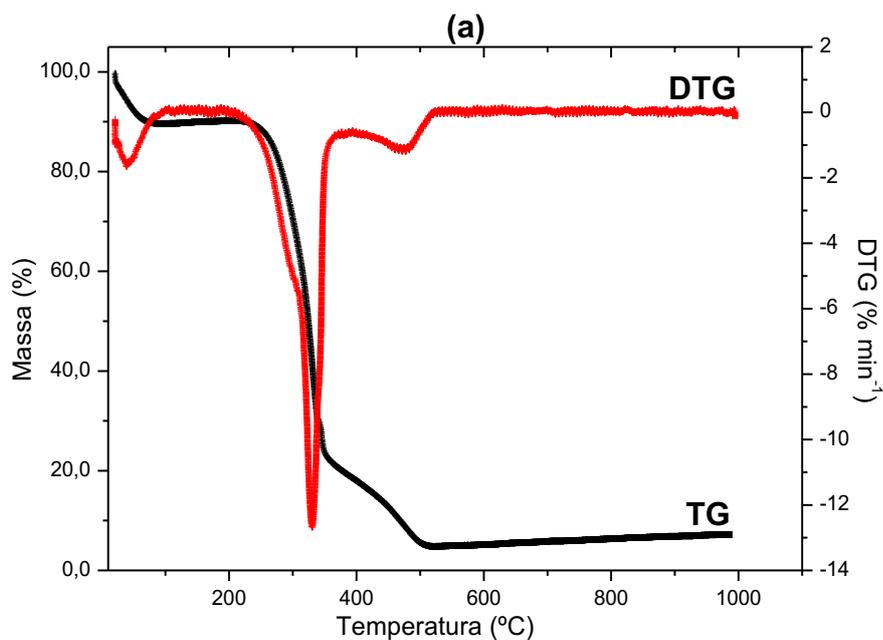
Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante dos resultados obtidos foi possível observar que o bagaço de cana apresenta maior retenção de umidade se comparado com a palha, enquanto que esta última apresenta maior teor de cinzas. Resultados similares foram previamente reportados por Moutta *et al.* (2013) que detectaram o teor de cinzas para o bagaço de 1,40%±0,04 e para a palha de 4,83%±0,10. No entanto, vale ressaltar que ambos os resíduos da cana apresentam baixo teor de cinzas. Estes resultados estão de acordo com a literatura na qual afirmam que o bagaço consiste de 1-3% de cinzas, e a palha é composta de 2-12% de cinzas (Carvalho *et al.*, 2015).

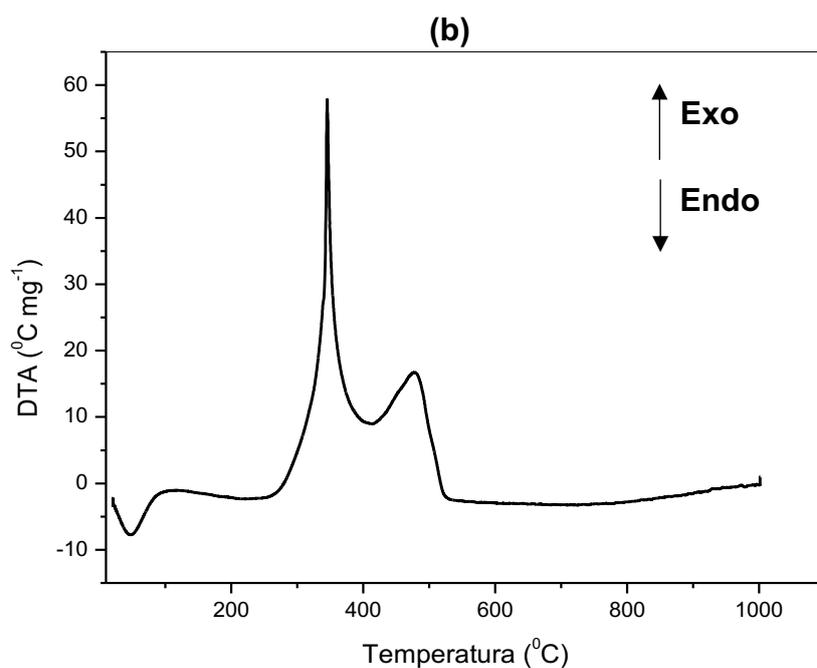
3.3.1.2 Análise térmica (TG/DTA)

Observa-se de acordo com as curvas de TG/DTG e DTA (Figuras 51 (a) e (b)), três eventos de perda de massa associados à decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado, cujos valores estão dispostos na Tabela 16.

Figura 51. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA do bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16. Perdas de massa e eventos térmicos observados por TG/DTA na decomposição do bagaço da cana-de-açúcar.

TG/DTG		DTA	INFORMAÇÃO SOBRE O EVENTO
Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Evento térmico associado	
25-122	8,9	Endotérmico	Perda de umidade
192-406	72,8	Exotérmico	Degradação oxidativa de hemicelulose, celulose e lignina
406-564	12,4	Exotérmico	Degradação de lignina e dos resíduos carbônicos e combustão do carvão

Fonte: Elaborado pelo autor.

A discussão dos resultados relacionando com a literatura, parte da consideração que, de um modo geral, quando o bagaço de cana é aquecido em ambiente gasoso ocorrem os seguintes processos: (a) secagem; (b) desvolatilização; (c) combustão dos voláteis e carvão residual (Maliger *et al.*, 2011). Modificações estruturais iniciam em torno de 200°C e é intensificado entre 300°C e 400°C. O tratamento térmico adicional (em temperaturas ainda maiores) conduz a uma saturação dos anéis aromáticos e ruptura das ligações C—C da lignina, liberação de CO e CO₂ e rearranjo na estrutura da hemicelulose, celulose e lignina (Bilba; Ouensanga, 1996; Maliger *et al.*, 2011).

Neste contexto, o primeiro evento de perda de massa (8,9%) do resíduo bagaço de cana, entre 25-122°C (Tabela 16), está associado à perda de umidade, ou seja, a evaporação de água residual, com liberação de voláteis mais leves (El-Sayed; Ismail; Mostafa, 2019; Laluce *et al.*, 2019; Abd-Elhamid; Ali; Nayl, 2023). Sendo assim, este evento é acompanhado de uma reação endotérmica de acordo com a curva DTA a uma faixa de temperatura semelhante à observada nas curvas de TG/DTG (Nassar; Ashour; Wadid, 1996).

O segundo e maior evento de perda de massa (72,8%) entre 192-406°C (Tabela 16) está associado a degradação oxidativa dos componentes do bagaço de cana: hemicelulose, celulose e lignina (Munir *et al.*, 2009). De acordo com a literatura, ocorre maior perda de massa no intervalo de temperatura entre 200-400°C (Laluce *et*

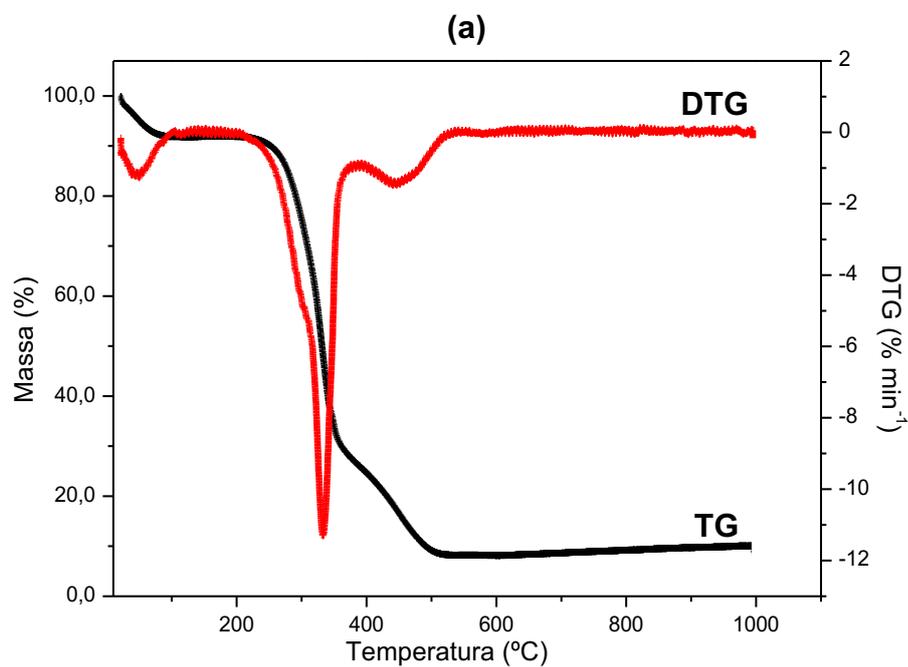
al., 2019). Além disso, a uma faixa de temperatura entre 220-350^oC se inicia a primeira zona de decomposição da hemicelulose e celulose. Neste intervalo pode ocorrer ainda a liberação e ignição de alguns voláteis (Munir *et al.*, 2009; Laluze *et al.*, 2019; El-Sayed; Ismail; Mostafa, 2019). O primeiro pico exotérmico evidenciado na curva DTA (Figura 45 (b)) é devido a oxidação de produtos voláteis (Nassar; Ashour; Wadid, 1996), no qual aparece a uma faixa de temperatura entre 215^oC e 410^oC.

O terceiro evento que ocorre em uma faixa de temperatura de 406-564^oC com perda de massa de aproximadamente 12,4% (Tabela 16), pode ser atribuído a degradação dos resíduos carbônicos e a combustão do carvão (Laluze *et al.*, 2019). Nesta faixa de temperatura pode ocorrer a liberação e ignição de voláteis mais complexos associados a decomposição da lignina e o restante da celulose. A decomposição da lignina é completada neste estágio (geralmente se estende por uma ampla faixa de temperatura, entre 160-900^oC), acompanhado de ignição do restante do composto volátil e do resíduo de carvão da reação anterior. Além disso, observa-se que entre a faixa de temperatura de 500-900^oC, a perda de massa tornou-se constante e o produto final de decomposição foram as cinzas (El-Sayed; Ismail; Mostafa, 2019). Em adição, o segundo e último pico exotérmico na curva DTA (Figura 51 (b)) representa a oxidação do resíduo carbonizado (Nassar; Ashour; Wadid, 1996).

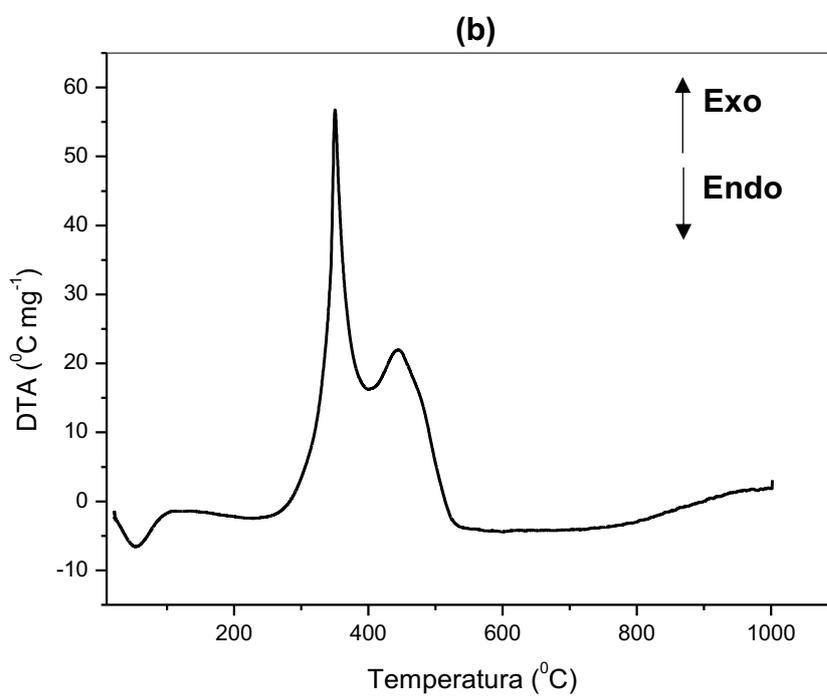
Em resumo, a decomposição dos carboidratos estruturais e da lignina do bagaço de cana em atmosfera oxidante é dividida em dois estágios de reação: (1) degradação oxidativa da hemicelulose, celulose e parte da lignina e (2) combustão do carvão formado durante o primeiro estágio e decomposição do restante da lignina (El-Sayed; Ismail; Mostafa, 2019).

As curvas TG/DTG e DTA da decomposição térmica da palha de cana-de-açúcar são apresentadas na Figura 52, e as perdas de massa estão dispostas na Tabela 17. Ao iniciar a discussão relacionada ao estudo das propriedades térmicas por meio das técnicas TG e DTA é importante ressaltar que a palha da cana utilizada é composta por folhas secas, visto que estas apresentam maior teor de hemicelulose, celulose e lignina, enquanto as folhas verdes do topo, apresentam maior teor de nutrientes (Menandro *et al.*, 2017).

Figura 52. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da palha de cana-de-açúcar.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17. Perdas de massa e eventos térmicos observados por TG/DTA na decomposição da palha da cana.

TG/DTG		DTA	INFORMAÇÃO SOBRE O EVENTO
Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Evento térmico associado	
25-133	7,0	Endotérmico	Perda de umidade
184-394	66,5	Exotérmico	Decomposição de hemicelulose, celulose e lignina
394-559	17,1	Exotérmico	Término de decomposição da lignina

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando as curvas TG/DTG e DTA (Figuras 52 (a) e (b)) é possível observar três eventos de perda de massa. O primeiro e menor evento, entre 25-133°C, está associado à perda de umidade da palha de cana-de-açúcar (cerca de 7,0%), ou seja, a evaporação da água fisicamente adsorvida (Hoi; Martincigh, 2013; Cordeiro; Vieira; Lopes, 2017). De acordo com os resultados de DTA (Figura 52 (b)), este evento é endotérmico a uma faixa de temperatura semelhante à observada nas curvas TG/DTG.

O segundo e principal evento de TG/DTG (entre 184-394°C) está associado à desvolatilização dos compostos lignocelulósicos, principalmente a hemicelulose e a celulose, e a taxa máxima de perda de massa ocorre em temperatura de aproximadamente 332°C, em concordância com a literatura (Seye; Cortez; Gómez, 2003; Cordeiro; Vieira; Lopes, 2017). Deste modo, nesta etapa, a biomassa está completamente seca, e seus principais constituintes – hemicelulose, celulose e lignina – são decompostos com o aumento da temperatura (Rueda-Ordóñez; Tannous, 2015). De acordo com os resultados de DTA (217-401°C), esta etapa de perda de massa é exotérmica (Figura 52 (b)).

O terceiro estágio de perda de massa (394-559°C) está associado ao término da decomposição da celulose e lignina, sendo a etapa de carbonização, visto que a decomposição deste último (lignina) se estende lentamente da temperatura ambiente

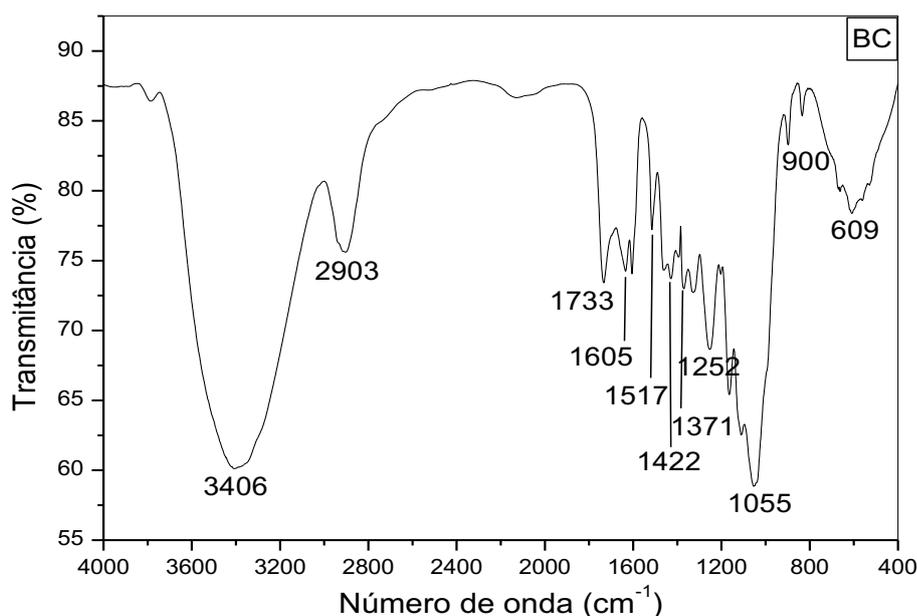
até 900°C (Hoi; Martincigh, 2013; Rueda-Ordóñez; Tannous, 2015). Os resultados de DTA (entre 401-583°C) inferem que este evento é exotérmico.

Seye, Cortez e Gómez (2003) afirmam que a temperatura em torno de 450°C é ideal para produção de carvão a partir de resíduos lignocelulósicos, isto porque um maior rendimento de carvão vegetal é obtido a partir de uma biomassa com alto teor de lignina, e de acordo com a literatura e os resultados obtidos, nessa faixa de temperatura (450°C), a lignina não é totalmente degradada (Katyal; Thambimuthu; Valix, 2003).

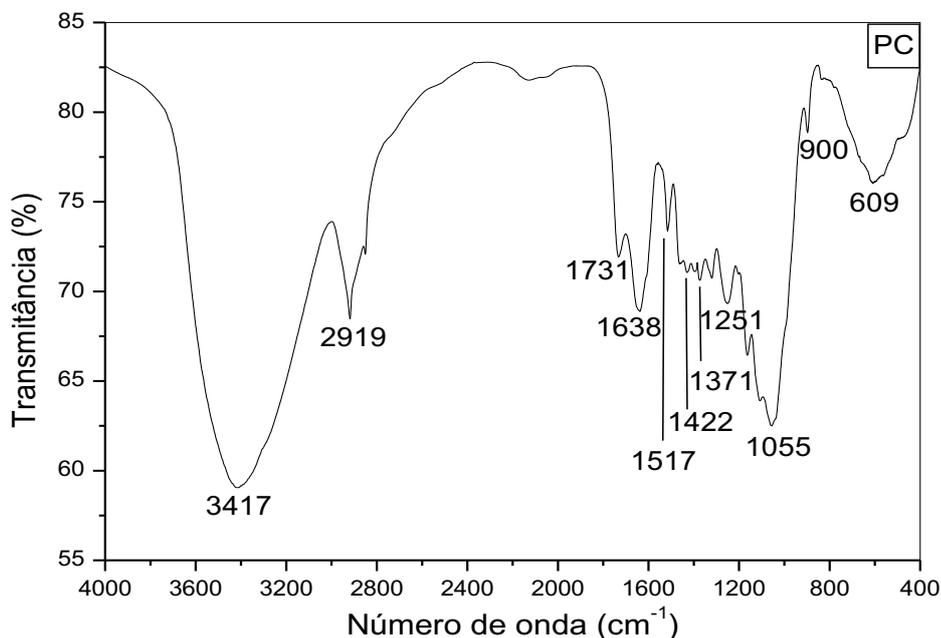
3.3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do bagaço e da palha da cana-de-açúcar após o processo de pré-tratamento são mostrados nas Figuras 53 e 54, respectivamente, ao passo que na Tabela 18 tem-se as atribuições para cada uma das bandas observadas nos espectros do bagaço e palha da cana. Vale ressaltar que hemicelulose, celulose e lignina são os componentes majoritários dos resíduos da cana (bagaço e palha), enquanto que alcanos, aromáticos, ésteres, álcoois e cetonas com diferentes teores de oxigênio constituem os principais grupos funcionais desses três componentes (Feng *et al.*, 2018).

Figura 53. Espectro de infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar (BC).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54. Espectro de infravermelho da palha de cana-de-açúcar (PC).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 18. Atribuição provável do espectro de infravermelho do bagaço e palha da cana.

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição
Bagaço (BC)	Palha (PC)	
3406	3417	Vibração de estiramento de grupos hidroxila (OH)
2903	2919	Deformação axial C-H alifático
1733	1731	Vibração de estiramento de C=O
1605	1638	Alongamento C=C do benzeno
1517	1517	Vibrações esqueléticas aromáticas
1422	1371	Deformação angular C-H alifático
1252	1251	Vibração de estiramento de C-O
1055	1055	Vibrações de alongamento de C-O e/ou alongamento de C-O-C
900	900	Ligações β-glicosídicas
609	609	Alongamento C-C

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em adição, nos espectros do bagaço (BC) e da palha (PC) da cana observa-se uma banda forte em 3406 cm^{-1} e 3417 cm^{-1} , para o bagaço e a palha da cana, respectivamente, atribuído a vibração de estiramento de grupos hidroxila (OH) de água, fenol e ácidos carboxílicos associado aos principais componentes do bagaço e da palha da cana, ou seja, hemicelulose, celulose e lignina (Tabela 18). Bandas em 2903 e 2919 cm^{-1} para o bagaço e a palha, respectivamente, estão associadas à deformação axial de C-H_n alifático para a hemicelulose, celulose e lignina. As bandas em 1733 e 1731 cm^{-1} para o BC e PC, respectivamente, estão associadas a vibração de estiramento de C=O de cetona e/ou grupo carboxílicos da hemicelulose e lignina. Já as bandas em torno de 1605 e 1638 cm^{-1} para o BC e PC são devido ao alongamento C=C do benzeno. A banda fraca em torno de 1517 cm^{-1} é devido a vibrações esqueléticas aromáticas, e as bandas em 1252 cm^{-1} (para o BC) e 1251 cm^{-1} (para a PC) estão associadas a vibração de estiramento de C-O do grupo arila na lignina. As bandas em torno de 1422 e 1371 cm^{-1} estão associadas ao grupo OH fenólico e deformação angular alifática de C-H em CH_3 e CH_2 , respectivamente. Já a banda forte em 1055 cm^{-1} deve-se a vibrações de alongamento de C-O de éteres e álcoois; mais especificamente, esta banda pode ser de grupo C-O da hemicelulose, celulose e lignina e/ou alongamento de C-O-C da hemicelulose e celulose, ou, ainda, de grupos OH fenólicos; enquanto que a banda fraca em 900 cm^{-1} se deve a ligações β -glicosídicas entre as unidades de monossacarídeos. Por fim, a banda em 609 cm^{-1} para ambos os resíduos é atribuída ao alongamento C-C (Bilba; Ouensanga, 1996; Panumati *et al.*, 2008; Martín-Lara *et al.*, 2010; Moutta *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2018; Feng *et al.*, 2018; Laluce *et al.*, 2019; Silva, 2022; Kusuma *et al.*, 2023).

3.3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do bagaço e da palha de cana-de-açúcar são apresentados nas Figuras 55 e 56, respectivamente.

De um modo geral, diante das micrografias apresentadas (Figuras 55 e 56), tanto para o bagaço quanto para a palha da cana é possível observar uma estrutura fibrosa e uniforme com a presença de poros variados (Mendes *et al.*, 2015; Jittin; Bahurudeen, 2022). Sendo assim, as imagens representam um arranjo característico das fibras lignocelulósicas dos resíduos da cana (bagaço e palha), sendo representados como uma categoria de células esclerenquimáticas (de forma alongada com extremidades afiladas e paredes grossas com fendas simples), organizadas em

feixes (Moutta *et al.*, 2013; Carvalho *et al.*, 2021). Em adição, também é possível observar fibras regularmente arranjadas unidas por feixes, devido à presença de hemicelulose, lignina, extrativos, etc. (Feng *et al.*, 2018). Resultados de MEV similares foram observados por Martín-Lara *et al.* (2010), Soliman, Ahmed e Fadl (2011), Silva e Oliveira (2012) e Jittin e Bahurudeen (2022).

Figura 55. Imagens de MEV do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado em diferentes ampliações: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 3000x e (d) 5000x.

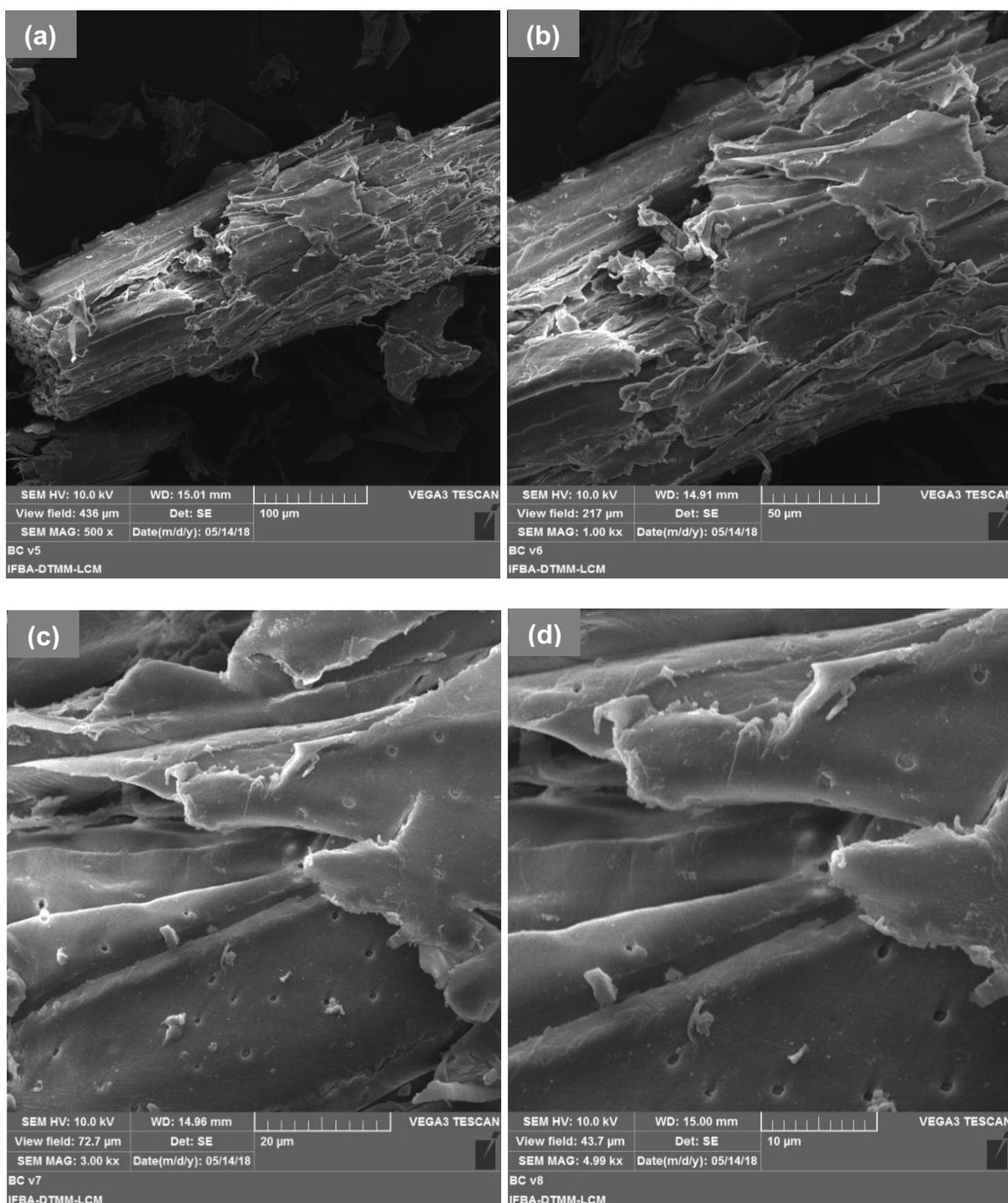
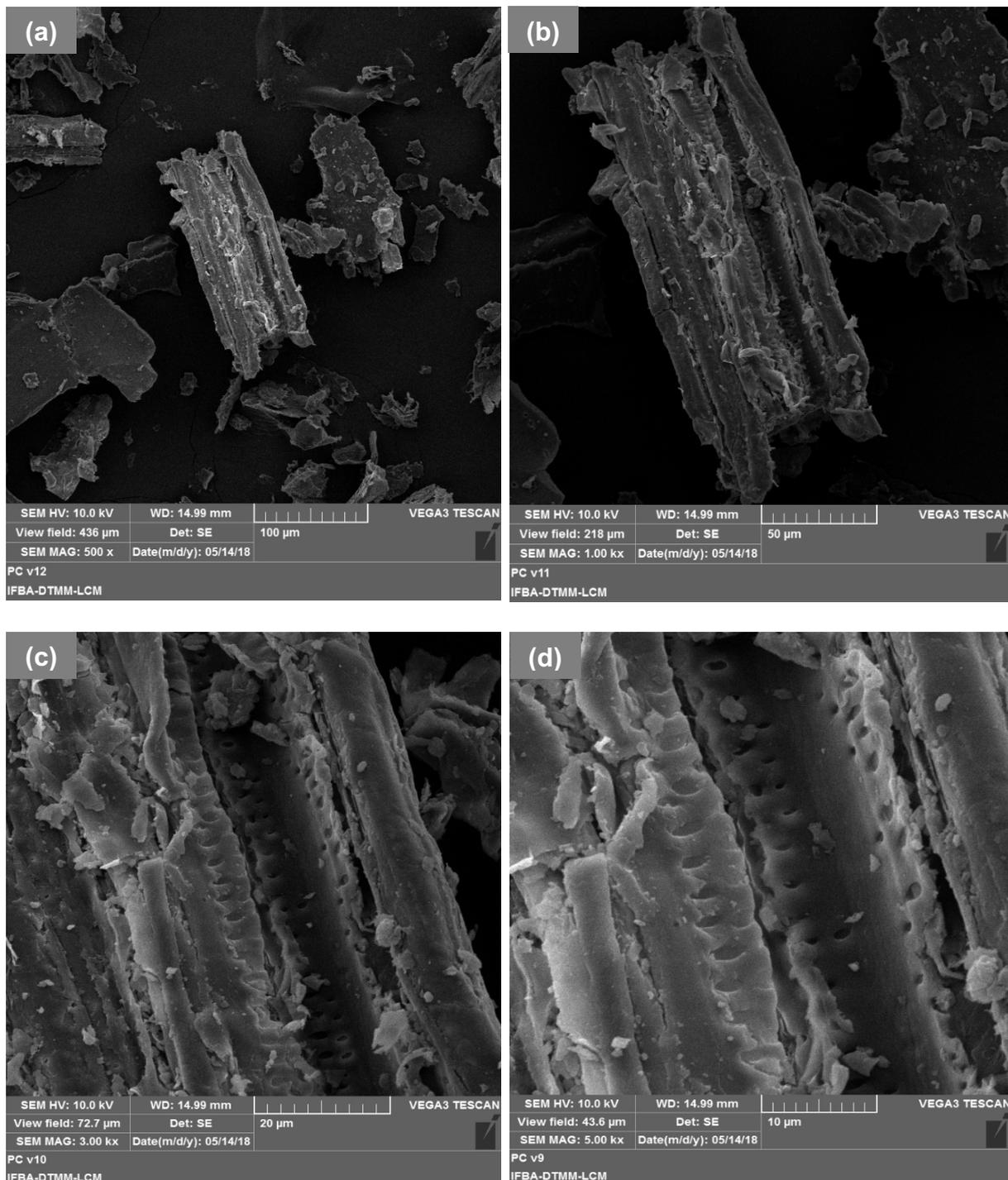


Figura 56. Imagens de MEV da palha de cana-de-açúcar pré-tratado em diferentes magnificações: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 3000x e (d) 5000x.



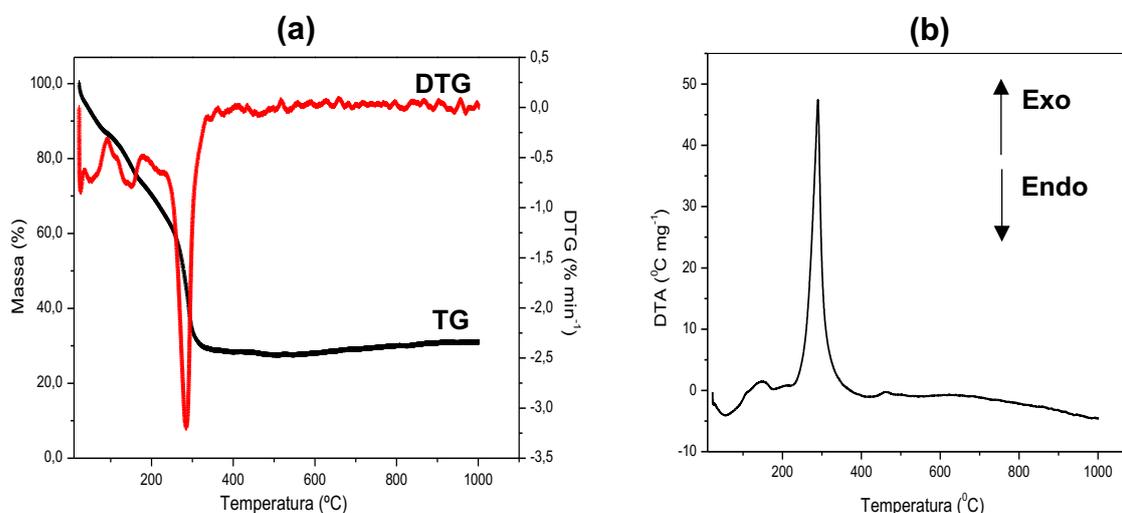
Observam-se diferenças morfológicas entre o bagaço e a palha da cana, entretanto, não é possível identificar devido ao alto grau de heterogeneidade em relação ao tamanho de partícula, forma e estrutura das diferentes partes da cana (Moutta *et al.*, 2013).

3.3.2 Caracterização das misturas precursoras entre os resíduos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) e o nitrato de ferro(III)

3.3.2.1 Análise térmica (TG/DTA)

Analisando o perfil de decomposição térmica da mistura **BC-NF-1:1** em atmosfera oxidante (Figura 57) é possível observar três eventos de perda de massa, de acordo com a Tabela 19.

Figura 57. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura BC-NF-1:1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 19. Resultados das análises de TG/DTG e DTA para a mistura BC-NF-1:1 sem tratamento prévio.

TG/DTG		DTA	INFORMAÇÃO
Faixa de temperatura	Perda de massa	Evento térmico associado	SOBRE O EVENTO
25-92°C	11,8%	Endotérmico	(1)
92-181°C	13,7%	Exotérmico	(2)
208-385°C	40,4%	Exotérmico	(3)

Fonte: Elaborado pelo autor.

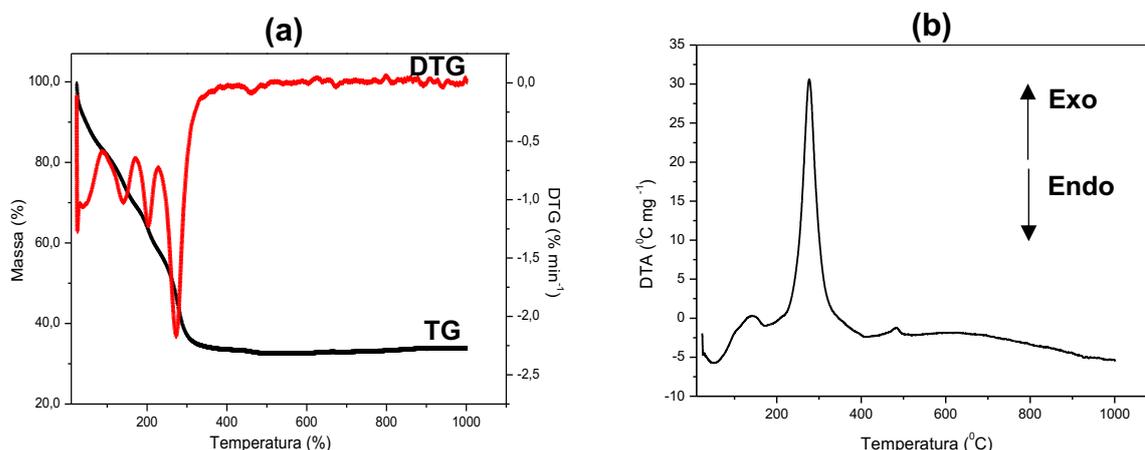
(1) Perda de umidade do bagaço de cana e início da perda de moléculas de água (hidratação) do nitrato de ferro(III). Evento endotérmico na faixa de temperatura entre 23-111°C.

(2) Desidroxilação do nitrato de ferro(III), ou seja, perda de moléculas de água fortemente ligadas e possível continuação da perda de umidade do bagaço de cana. Esta etapa é exotérmica, de acordo com a curva DTA, entre 111-192°C.

(3) Término da decomposição do nitrato com formação de óxido de ferro como produto final. Degradação oxidativa dos componentes do bagaço de cana: hemicelulose, celulose e lignina. Este evento é exotérmico em 206-423°C, de acordo com a curva DTA.

Para a mistura **BC-NF-1:2**, as curvas de TG/DTG evidenciam quatro eventos de perda de massa (Figura 58), e os resultados de perda de massa, bem como os eventos térmicos associados estão dispostos da Tabela 20.

Figura 58. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura BC-NF-1:2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 20. Resultados das análises de TG/DTG e DTA para a mistura BC-NF-1:2 sem tratamento prévio.

TG/DTG		DTA	INFORMAÇÃO SOBRE O EVENTO
Faixa de temperatura	Perda de massa	Evento térmico associado	
25-90°C	14,1%	Endotérmico	(1)
90-170°C	13,5%	Exotérmico	(2)
170-228°C	11,3%	Exotérmico	(3)
228-382°C	24,5%	Exotérmico	(4)

Fonte: Elaborado pelo autor.

(1) Hidratação do sal precursor nitrato de ferro(III) e perda de umidade do bagaço de cana. Este evento é endotérmico de acordo com a curva DTA.

(2) Evaporação de água residual do bagaço de cana com liberação de voláteis mais leves, e perda de moléculas de água mais fortemente ligadas referente ao nitrato de ferro(III).

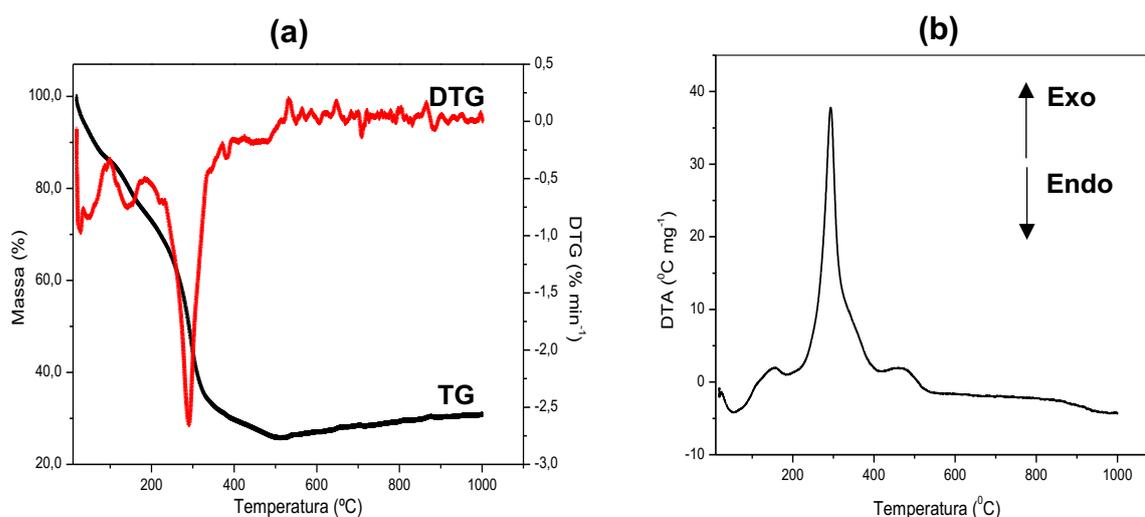
(3) Término da decomposição do nitrato de ferro(III) e decomposição da hemicelulose e celulose do bagaço de cana, acompanhado de liberação e ignição de alguns voláteis.

(4) Decomposição da lignina e o restante da celulose, com liberação e ignição de voláteis mais complexos.

Os três últimos eventos de perda de massa (Figura 58 (a)) correspondem a eventos exotérmicos de acordo com a curva DTA (Figura 58 (b)), levando-se a concluir que houve uma sobreposição dos eventos exotérmicos de degradação dos componentes do bagaço de cana em relação aos eventos endotérmicos de perda de água associados à decomposição do sal nitrato de ferro(III).

Em adição, para a mistura precursora entre a palha da cana e o nitrato de ferro(III) na proporção massa/massa 1:1, **PC-NF-1:1**, as curvas de TG/DTG e DTA estão representados na Figura 59, e os quatro eventos térmicos e de perda de massa estão dispostos na Tabela 21.

Figura 59. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura PC-NF-1:1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 21. Resultados das análises de TG/DTG e DTA para a mistura PC-NF-1:1 sem tratamento prévio.

TG/DTG		DTA	INFORMAÇÃO
Faixa de temperatura	Perda de massa	Evento térmico associado	SOBRE O EVENTO
25-90°C	13,2%	Endotérmico	(1)
90-185°C	11,9%	Exotérmico	(2)
185-374°C	43,6%	Exotérmico	(3)
374-530°C	5,21%	Exotérmico	(4)

Fonte: Elaborado pelo autor.

(1) Perda de umidade da palha da cana e hidratação do nitrato de ferro(III). Este primeiro evento de perda de massa é endotérmico de acordo com a curva DTA.

(2) Desidroxilação do nitrato de ferro(III) e perda de umidade da palha da cana, ainda relacionado ao primeiro evento de perda de massa desse resíduo.

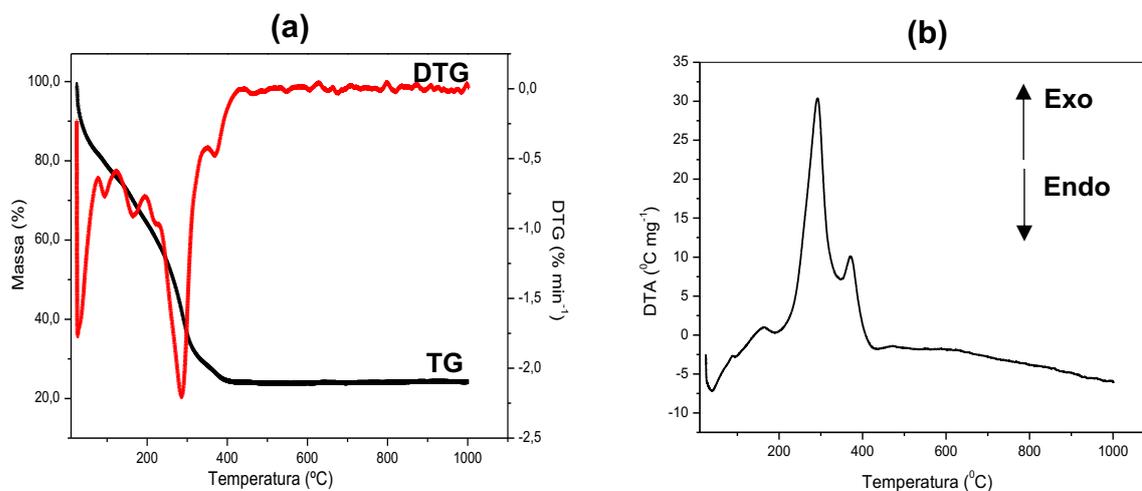
(3) Degradação dos componentes da palha da cana (hemicelulose, celulose e lignina) e término da decomposição do nitrato de ferro(III).

(4) Término da decomposição da celulose e lignina referente a palha da cana-de-açúcar.

Analisando a curva DTA (Figura 59 (b)), pode-se inferir que os três últimos eventos de perda de massa da mistura PC-NF-1:1 são exotérmicos em faixa de temperatura semelhante à observada nos eventos de perda de massa das curvas TG/DTG (Figura 59 (a)).

Quando a palha de cana e o nitrato de ferro são misturados na proporção (massa/massa) de 1:2, **PC-NF-1:2**, os perfis termogravimétricos diferem em relação ao observado na mesma mistura com proporção de 1:1. Isto porque de acordo com as curvas TG/DTG (Figura 60 (a)) é possível observar cinco eventos de perda de massa associados a decomposição dos constituintes dessa mistura precursora (Tabela 22).

Figura 60. Curvas (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura PC-NF-1:2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 22. Resultados das análises de TG/DTG e DTA para a mistura PC-NF-1:2 sem tratamento prévio.

TG/DTG		DTA	INFORMAÇÃO
Faixa de temperatura	Perda de massa	Evento térmico associado	SOBRE O EVENTO
25-76°C	17,2%	Endotérmico	(1)
76-120°C	5,7%	Exotérmico	(2)
120-194°C	11,2%	Exotérmico	(3)
205-344°C	34,6%	Exotérmico	(4)
344-454°C	4,8%	Exotérmico	(5)

Fonte: Elaborado pelo autor.

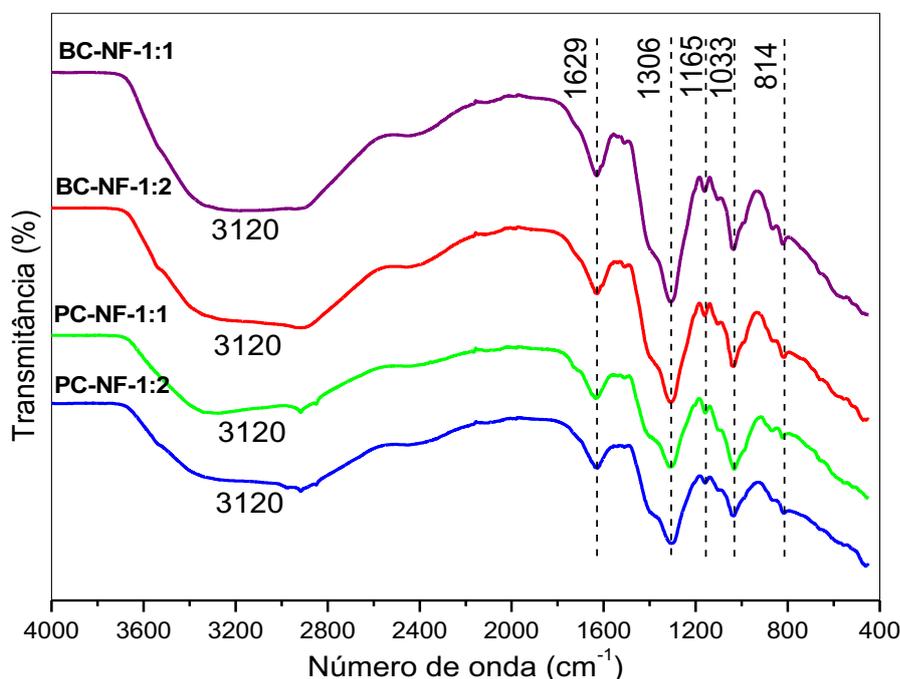
Analisando os resultados da Tabela 22, e comparando com os perfis termogravimétricos do nitrato de ferro(III) (Figura 17) e da palha da cana (Figura 52), pode-se inferir que os eventos (1) e (2) estão relacionados a evaporação da água da palha da cana e perda de moléculas de água mais fracamente ligadas do nitrato de ferro(III). A partir do evento (3) se inicia a desidroxilação e término da decomposição do nitrato de ferro(III), e, na etapa (4) a decomposição da hemicelulose e celulose da palha da cana se inicia. No último evento (5) ocorre o término da degradação da celulose e lignina.

Na curva DTA da mistura (Figura 60 (b)), o primeiro evento de perda de massa (27-87°C) é endotérmico, pois está associado aos eventos de perda de umidade dos constituintes da mistura PC-NF-1:2. No entanto, observa-se apenas um pico exotérmico a uma faixa de temperatura entre 92°C e 200°C, associados ao segundo e terceiro eventos de perda de massa. A quarta e quinta etapa da decomposição da mistura são exotérmicas, nos intervalos de 200-347°C e 347-456°C, respectivamente.

3.3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Ao analisar os espectros de infravermelho das misturas entre os resíduos da cana, bagaço (BC) e palha (PC), com o nitrato de ferro(III) (NF) nas proporções massa/massa de 1:1 e 1:2 (Figura 61), é possível observar perfis semelhantes, o que seria de se esperar, visto que as composições das misturas são similares, principalmente em relação ao bagaço e palha, conforme visto nas caracterizações discutidas anteriormente.

Figura 61. Espectros de infravermelho das misturas BC-NF-1:1, BC-NF-1:2, PC-NF-1:1 e PC-NF-1:2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para todas as misturas, uma banda ampla aparece na faixa de número de onda de 3120 cm^{-1} , na qual representa a absorção devido a vibração de estiramento de grupos O—H. As bandas que aparecem em 1629 cm^{-1} podem ser associadas a

vibrações de moléculas de água adsorvida e/ou de grupos OH, ou associado com o anel aromático presente na lignina. A banda ampla em 1306 cm^{-1} pode ser de grupos O—H fenólico associados aos componentes do bagaço e palha da cana, ou, da espécie nitrato (NO_3^-), uma vez que esta banda geralmente aparece em torno de 1384 cm^{-1} no espectro do NF. A banda fraca em 1165 cm^{-1} está associada a vibração de estiramento C—O—C, ao passo que a banda em 1033 cm^{-1} é do grupo C—H aromático da lignina para o BC e PC. Por fim, a banda fraca em 814 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação de grupos Fe—OH do nitrato de ferro(III) (Bilba; Ouensanga, 1996; Wiekzorek-Ciurowa; Kozak, 1999; Park; Oh; Ha, 2001; Guilherme *et al.*, 2015; Feng *et al.*, 2018; Silva, 2022).

3.3.3 Caracterização dos compósitos material carbonáceo/óxido de ferro

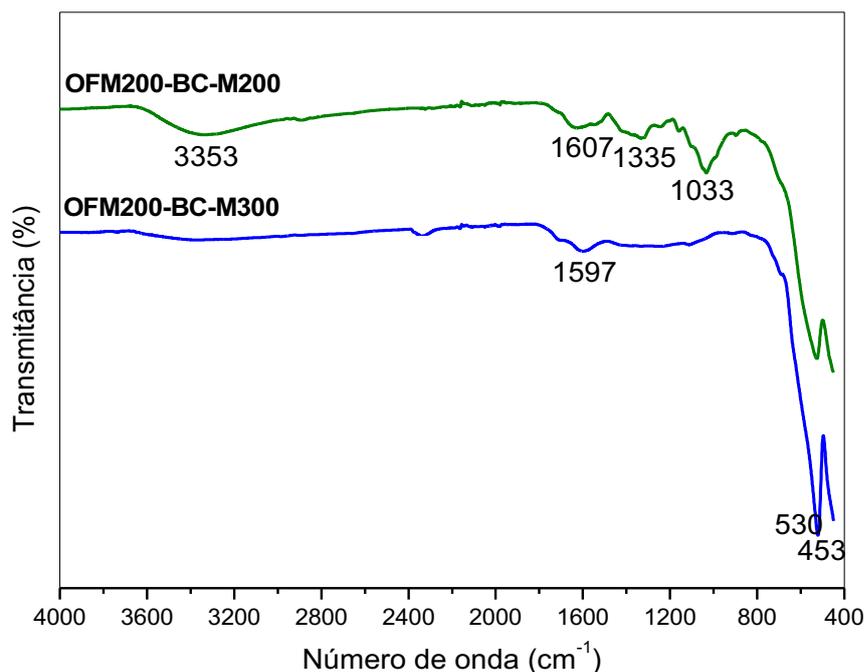
3.3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho de Reflectância Total Atenuada (ATR)

Analisando os espectros de infravermelho para a amostra OFM200-BC-M200 (Figura 62), tem-se uma banda ampla em 3353 cm^{-1} associada ao estiramento de grupos hidroxila (O—H) e moléculas de água. A banda em 1607 cm^{-1} corresponde a vibrações esqueléticas C=C aromática da lignina, um dos principais componentes do bagaço de cana, visto que, nesta faixa de temperatura, a lignina não foi totalmente degradada. De acordo com a literatura, em 200°C , modificações na estrutura do bagaço de cana são mais evidenciadas no intervalo de número de onda entre $1600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Logo, observa-se a banda em faixa de número de onda de 1335 cm^{-1} , na qual pode ser atribuída a ligação de grupos O—H fenólico. Uma banda forte em 1033 cm^{-1} é atribuída ao grupo C—H aromático da lignina (Bilba; Ouensanga, 1996; Moutta *et al.*, 2013; Feng *et al.*, 2018; Silva, 2022).

O espectro de infravermelho da amostra OFM200-BC-M300 (Figura 62) traz um perfil diferente do que foi visto nos resultados de IR da mesma mistura tratada termicamente a uma temperatura de 200°C . A banda ampla associada ao estiramento de grupos OH na faixa de $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ já não aparece, visto que, em 300°C , toda a água do bagaço de cana foi evaporada. Por outro lado, uma banda surge em faixa de número de onda de 1597 cm^{-1} atribuída a vibração de estiramento C=C do anel benzênico e também a vibração de estiramento C=O de lignina, e outros polissacarídeos aromáticos (Bilba; Ouensanga, 1996; Feng *et al.*, 2018; Davis; McGregor, 2021; Abd-Elhamid; Ali; Nayl, 2023). As duas bandas que aparecem no

espectro de ambas as amostras, OFM200-BC-M200 e OFM200-BC-M300, em 530 cm^{-1} e 453 cm^{-1} são características da fase de óxido de ferro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), nas quais serão confirmadas posteriormente com os resultados de DRX (Namduri; Nasrazadani, 2008; Tahir *et al.*, 2021).

Figura 62. Espectros de infravermelho das amostras OFM200-BC-M200 e OFM200-BC-M300.

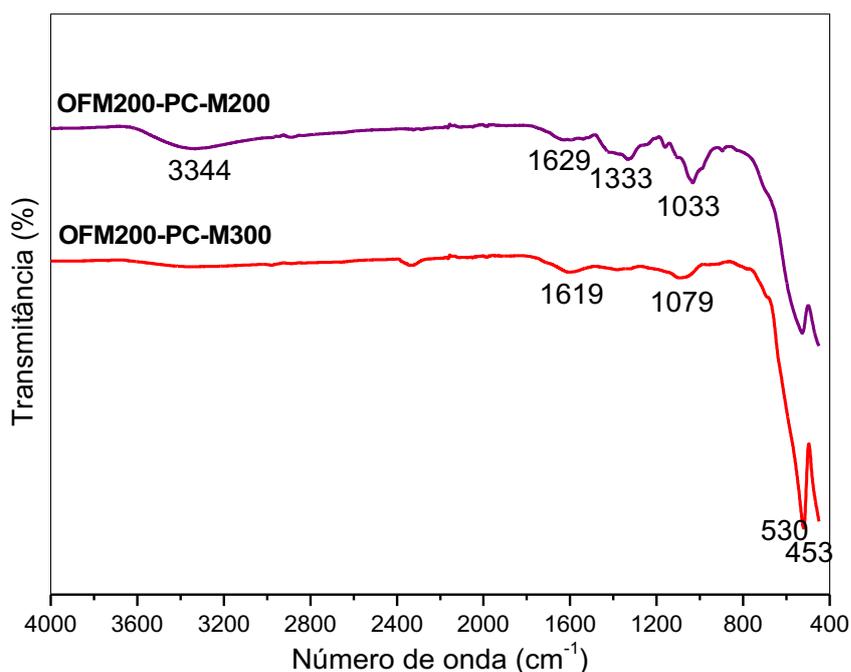


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 63 ilustra os espectros de infravermelho das amostras resultantes da mistura da palha da cana (PC) com o óxido OFM200, tratado termicamente na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300°C . Analogamente ao material OFM200-BC-M200, observa-se uma banda ampla em 3353 cm^{-1} devido a vibração de estiramento de grupos hidroxila (OH), o qual não se observa quando a mistura entre o OFM200 e a palha da cana (PC) são aquecidos a 300°C . As bandas em 1619 cm^{-1} e 1629 cm^{-1} para OFM200-PC-M200 e OFM200-PC-M300, respectivamente, estão associados ao alongamento $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático, ou, também podem ser das vibrações de moléculas de água adsorvida e/ou de grupos OH, já que esta banda também aparece no espectro do óxido OFM200 (Figura 20). A banda em 1333 cm^{-1} que aparece no espectro da amostra OFM200-PC-M200 é atribuída a ligação de grupos $\text{O}-\text{H}$, ao passo que a banda em 1033 cm^{-1} é do grupo $\text{C}-\text{H}$ aromático da lignina. Para a OFM200-PC-M300, a banda em 1079 cm^{-1} pode ser de vibrações

esqueletais do grupo C—O—C (Bilba; Ouensanga, 1996; Davis; Mcgregor, 2021). Por fim, as duas bandas em 430 e 453 cm^{-1} são características da fase de óxido de ferro hematita (Namduri; Nasrazadani, 2008; Tahir *et al.*, 2021), sendo a mesma fase observada quanto aos resultados para a amostra OFM200.

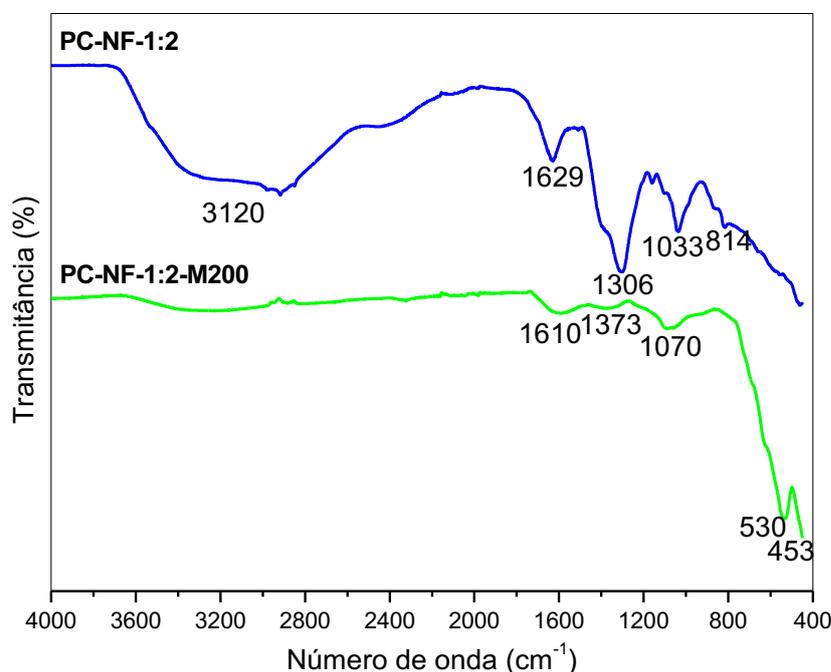
Figura 63. Espectros de infravermelho das amostras OFM200-PC-M200 e OFM200-PC-M300.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de IR da mistura PC-NF-1:2 tratada termicamente na mufla por micro-ondas a uma temperatura de 200 $^{\circ}$ C está ilustrado na Figura 64. Ao comparar este espectro com o da mesma mistura sem tratamento térmico, observa-se que nesta faixa de temperatura, toda a água foi evaporada, visto que a banda ampla em torno de 3120 cm^{-1} já não aparece. Em adição, a banda associada a vibrações de moléculas de água adsorvida e/ou de grupos OH surge em faixa de número de onda de 1610 cm^{-1} , enquanto a banda em 1373 cm^{-1} é devido à deformação angular alifática de C-H em CH_3 e CH_2 , para os componentes da palha da cana. A banda em 1070 cm^{-1} pode ser de vibrações esqueletais do grupo C—O—C da PC. As duas bandas em 530 cm^{-1} e 453 cm^{-1} são da fase de óxido de ferro formada, na qual será confirmada posteriormente pelos resultados de DRX.

Figura 64. Espectros de infravermelho da amostra PC-NF-1:2-M200 em comparação com a mistura PC-NF-1:2 sem tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

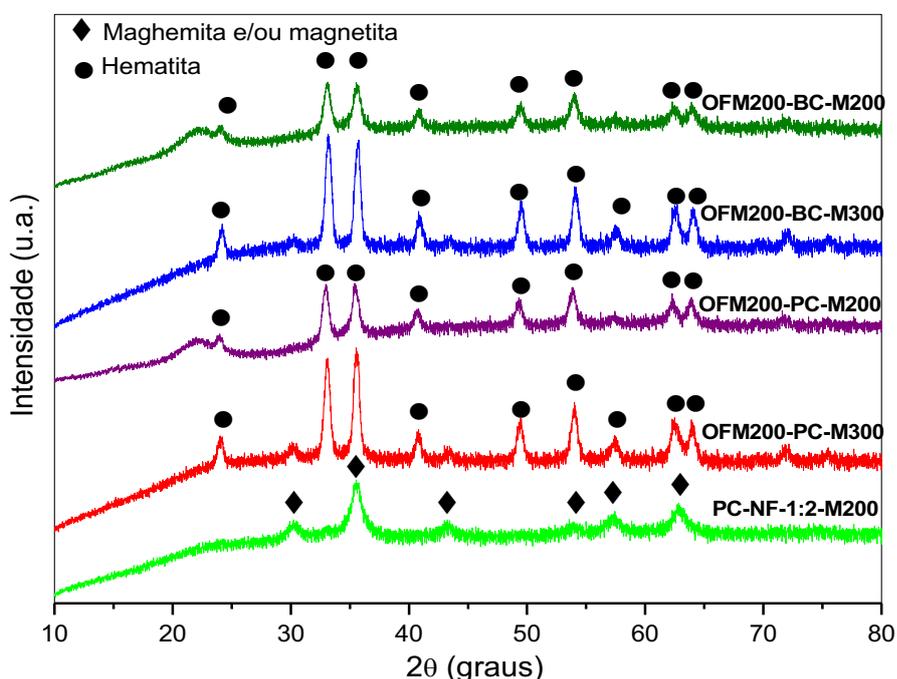
3.3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Analisando os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados a partir do aquecimento por micro-ondas de misturas entre o bagaço e palha da cana com o nitrato de ferro(III) sem tratamento térmico e tratado a 200°C, é possível obter as fases de óxidos de ferro formadas.

Deste modo, nos perfis de DRX das amostras OFM200-BC-M200 e OFM200-PC-M200 (Figura 65), observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 22,2^\circ$ associado a região da celulose cristalina, no qual corresponde ao plano cristalográfico (200) da celulose I (Moutta *et al.*, 2013; Guilherme *et al.*, 2015; Laluce *et al.*, 2019; Nascimento *et al.*, 2023; Zhou *et al.*, 2023). Sabe-se que os três maiores componentes do bagaço e palha da cana são: hemicelulose, celulose e lignina. Neste contexto, hemicelulose e lignina existem naturalmente na forma amorfa, ao passo que a celulose forma uma estrutura cristalina, devido à ligação de hidrogênio e às forças de van der Waals em sua cadeia molecular (Feng *et al.*, 2018). É de se esperar que o pico relacionado a celulose ainda apareça nos difratogramas dessas amostras, visto que na faixa de temperatura de 200°C a celulose não foi totalmente degradada, conforme foi possível observar nos resultados de TG e DTA. Em adição, os outros

picos observados em $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 49^\circ, 54^\circ, 57^\circ, 62^\circ$ e 64° são característicos da fase de óxido de ferro hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS nº 33-0664), levando-se a inferir que o tratamento térmico da mistura do óxido de ferro OFM200 com o bagaço e a palha da cana a 200°C não promoveu mudança de fase do óxido de ferro formado, já que a fase de óxido formado em OFM200 foi a hematita.

Figura 65. Difratogramas de raios X das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, para as amostras OFM200-BC-M300 e OFM200-PC-M300, não se observa o pico da celulose cristalina, pois nesta faixa de temperatura do tratamento térmico (300°C) toda a celulose já foi degradada (Figura 65). Então, todos os picos observados em $2\theta = 24^\circ, 33^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 49^\circ, 54^\circ, 57^\circ, 62^\circ$ e 64° sugerem a formação da fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS nº 33-0664), em concordância com os resultados das amostras tratadas a 200°C (OFM200-BC-M200 e OFM200-PC-M200).

Resultado diferente ao observado para as demais amostras ocorreu com PC-NF-1:2-M200, pois os picos em $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 57^\circ$ e 62° são característicos de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS nº 00-39-1346) e/ou magnetita (Fe_3O_4) (JCPDS nº 00-19-0629), visto que é difícil fazer uma distinção entre essas fases, devido à

estrutura cristalina semelhante e parâmetros de rede próximos, além de ambas terem picos de difração característicos em valores muito próximos de 2θ (Stoia *et al.*, 2015; Katikaneani *et al.*, 2016). É possível observar a partir dos difratogramas das amostras sintetizadas (Figura 65), que para a PC-NF-1:2-M200, em comparação com os outros materiais, o pico principal da hematita em aproximadamente $33,15^\circ$ diminui de intensidade e novos picos correspondentes as fases de óxido de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e (Fe_3O_4) aparecem em $2\theta = 30^\circ$ e $43,5^\circ$ (Katikaneani *et al.*, 2016).

De acordo com a literatura, mudanças estruturais em óxidos de ferro induzidas por tratamento por micro-ondas se manifestam por meio de mudanças polimórficas, de modo que o consumo de energia do campo de micro-ondas resulta no aquecimento das partículas e induz a transição de fase da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Kanygina *et al.*, 2019). Sendo assim, sabendo-se que o tratamento térmico por micro-ondas do sal nitrato de ferro(III) puro a 200°C forma hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ao ser misturado com a palha da cana na proporção 1:2 (PC/NF) e aquecido novamente a 200°C por 10 minutos, pode ter causado a transformação de fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em condições redutoras (Shin *et al.*, 2016; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023).

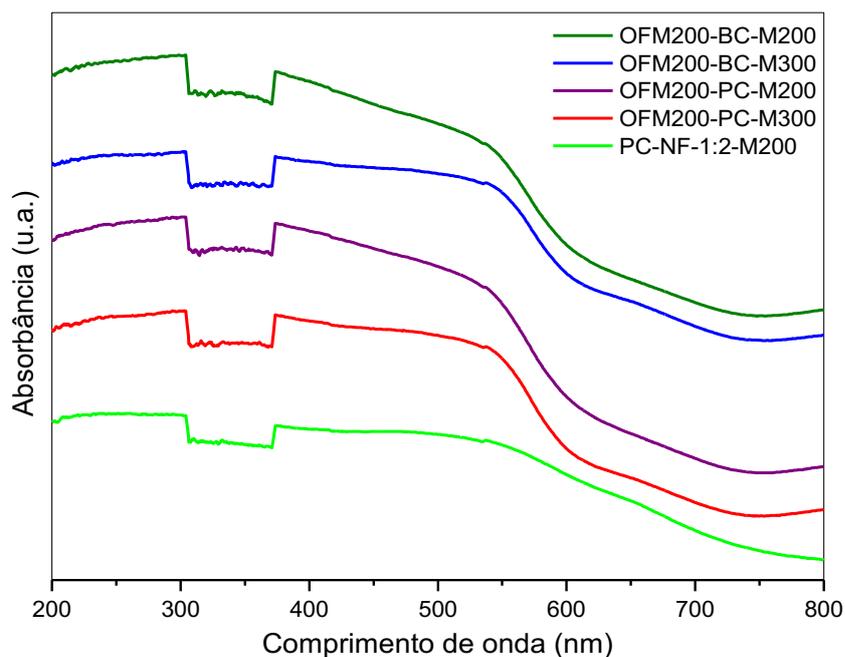
3.3.3.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD)

Do mesmo modo como feito para os óxidos de ferro sintetizados no capítulo anterior (OFM200, OFM300, OFM400 e OFM500), a técnica Espectroscopia de Reflectância Difusa Ultravioleta/Visível (ERD) foi empregada para estudar a absorção ótica dos materiais obtidos a partir da mistura entre os resíduos da cana de açúcar com o nitrato de ferro ou tratado termicamente a 200°C , visto que as propriedades óticas são uma das características mais importantes para avaliar sua atividade ótica e fotocatalítica (Rhaman *et al.*, 2011; Veeramanikandan *et al.*, 2017).

Analisando os espectros de absorção das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200 e OFM200-PC-M300 (Figura 66), todas caracterizadas como hematita (de acordo com os resultados de DRX), pode-se inferir que as mesmas possuem ampla absorção na região do visível e ultravioleta, em faixa de comprimento de onda de 374-650 nm, com máximos de absorção em aproximadamente 547 nm, característico da fase de óxido de ferro hematita (Bhavani *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2020). Já para a amostra PC-NF-1:2-M200, caracterizada como maghemita ou magnetita também apresenta forte absorção na faixa do visível,

com região de máxima absorção em 536 nm, no qual está na faixa de absorção da maghemita, ao passo que a região de maior absorção da magnetita está em torno de 380 nm (Bhavani *et al.*, 2017; Kumar; Gupta; Singh, 2020).

Figura 66. Espectro de absorção ótica das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos espectros de todas as amostras sintetizadas foi possível observar uma “quebra” na curva da absorção na faixa de comprimento de onda entre 306-374 nm (Figura 66), no qual pode estar associado a possíveis erros de análise associados ao funcionamento do equipamento ou, até mesmo, da lâmpada do espectrofotômetro utilizado.

A energia de *band gap* (E_g) das amostras sintetizadas foi calculada a partir do método Tauc, e os valores estão dispostos na Tabela 23. Diante dos resultados encontrados, para as amostras caracterizadas por hematita (OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300), as energias de *band gap* variaram de 1,92 a 2,01 eV, o qual se encontra dentro da faixa para os valores de E_g encontrados para nanopartículas de hematita no intervalo de 1,90 a 2,35 eV (Sun *et al.*, 2016; Bhavani *et al.*, 2017; Schwaminger *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2020; Lassoued *et al.*, 2020). No entanto, para a amostra PC-NF-1:2-M200, cuja fase de óxido de ferro

encontrada foi maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou magnetita (Fe_3O_4), o valor do *band gap* encontrado foi de 1,99 eV, sendo este resultado bem próximo ao encontrado na literatura para estas duas fases (Bhavani *et al.*, 2017; Kumar; Gupta; Singh, 2020; Baabu *et al.*, 2023; Gareev, 2023).

Tabela 23. Valores estimados da energia de *band gap* – E_g (eV) das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200.

Amostras	Energia de <i>band gap</i> – E_g (eV)
OFM200-BC-M200	1,98
OFM200-BC-M300	2,01
OFM200-PC-M200	2,01
OFM200-PC-M300	1,92
PC-NF-1:2-M200	1,99

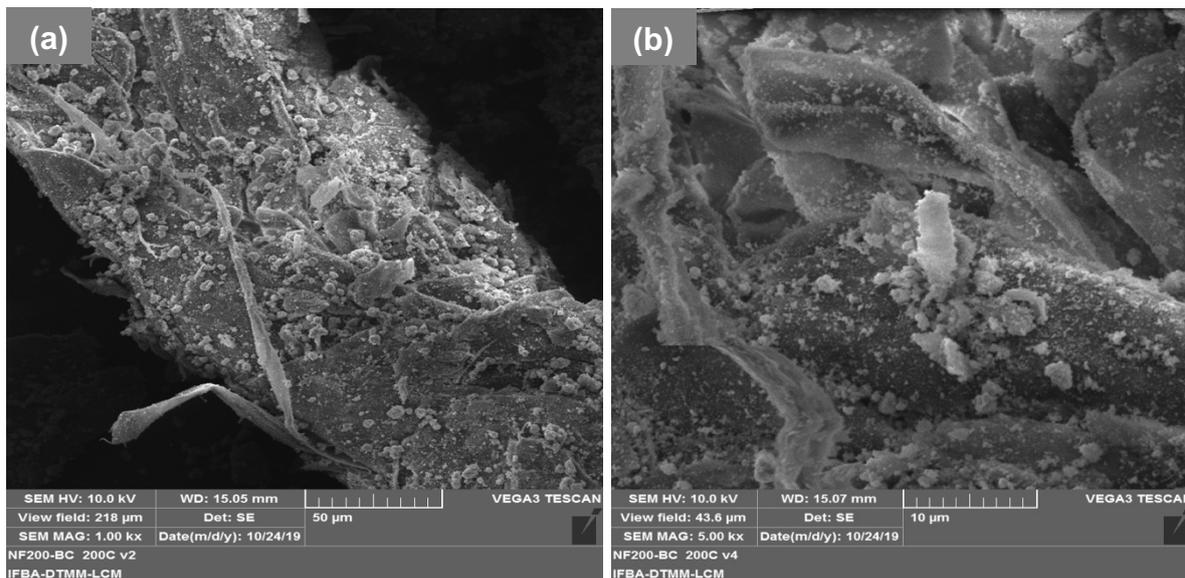
Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante dos valores de *band gap* calculados para todos os compósitos material carbonáceo/óxido de ferro sintetizados, pode-se inferir que a matriz lignocelulósica não interferiu significativamente nas propriedades óticas da fase dos óxidos de ferro, uma vez que os valores encontrados foram bem próximos aos calculados para as nanopartículas de óxidos de ferro sem a presença do material carbonáceo oriundo do bagaço e da palha da cana.

3.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

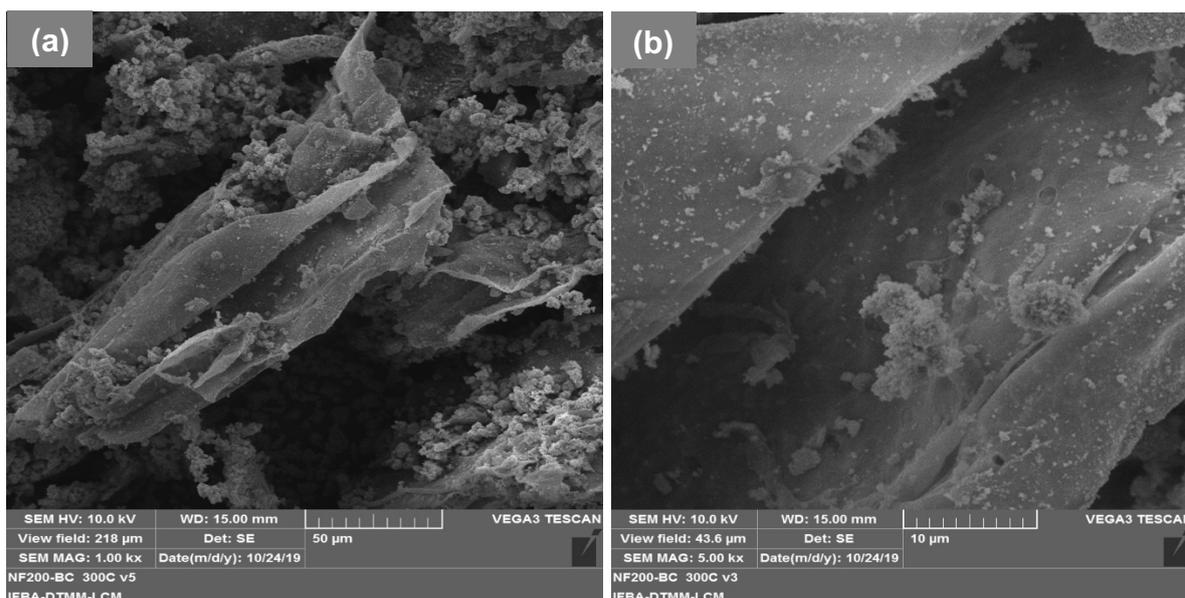
A análise morfológica por MEV da amostra **OFM200-BC-M200** mostra uma estrutura fibrosa e uniforme associada ao bagaço de cana (Figura 67), pois, de acordo com os resultados de TG, DTA e DRX, na temperatura em que a mistura foi tratada termicamente no micro-ondas (em 200^oC), os componentes do bagaço de cana não foram totalmente degradados. Deste modo, também é possível observar as partículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) depositadas na superfície das fibras lignocelulósicas, e ao contrário de uma superfície mais lisa do bagaço de cana (Figura 55), tem-se uma superfície mais grosseira causada pela deposição das partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Liu; Zhang; Sasai, 2010; Silva, 2022). Resultados de MEV similares foram obtidos por Nascimento e colaboradores (2023).

Figura 67. Imagens de MEV da amostra OFM200-BC-M200 em diferentes magnificações:
(a) 1000x e (b) 5000x.



As imagens de MEV da Figura 68 mostram a morfologia da amostra **OFM200-BC-M300** em diferentes magnificações. Em adição, é possível observar as folhas da matriz carbonácea oriundo do tratamento térmico do bagaço de cana a 300^oC, bem como as partículas de hematita de formas e tamanhos irregulares depositados na superfície “folhada” (Sheufele *et al.*, 2015; Silva, 2022).

Figura 68. Imagens de MEV da amostra OFM200-BC-M300 em diferentes magnificações:
(a) 1000x e (b) 5000x.



A morfologia das amostras **OFM200-PC-M200** (Figura 69) é semelhante à observada para a OFM200-BC-M200 (Figura 67): estrutura fibrosa associada aos

constituintes da palha da cana com a presença de partículas de hematita de forma irregular depositadas na sua superfície. Por outro lado, a análise morfológica do material **OFM200-PC-M300** (Figura 70) é semelhante a feita para a OFM200-BC-M300 (Figura 68), ou seja, é possível observar uma morfologia “folhada” atribuída ao material carbonáceo oriundo da decomposição térmica da palha da cana com partículas de hematita depositadas superficialmente.

Figura 69. Imagens de MEV da amostra OFM200-PC-M200 em diferentes magnificações:

(a) 1000x e (b) 5000x.

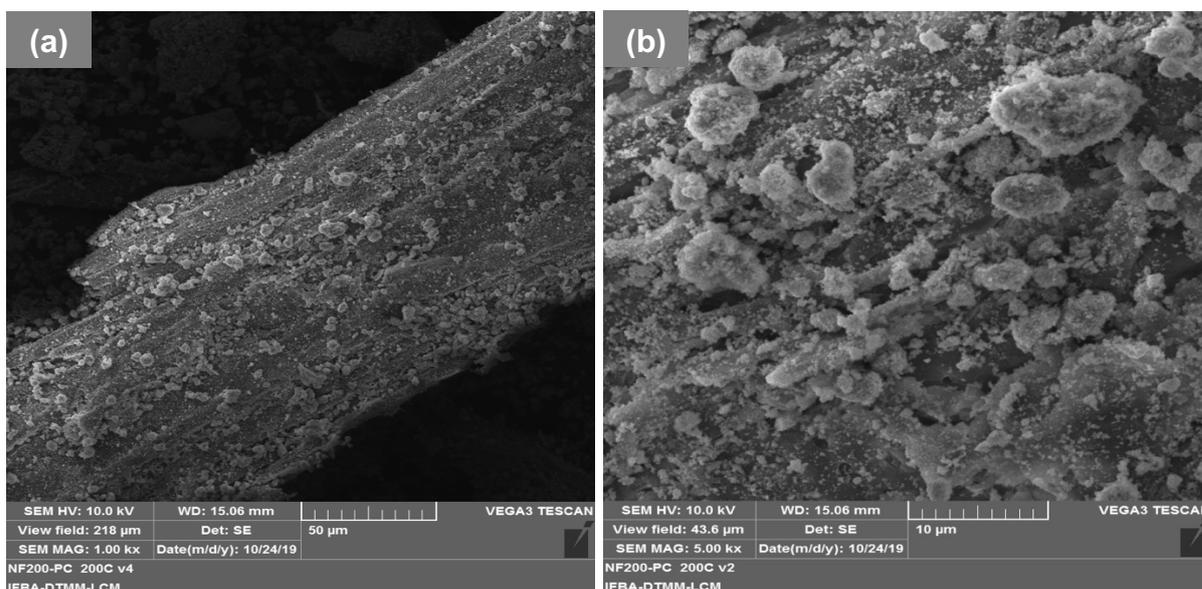
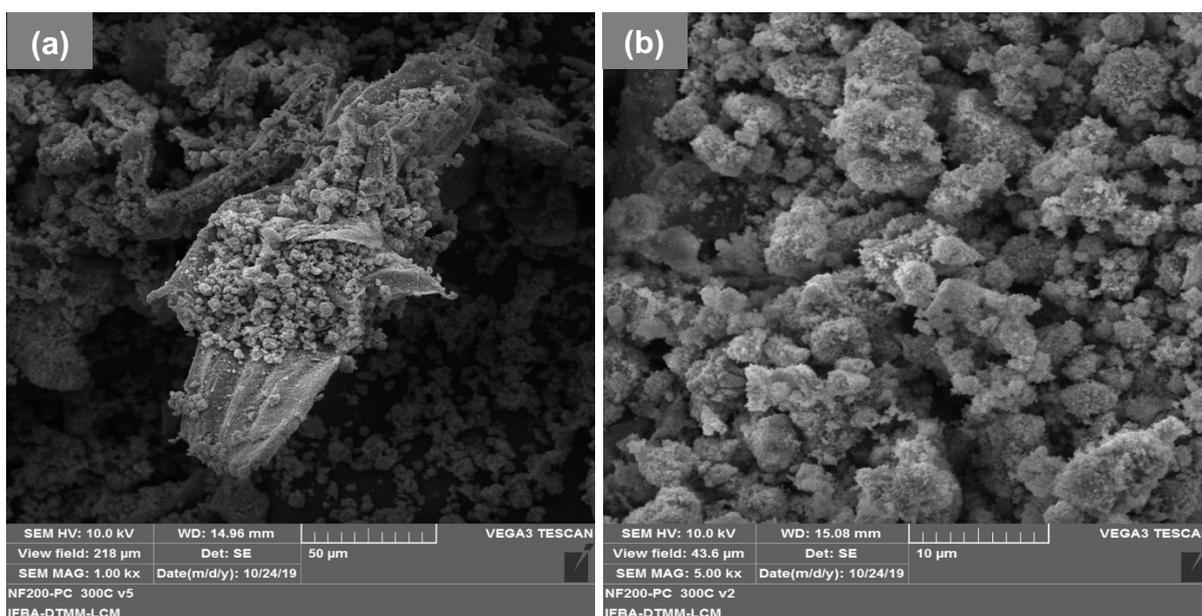


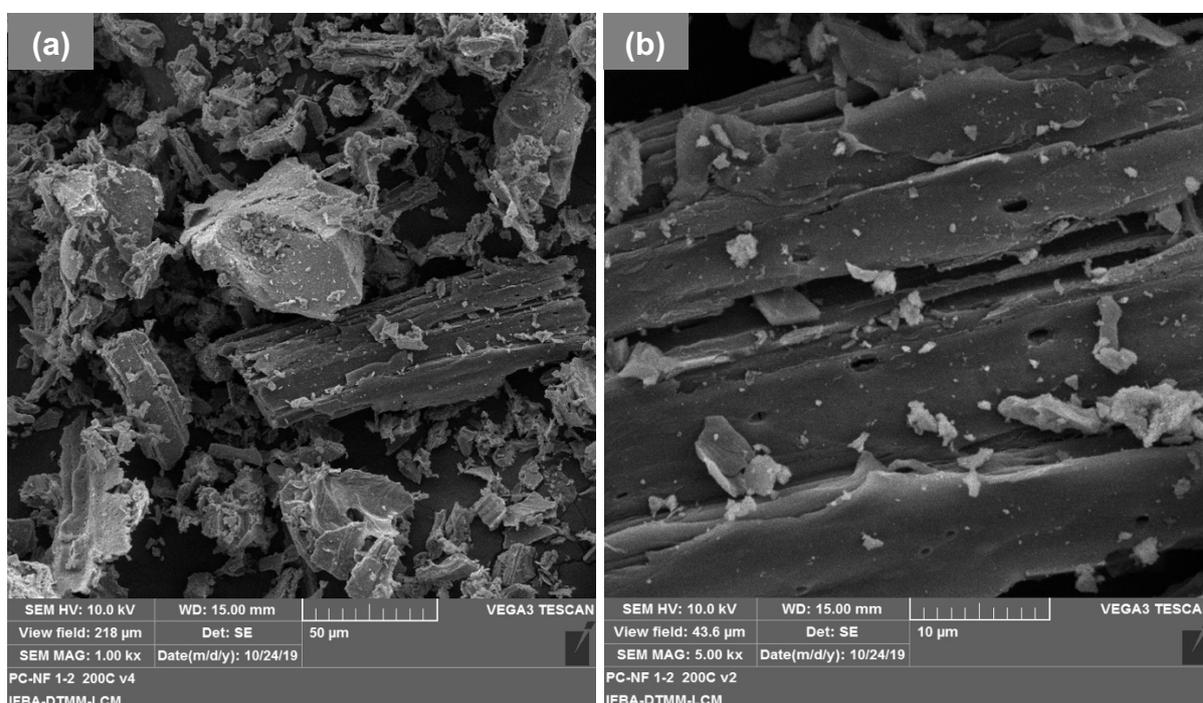
Figura 70. Imagens de MEV da amostra OFM200-PC-M300 em diferentes magnificações:

(a) 1000x e (b) 5000x.



Para a amostra **PC-NF-1:2-M200**, a morfologia foi diferente das demais já discutidas. Percebe-se grande heterogeneidade morfológica do material em questão (Figura 71 (a)), sendo que as fibras referentes a palha da cana podem ser vistas, com a presença de alguns poros em sua superfície externa (Figura 71 (b)). Adicionalmente, a partir das imagens de MEV apresentadas, não é possível distinguir com clareza as partículas de óxido de ferro formadas, que, de acordo com os resultados de DRX, pode ser de maghemita ou magnetita, devido, provavelmente, ao tamanho muito pequeno das partículas (Silva, 2022).

Figura 71. Imagens de MEV da amostra PC-NF-1:2-M200 em diferentes magnificações: (a) 1000x e (b) 5000x.

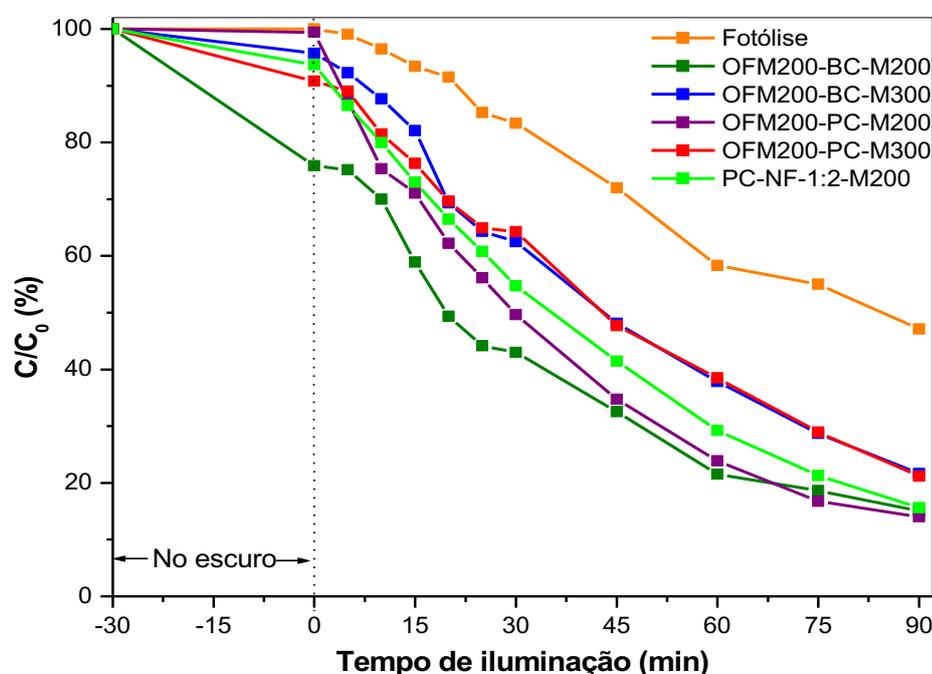


Por fim, é possível inferir, ao analisar as micrografias das amostras sintetizadas (Figuras 67-71), que a rota de síntese empregada promoveu a prevenção da aglomeração das nanopartículas de óxidos de ferro, devido a sua deposição sobre as fibras do bagaço e palha da cana, aspecto esse no qual está intrinsecamente associado ao seu desempenho nos processos de tratamento de efluentes, tais como a adsorção e fotocatalise heterogênea.

3.3.4 Testes fotocatalíticos

Do mesmo modo como feito para os óxidos de ferro sintetizados no capítulo anterior, o desempenho fotocatalítico das amostras sintetizadas a partir da mistura entre os resíduos da cana (bagaço e palha) e nitrato de ferro puro e tratado termicamente a 200°C foi avaliado mediante a descoloração do corante catiônico azul de metileno (MB) em solução aquosa, o qual foi empregado como modelo de contaminante (Figura 72).

Figura 72. Desempenho fotocatalítico das amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200, empregando azul de metileno como modelo de contaminante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste contexto, dentre as amostras sintetizadas, a que apresentou maior desempenho fotocatalítico quanto à descoloração do azul de metileno (MB) foi a OFM200-PC-M200 com porcentagem de 86% (Tabela 24). No entanto, é possível inferir que todos os materiais resultantes da síntese empregada envolvendo o aquecimento assistido por micro-ondas de misturas entre o bagaço e palha da cana com o nitrato de ferro puro e a 200°C obtiveram resultados promissores quanto a descoloração do MB com resultados acima da fotólise (sem a adição das amostras), que foi de aproximadamente 53%.

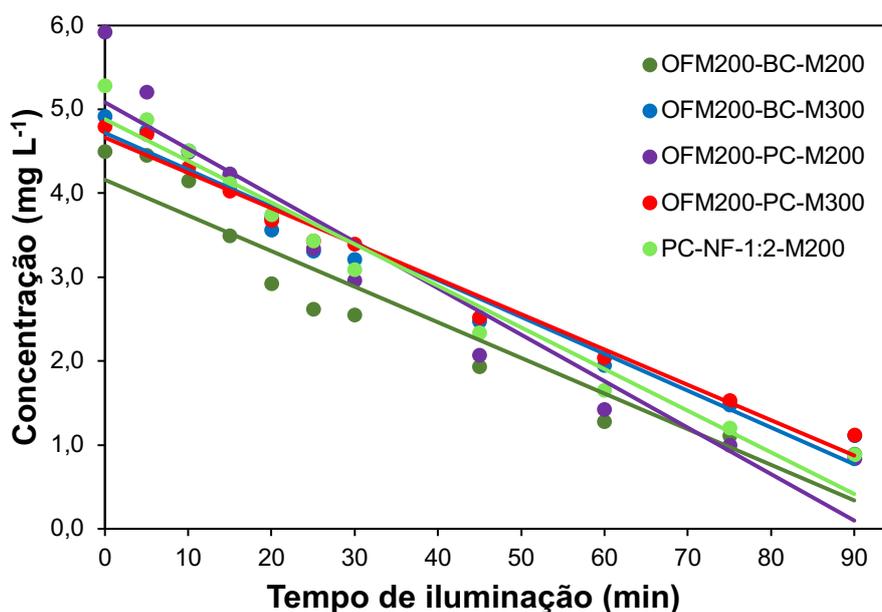
Tabela 24. Porcentagem de descoloração do corante azul de metileno dos testes de fotocatalise heterogênea após 90 minutos de reação.

Amostras	Descoloração do azul de metileno (%)
OFM200-BC-M200	85
OFM200-BC-M300	78
OFM200-PC-M200	86
OFM200-PC-M300	79
PC-NF-1:2-M200	84

Fonte: Elaborado pelo autor.

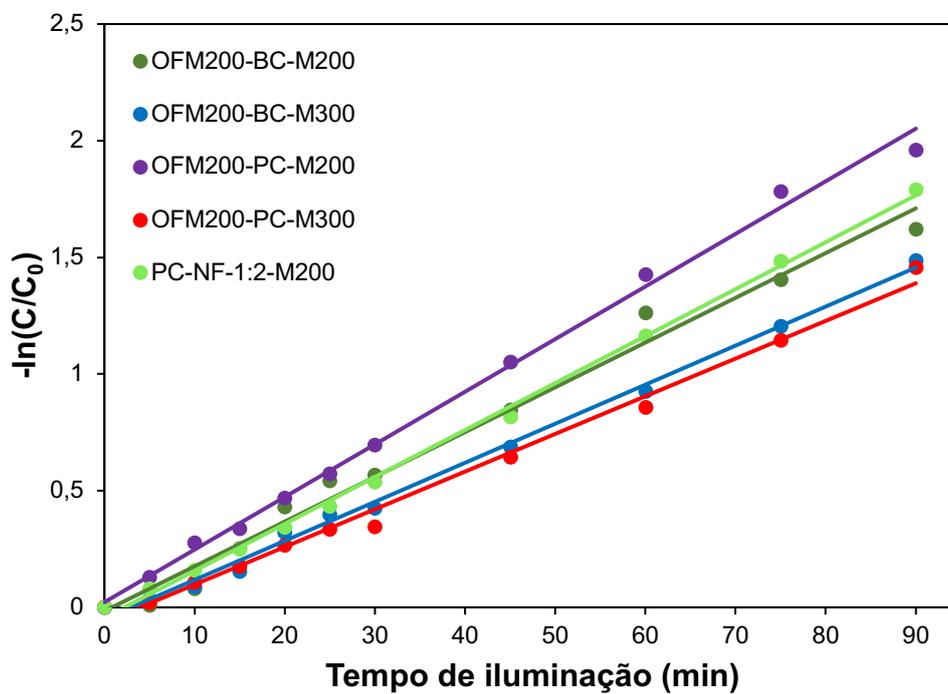
Para discutir a cinética do processo fotocatalítico, os gráficos de ordem zero (Figura 73), pseudo-primeira ordem (Figura 74) e segunda ordem (Figura 75) foram construídos, permitindo concluir que a taxa de fotodescoloração do corante azul de metileno segue um processo cinético de pseudo-primeira ordem, evidenciado pelo comportamento linear de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo de iluminação (Sun *et al.* 2016; Huang *et al.*, 2017). Este foi o modelo no qual se ajustou melhor aos resultados experimentais, avaliando a partir dos valores do coeficiente de correlação R^2 (Tabela 25), levando-se a inferir que o processo fotocatalítico de descoloração do MB em solução aquosa é acompanhado de uma adsorção fraca e de uma reação rápida atingindo o equilíbrio de adsorção, sendo a etapa determinante da velocidade a reação na superfície dos materiais.

Figura 73. Gráfico de ordem zero da concentração final do MB versus tempo de iluminação (t).



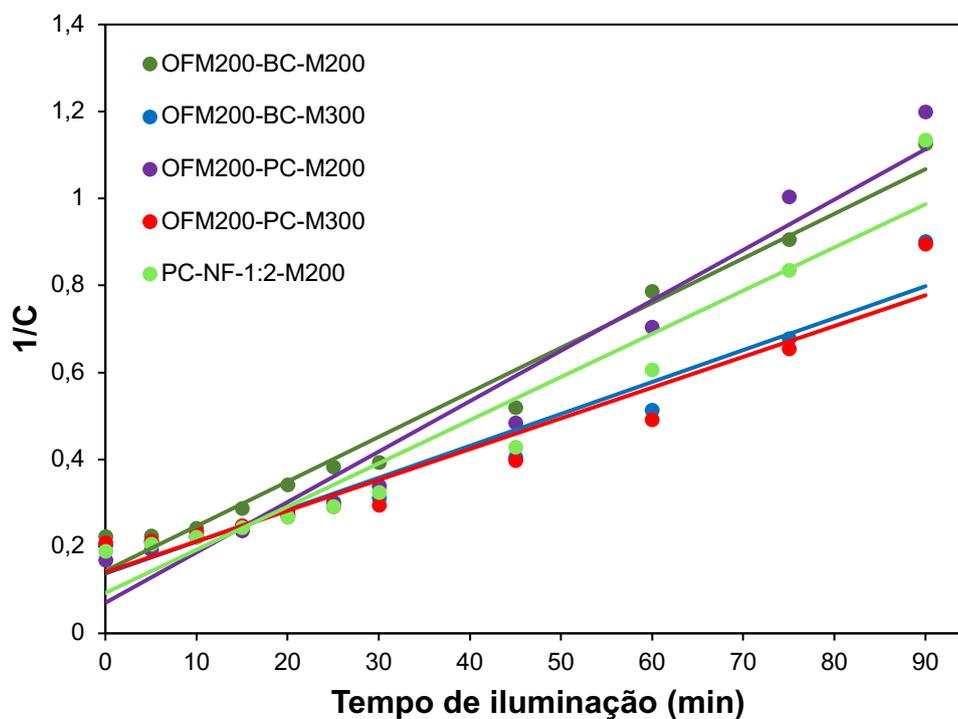
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 74. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus o tempo de iluminação (t) para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de L-H.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 75. Gráfico de segunda ordem $1/C$ versus tempo de iluminação (t).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 25. Comparação entre modelos cinéticos de L-H de pseudo-primeira ordem, ordem zero e segunda ordem para estudo da atividade fotocatalítica dos compósitos sintetizados quando à descoloração do MB.

AMOSTRAS	Ordem zero [C x t]		Primeira ordem [-ln(C/C ₀) x t]		Segunda ordem [1/C x t]	
	k _{ap} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k _{ap} (min ⁻¹)	R ²	k _{ap} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
OFM200-BC-M200	0,0425	0,9103	0,0192	0,9851	0,0103	0,9762
OFM200-BC-M300	0,0439	0,9661	0,0167	0,9958	0,0073	0,9462
OFM200-PC-M200	0,0554	0,9245	0,0226	0,9959	0,0116	0,9572
OFM200-PC-M300	0,0421	0,9831	0,0161	0,9927	0,0071	0,9289
PC-NF-1:2-M200	0,0496	0,9657	0,0201	0,9981	0,0099	0,9329

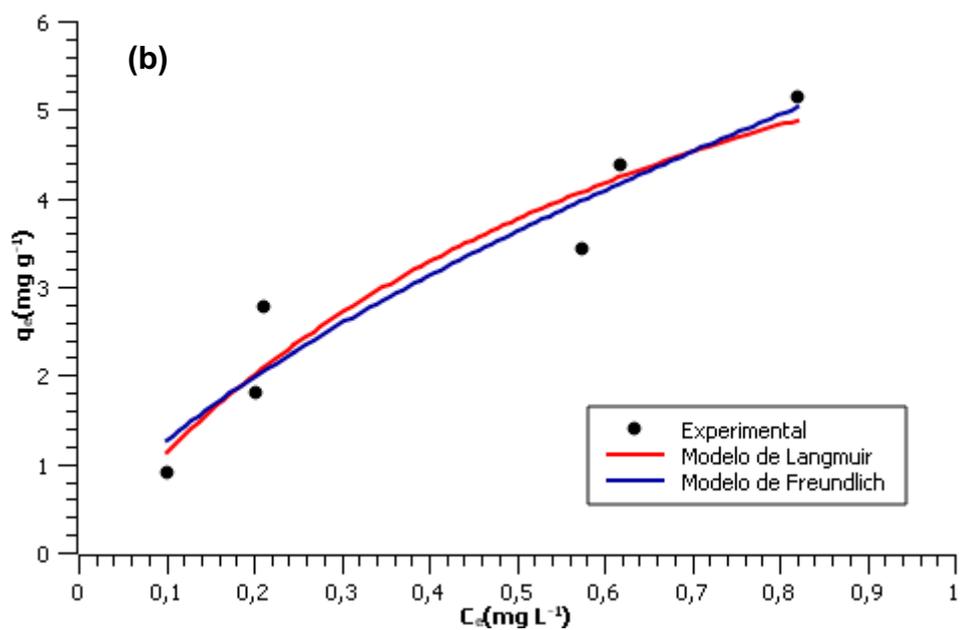
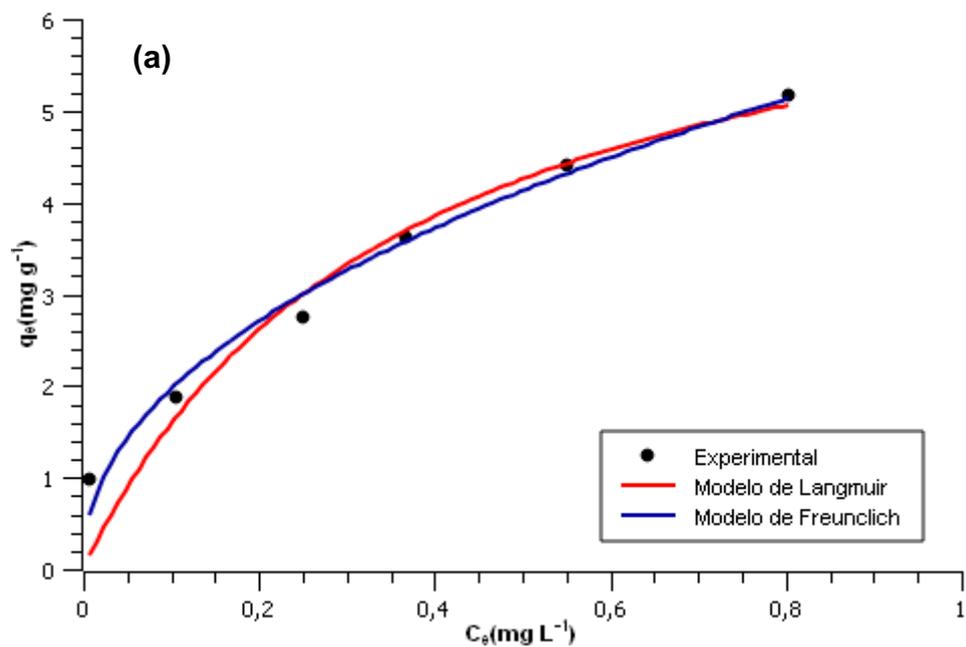
Fonte: Elaborado pelo autor.

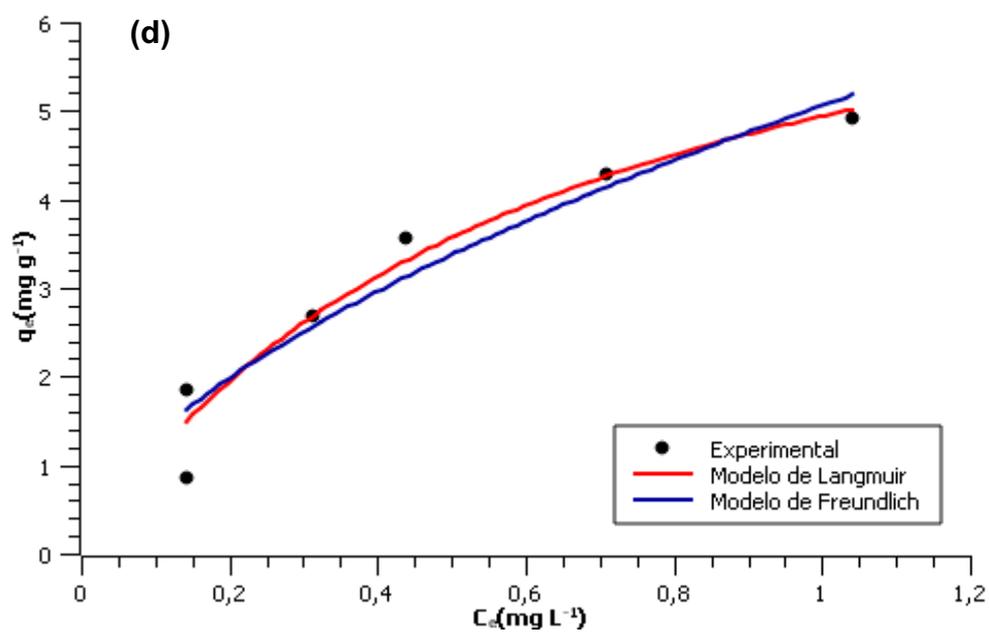
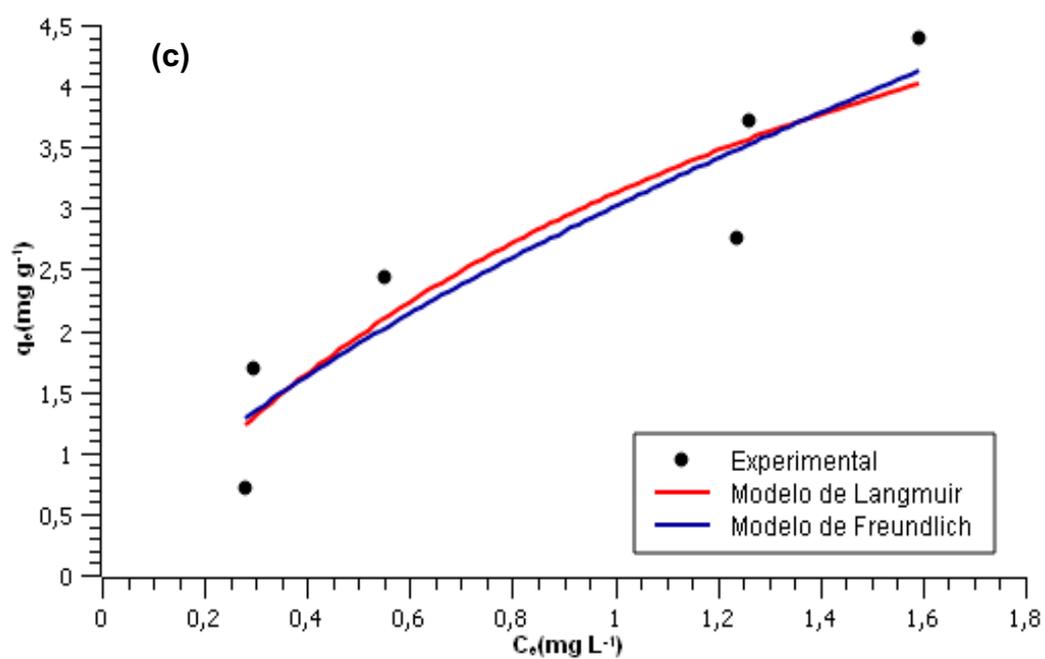
Em adição, as constantes de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem (k_{ap}) foram de $1,92 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $1,67 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $2,26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $1,61 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $2,01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para as amostras OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200, respectivamente (Tabela 25). Esses resultados estão em concordância com a porcentagem de descoloração do MB (Figura 72), mostrando que a maior atividade fotocatalítica foi observada para a amostra OFM200-PC-M200, sendo esta na qual apresentou maior valor de k_{ap} em comparação com as demais amostras sintetizadas.

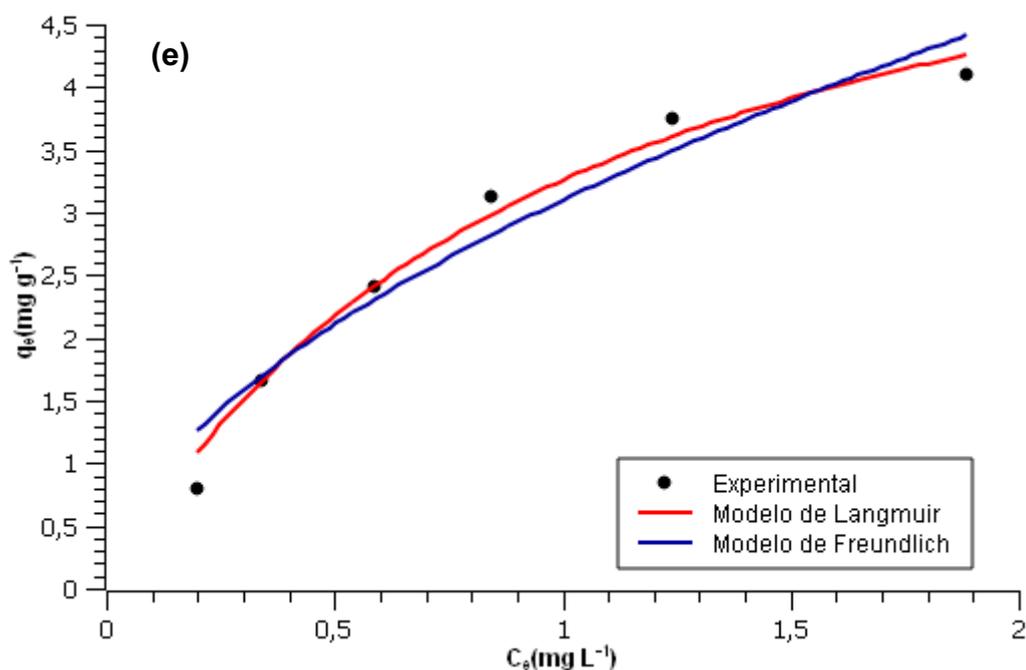
3.3.5 Testes de adsorção – Isotermas

Para estudo do equilíbrio de adsorção empregando como adsorvato o corante azul de metileno (MB) e como adsorventes as amostras sintetizadas (OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200), o equilíbrio de adsorção foi estudado a partir da obtenção das isotermas experimentais, nas quais foram ajustadas aos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich (Figura 76). O ajuste dos modelos de isotermas de adsorção aos dados obtidos experimentalmente foi feito no *software* SciDAVis®, empregando o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

Figura 76. Isotermas de adsorção do azul de metileno para os seguintes adsorventes: **(a)** OFM200-BC-M200; **(b)** OFM200-BC-M300; **(c)** OFM200-PC-M200; **(d)** OFM200-PC-M300; **(e)** PC-NF-1:2-M200.







Fonte: Elaborado pelo autor no software SciDAVis©.

Adicionalmente, para avaliar a qualidade de ajuste destes modelos em relação aos resultados experimentais foram avaliados os parâmetros de Langmuir (q_{max} , K_L e R_L) e Freundlich (K_L e n) bem como os coeficientes de determinação (R^2) de cada um destes, sendo possível determinar qual o modelo mais adequado e fazer previsões sobre as interações entre adsorvente e adsorvato, de acordo com os parâmetros dos modelos adequados (Silva, 2022), os quais estão dispostos na Tabela 26.

Tabela 26. Parâmetros das isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich, e os coeficientes de determinação (R^2) para a adsorção do azul de metileno (MB) sobre as amostras preparadas.

AMOSTRA	MODELO DE LANGMUIR				MODELO DE FREUNDLICH		
	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L g ⁻¹)	R_L	R^2	K_F (mg L ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R^2
OFM200-BC-M200	7,35±1,48	2,75±1,25	0,057	0,988	5,69±0,26	2,16±0,22	0,996
OFM200-BC-M300	9,14±3,13	1,40±0,85	0,201	0,984	5,72±0,54	1,51±0,29	0,974
OFM200-PC-M200	7,83±3,70	0,66±0,55	0,251	0,974	3,01±0,25	1,49±0,38	0,975
OFM200-PC-M300	8,02±1,51	1,61±0,59	0,116	0,990	5,10±0,38	1,71±0,29	0,982
PC-NF-1:2-M200	6,51±0,67	1,00±0,21	0,142	0,997	3,10±0,16	1,79±0,27	0,990

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados da Tabela 26, dentre as amostras sintetizadas a partir de misturas entre o bagaço e palha da cana com nitrato de ferro(III) puro e tratado termicamente a 200°C, em diferentes proporções massa/massa, a partir do aquecimento assistido por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300°C, as quais tiveram o modelo de isoterma de Langmuir melhor ajustado aos resultados experimentais para adsorção do corante azul de metileno (MB) foram: OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200. Estes resultados podem ser explicados de acordo com os valores de R^2 , sendo, para estas amostras, maiores que os valores encontrados para o modelo de Freundlich (Tabela 26).

Sendo assim, é possível discutir o modelo de Langmuir com base nos seus parâmetros, sejam eles: q_{max} , K_L e R_L . De acordo com a literatura, adsorventes eficientes apresentam altos valores de q_{max} e K_L (Nascimento *et al.*, 2014). Logo, a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do adsorvato por unidade de massa do adsorvente calculado a partir do modelo não linear de Langmuir apresentou valores elevados, e assumiu a seguinte ordem: OFM200-BC-M300 > OFM200-PC-M300 > PC-NF-1:2-M200. Em relação a constante K_L , que está associada a afinidade entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, o maior valor de K_L foi encontrado para a amostra OFM200-PC-M300, de acordo com os valores da Tabela 26.

O fator de separação (R_L) também é um indicativo muito importante no modelo de Langmuir, visto que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Deste modo, uma vez que todos os valores encontrados estavam dentro da faixa de $0 < R_L < 1$ – OFM200-BC-M300 ($R_L = 0,201$); OFM200-PC-M300 ($R_L = 0,116$); PC-NF-1:2-M200 ($R_L = 0,142$) – a adsorção é favorável e o adsorvato prefere a fase sólida à líquida (Nascimento *et al.*, 2014; Nascimento *et al.*, 2023).

As propriedades e características das amostras sintetizadas podem fornecer explicações sobre a elevada capacidade de adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa. Diante dos resultados de DRX (Figura 65) tem-se que as amostras OFM200-BC-M300 e OFM200-PC-M300 são caracterizadas como hematita (α - Fe_2O_3), ao passo que a amostra PC-NF-1:2-M200 é composta por maghemita (γ - Fe_2O_3) e/ou magnetita (Fe_3O_4), todas revestindo superficialmente o material carbonáceo oriundo da decomposição do bagaço (BC) e palha da cana (PC) nas faixas de temperatura de 200 e 300°C, conforme observado nas imagens de MEV (Figuras 68,70,71). Sendo assim, pode-se inferir que a dispersão das partículas de óxidos de ferro sobre a biomassa promoveu maior adsorção do corante azul de

metileno se comparado aos óxidos de ferro puros, os quais obtiveram alto teor de lixiviação para a solução, modificando a sua coloração após o processo adsorptivo, mostrando que os materiais produzidos a partir de resíduos de maior abundância podem apresentar desempenho competitivo com materiais de alto custo já conhecidos na literatura (Davies; McGregor, 2021; Pietrzyk *et al.*, 2023). De acordo com a literatura, os óxidos de ferro quando utilizados para revestimento em compósitos, melhora a versatilidade e eficácia dos adsorventes empregados no tratamento de águas residuais contaminadas (Pietrzyk *et al.*, 2023).

Portanto, diante dos resultados discutidos acima, pode-se sugerir que a adsorção do corante azul de metileno (MB) sobre os adsorventes OFM200-BC-M200, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200 pode ser interpretada de acordo com a teoria de Langmuir, considerando a natureza homogênea da superfície dos adsorventes e da adsorção em monocamada, desconsiderando a interação entre as espécies adsorvidas (Stoia *et al.*, 2015; Nascimento *et al.*, 2023).

Contudo, para as amostras OFM200-BC-M200 e OFM200-PC-M200 o modelo de isoterma no qual se ajustou melhor aos resultados experimentais foi o de Freundlich com valores de R^2 superiores ao encontrado no modelo de Langmuir (Tabela 26). Através do parâmetro n é possível discutir a intensidade da adsorção entre adsorvente e adsorvato, de acordo com o modelo ajustado (Stoia *et al.*, 2015). Logo, os valores encontrados de n para as amostras OFM200-BC-M200 e OFM200-PC-M200 foram 2,16 e 1,49, respectivamente, indicando que houve uma adsorção favorável entre as moléculas do azul de metileno na superfície das amostras em questão, e que, para a amostra OFM200-BC-M200 a adsorção ocorreu mais fortemente se comparada a OFM200-PC-M200 (Liu; Zhang; Sasai, 2010; Nascimento *et al.*, 2014). Diante desses resultados, pode-se sugerir que a superfície das amostras é heterogênea, e a adsorção ocorre com a formação de multicamadas adsorvidas até atingir o equilíbrio. Além disso, considera-se a interação entre moléculas adsorvidas bem como a intensidade do processo de adsorção (Stoia *et al.*, 2015; Nascimento *et al.*, 2023).

A porcentagem de remoção do corante azul de metileno (MB) a partir do processo de adsorção foi calculada a partir da Equação 39 (ver item 3.2.6 - Testes de adsorção), e os resultados estão dispostos na Tabela 27. A eficiência da adsorção foi avaliada mediante o percentual de MB removido da solução após o tempo de 60 minutos. Deste modo, a amostra que apresentou maior porcentagem de 90% foi a

OFM200-BC-M200, seguindo a ordem OFM200-BC-M200 > OFM200-BC-M300 > OFM200-PC-M300 > OFM200-PC-M200 > PC-NF-1:2-M200. Os resultados mostram que as amostras compostas por bagaço de cana (BC) misturado com o óxido de ferro OFM200 e tratado termicamente a 200^oC e 300^oC na mufla por micro-ondas obtiveram melhor eficiência de remoção do MB se comparada aos materiais derivados da palha da cana (PC).

Tabela 27. Porcentagem de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa pelo processo de adsorção. Esses valores foram calculados considerando $C_0 = 6,0 \text{ mg L}^{-1}$ e C_e a concentração no equilíbrio após o tempo de 60 minutos.

AMOSTRA	REMOÇÃO DO MB (%)
OFM200-BC-M200	90
OFM200-BC-M300	86
OFM200-PC-M200	80
OFM200-PC-M300	82
PC-NF-1:2-M200	71

Fonte: Elaborado pelo autor.

O elevado percentual de remoção de corantes em solução aquosa, empregando compósitos baseados em óxidos de ferro misturado aos resíduos da cana (bagaço e palha), pode ser explicado devido ao fato de que estes últimos consistem principalmente de hemicelulose, celulose e lignina, além de um grande número de grupos funcionais em sua superfície, como os grupos hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH), no qual favorece sua aplicação como adsorventes no tratamento de águas residuais contaminadas (Almeida *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2023; Elshabrawy *et al.*, 2023).

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a rota de síntese baseada no aquecimento assistido por micro-ondas mostrou-se eficiente para obtenção de novos materiais com características estruturais e morfológicas diferentes de seus precursores, além de apresentar propriedades melhoradas ao ser comparada aos seus constituintes isoladamente, sugerindo a formação de compósitos.

Por conseguinte, a partir de misturas dos resíduos oriundos da cana-de-açúcar (bagaço e palha) com o nitrato de ferro puro e tratado termicamente a 200^oC em diferentes proporções (massa/massa), nas quais foram tratadas termicamente na mufla por micro-ondas nas temperaturas de 200 e 300^oC, diferentes fases de óxidos de ferro foram obtidas. Os compósitos OFM200-BC-M200, OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M200 e OFM200-PC-M300 foram caracterizadas como hematita de estrutura romboédrica (α -Fe₂O₃), sendo que para as amostras sintetizadas a 200^oC, um pico foi observado nos difratogramas das mesmas associado a parte cristalina da celulose do bagaço e palha da cana. Maghemita (γ -Fe₂O₃) e/ou magnetita (Fe₃O₄) foi a fase de óxido de ferro observada apenas no compósito PC-NF-1:2-M200, sendo a técnica de Difração de raios X limitada para diferenciação dessas fases.

A análise morfológica de todos os compósitos permitiu avaliar que houve deposição das partículas de óxidos de ferro sobre a superfície das fibras lignocelulósicas do bagaço e palha da cana. As propriedades óticas das amostras foram estudadas, permitindo-se inferir que todas podem ser empregadas como fotocatalisadores e ativadas tanto na região do visível quanto na ultravioleta. Em adição, foram calculados os valores de *band gap* dos compósitos e os mesmos foram encontrados dentro da faixa dos valores encontrados na literatura para as fases de óxidos de ferro encontradas (hematita, maghemita e magnetita).

O desempenho fotocatalítico dos compósitos foi avaliado mediante a porcentagem de descoloração do corante azul de metileno (MB). Deste modo, a amostra na qual apresentou maior valor foi a OFM200-PC-M200 de 86% após 90 minutos de reação. No entanto, todas as amostras apresentaram resultados promissores quanto a descoloração do MB em solução aquosa, exibindo valores acima da fotólise. A maior atividade fotocatalítica também foi observada para OFM200-PC-M200, sendo que esta apresentou maior valor da constante de velocidade aparente (k_{ap}) em comparação com as demais amostras sintetizadas,

seguindo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Isotermas de adsorção foram obtidas empregando os compósitos sintetizados como adsorventes e o adsorvato sendo o corante azul de metileno, no intuito de estudar o equilíbrio de adsorção. Deste modo, os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais obtidos. Para alguns compósitos empregados como adsorventes (OFM200-BC-M300, OFM200-PC-M300 e PC-NF-1:2-M200) o modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos resultados e outros ao de Freundlich (OFM200-BC-M200 e OFM200-PC-M200). Por fim, conclui-se que adsorventes eficientes quanto à porcentagem de remoção do MB foram obtidos mediante a rota de síntese empregada, visto que os percentuais encontrados se situaram na faixa de 71% a 90% em baixa concentração de 6 mg L^{-1} , sendo o melhor adsorvente o compósito OFM200-BC-M200.

3.5 LIMITAÇÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS (GERAL)

Algumas técnicas de caracterização podem ser empregadas de modo a ajudar a entender melhor as características e propriedades das nanopartículas de óxidos, principalmente as amorfas detectadas por raios X, como as técnicas de Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Medidas de Magnetização.

Essa mesma interpretação pode ser feita para os compósitos sintetizados a partir de misturas entre o bagaço e palha da cana com o nitrato de ferro(III) puro e tratado termicamente a 200°C; técnicas de caracterização tais como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), fisissorção de nitrogênio (método BET) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}) são altamente importantes para a comprovação da formação de nanocompósitos e também avaliar seu desempenho fotocatalítico e adsorptivo com base no tamanho das partículas bem como nas suas propriedades texturais.

Além das caracterizações, melhoria no processo de fotocatalise heterogênea pode ser feito, como avaliar alguns fatores no quais influenciam diretamente no processo fotocatalítico, como: massa do fotocatalisador, concentração inicial do corante, pH inicial do meio, potência da luz, entre outros. Em adição, seria importante também o estudo da lixiviação da solução após o processo fotocatalítico empregando os outros corantes estudados (alaranjando de metila e cristal de violeta). Experimentos empregando a luz solar seria interessante para comprovar a fotoeficiência dos materiais sintetizados em outra região além da ultravioleta.

Para os compósitos sintetizados, faz-se necessário também o estudo do seu desempenho nos processos de fotocatalise heterogênea e adsorção, empregando outros corantes como modelos de contaminantes para além do azul de metileno. Além disso, no processo de adsorção seria interessante estudar a sua cinética e termodinâmica, de modo a oferecer informações mais precisas e detalhadas acerca do papel e desempenho dos adsorventes sintetizados quanto a remoção de corantes em meio aquoso.

Por fim, testes de reciclabilidade das nanopartículas de óxidos de ferro e compósitos em vários ciclos, nos processos de adsorção e fotocatalise heterogênea, são importantes para avaliar a sua estabilidade em ambos os processos, bem como sua aplicação a longo prazo, pois garante o desempenho consistente e confiável dos catalisadores durante longos períodos.

REFERÊNCIAS

- ABD-ELHAMID, A. I.; ALI, H. H.; NAYL, A. A. Modification of sugarcane bagasse as a novel lignocellulosic biomass adsorbent nanocomposite to improve adsorption of methylene blue. **Cellulose**, v. 30, p. 5239–5258, 2023.
- ALMEIDA, A. R. de et al. Photocatalytic oxidation of textile dye using sugarcane bagasse-Nb₂O₅ as a catalyst. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 432, p. 114103, 2022.
- ANTUNES, F.; et al. A review on the valorization of lignin from sugarcane by-products: From extraction to application. **Biomass and Bioenergy**, v. 166, p. 106603, 2022.
- AWOGBEMI, O.; KALLON, D. V. V. Valorization of agricultural wastes for biofuel applications. **Heliyon**, v. 8, p. e11117, 2022.
- BAABU, P. R. S.; et al. Iron Oxide Nanoparticles: A Review on the Province of Its Compounds, Properties and Biological Applications. **Materials**, v. 16, p. 59, 2023.
- BHAVANI, P.; et al. Manipulation over Phase Transformation in Iron Oxide Nanoparticles via Calcination temperature and Their Effect on Magnetic and Dielectric properties. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 53, n. 9, p. 1-20, 2017.
- BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, p. 61-73, 1996.
- CAMARGO, B. R. de et al. Expression profiling of *Clostridium thermocellum* B8 during the deconstruction of sugarcane bagasse and straw. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 39, p. 105, 2023.
- CARVALHO, D. M.; et al. Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments. **Industrial Crops and Products**, v. 73, p. 118–126, 2015.

CARVALHO, J. T. T.; et al. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 24744–24755, 2021.

CORDEIRO, G. C.; VIEIRA, A. P.; LOPES, E. S. Study on the pozzolanic activity of sugar cane straw ash produced using different pretreatments. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 264-269, 2017.

COSTA, J. R.; et al. Sugarcane Straw as a Source of Arabinoxylans: Optimization and Economic Viability of a Two-Step Alkaline Extraction. **Foods**, v. 12, p. 2280, 2023.

DAVIES, G.; MCGREGOR, J. Hydrothermal Synthesis of Biomass-Derived Magnetic Carbon Composites for Adsorption and Catalysis. **ACS Omega**, v. 6, p. 33000–33009, 2021.

DIAS, L. M.; et al. Experimental design, modeling, and optimization of production of xylooligosaccharides by hydrothermal pretreatment of sugarcane bagasse and straw. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, p. 12777–12794, 2023.

EL-SAYED, S. A.; ISMAIL, M. A.; MOSTAFA, M. E. Thermal Decomposition and Combustion Characteristics of Biomass Materials Using TG/DTG at Different High Heating Rates and Sizes in the Air. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 38, n. 4, 2019.

ELSHABRAWY, S. O.; et al. Wastewater treatment via sugarcane bagasse Pulp. **International Journal of Environmental Science and Technology** (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04831-x>.

FENG, y.; et al. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. **Industrial Crops & Products**, v. 111, p. 285–291, 2018.

GAREEV, K. G. Diversity of Iron Oxides: Mechanisms of Formation, Physical Properties and Applications. **Magnetochemistry**, v. 9, p. 119, 2023.

GONG, X.; et al. Effective adsorption of crystal violet dye on sugarcane bagasse–bentonite/ sodium alginate composite aerogel: Characterisation, experiments, and

advanced modelling. **Separation and Purification Technology**, v. 286, p. 120478, 2022.

GUILHERME, A. A.; et al. Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 23-33, 2015.

GUO, M.; et al. Highly efficient photoelectrochemical water splitting from P-doped α - Fe_2O_3 nanorod/ BiVO_4 heterojunction array. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, p. 10981–10988, 2020.

HOI, L. W. S.; MARTINCIGH, B. S. Sugar cane plant fibers: separation and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 1– 12, 2013.

HUANG, R.; et al. Enhanced Photocatalytic Fuel Denitrification over $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocomposites under Visible Light Irradiation. **Nature. Scientific Reports**, v. 7, p. 7858, 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 4ª Edição, 1ª Edição Digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. p. 1020.

JITTIN, V.; BAHURUDEEN, A. Evaluation of rheological and durability characteristics of sugarcane bagasse ash and rice husk ash based binary and ternary cementitious system. **Construction and Building Materials**, v. 317, p. 125965, 2022.

JJAGWE, J.; OLUPOT, P. W.; CARRARA, S. Iron oxide nanoparticles/nanocomposites derived from steel and iron wastes for water treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 343, p. 118236, 2023.

KANYGINA, O. N.; et al. Microwave-induced phase transformations of iron oxide particles. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1347, p. 012100, 2019. doi:10.1088/1742-6596/1347/1/012100.

KATIKANEANI, P.; et al. Phase Transformation of Iron Oxide Nanoparticles from Hematite to Maghemite in Presence of Polyethylene Glycol: Application as Corrosion

Resistant Nanoparticle Paints. **Journal of Nanoscience**, Article ID 1328463, p. 1-6, 2016. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1328463>.

KATYAL, S.; THAMBIMUTHU, K.; VALIX, M. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. **Renewable Energy**, v. 28, p. 713–725, 2003.

KUMAR, S.; GUPTA, S.K.; SINGH, A. Determination of Optical Properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Crystalline Phase Synthesized from Ferritin sing UV-VIS Absorption Spectrum. **Advanced Materials and Radiation Physics (AMRP 2020)**. AIP Conf. Proc. 2352, 020067-1–020067-5; <https://doi.org/10.1063/5.0052995>

KUSTOV, L. M.; et al. Microwave synthesis of nanosized iron-containing oxide particles and their physicochemical properties. **Russian Chemical Bulletin**, v. 72, n. 3, p. 583—601, 2023.

KUSUMA, H. S.; et al. Sugarcane bagasse as an environmentally friendly composite material to face the sustainable development era. **Biomass Conversion and Biorefinery** (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03764-2>.

LALUCE, C.; et al. Effects of pretreatment applied to sugarcane bagasse on composition and morphology of cellulosic fractions. **Biomass and Bioenergy**, v. 126, p. 231–238, 2019.

LASSOUED, A.; et al. Control of the shape and size of iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. **Results in Physics**, v. 7, p. 3007-3015, 2017.

LIU, Z.; ZHANG, F-S.; SASAI, R. Arsenate removal from water using Fe_3O_4 -loaded activated carbon prepared from waste biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 57–62, 2010.

MALIGER, V. R.; et al. Thermal Decomposition of Bagasse: Effect of Different Sugar Cane Cultivars. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 791-798, 2011.

MARTÍN – LARA, M. Á.; et al. Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. **Desalination**, v. 256 p. 58–63, 2010.

MENANDRO, L. M. S.; et al. Comprehensive assessment of sugarcane straw: implications for biomass and bioenergy production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, p. 488-504, 2017.

MENDES, F. M. T.; et al. High Surface Area Activated Carbon from Sugar Cane Straw. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, p. 433-440, 2015.

MOUTTA, R. O.; et al. Comparative Response and Structural Characterization of Sugarcane Bagasse, Straw and Bagasse-Straw 1:1 Mixtures Subjected To Hydrothermal Pretreatment and Enzymatic Conversion. **Journal of Microbial and Biochemical Technology**, doi:10.4172/1948-5948.S12-005.

MUNIR, S.; et al. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1413–1418, 2009.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2493–2497, 2008.

NASCIMENTO, R. F.; et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, R. K.; et al. Hybrid nanomaterial from pyrolyzed biomass and Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for the adsorption of textile dyes. **Cellulose**, v. 30, p. 2483–2501, 2023.

NASSAR, M. M.; ASHOUR, E. A.; WAHID, S. S. Thermal Characteristics of Bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 885-890, 1996.

OBISESAN, O. S.; et al. Biomedical applications of biodegradable polycaprolactone-functionalized magnetic iron oxides nanoparticles and their polymer nanocomposites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 227, p. 113342, 2023.

PANUMATI, S.; et al. Adsorption of phenol from diluted aqueous solutions by activated carbons obtained from bagasse, oil palm shell and pericarp of rubber fruit. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 30, n. 2, p. 185-189, 2008.

PARK, J. Y.; OH, S. G.; HA, B. H. Characterization of Iron(III) Oxide Nanoparticles Prepared by Using Ammonium Acetate as Precipitating Agent. **Korean Journal of Chemical and Engineering**, v. 18, n. 2, p. 215-219, 2001.

PAULO, G. M. M. **Remoção de íons metálicos a partir de meios aquosos mediante o uso de bagaço de cana e material argiloso (bentonita)**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra (Campus I), Salvador.

PIETRZYK, P.; et al. Green composites based on volcanic red algae *Cyanidiales*, cellulose, and coffee waste biomass modified with magnetic nanoparticles for the removal of methylene blue. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, p. 62689–62703, 2023.

RAHMAN, M. M.; et al. **Iron Oxides Nanoparticles. Nanomaterials**. IntechOpen: 2011.

RAJ, V.; CHAUHAN, M. S.; PAL, S. L. Potential of sugarcane bagasse in remediation of heavy metals: A review. **Chemosphere**, v. 307, p. 135825, 2022.

REVATHY, R.; et al. Iron-based magnetic nanomaterials: Sustainable approaches of synthesis and applications. **Results in Engineering**, v. 18, p. 101114, 2023.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 136-144, 2015.

SCHEUFELE, F. B.; et al. Assessment of Drying Temperature of Sugarcane Bagasse on Sorption of Reactive Blue 5G Dye. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 8, p. 1646-1656, 2015.

SCHWAMINGER, S. P.; et al. Formation of iron oxide nanoparticles for the photooxidation of water: Alteration of finite size effects from ferrihydrite to hematite. **Nature. Scientific Reports**, v. 7, p. 12609, 2017.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **In: Encontro de Energia no Meio Rural**, 3, 2003, Campinas. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200022&script=sci_arttext> Acessado em: 12 de agosto de 2023.

SHAMSUDDIN, M. S.; YUSOFF, N. R. N.; SULAIMAN, M. A. Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 558-565, 2016.

SHIN, J.; et al. Facile One-pot Transformation of Iron Oxides from Fe₂O₃ Nanoparticles to Nanostructured Fe₃O₄@C Core-Shell Composites via Combustion Waves. **Scientific Reports**, v. 6, p. 21792, 2016. DOI: 10.1038/srep21792.

SILVA, C. **Bagaço de cana-de-açúcar combinado com sais de ferro: novos adsorventes com potencial para emprego na adsorção de corante**. São Paulo: Editora Dialética, 2022.

SILVA, C. P.; et al. Synthesis of composites and study of the thermal behavior of sugarcane bagasse/iron nitrate mixtures in different proportions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 611-620, 2018.

SILVA, F. L.; MARQUES, M. G.; ROMANIELO, L. Adsorção de hidrocarbonetos em soluções aquosas utilizando bagaço de cana. **In: 4ª Semana do Servidor e 5ª Semana Acadêmica**. Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 2008.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, p. 097201, 2012.

SOLIMAN, E. M.; AHMED, S. A.; FADL, A. A. Removal of calcium ions from aqueous solutions by sugar cane bagasse modified with carboxylic acids using microwave assisted solvent-free synthesis. **Desalination**, v. 278, p. 18–25, 2011.

STOIA, M.; et al. Solvothermal synthesis of magnetic Fe_xO_y/C nanocomposites used as adsorbents for the removal of methylene blue from wastewater. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, p. 989–1001, 2015.

SUN, S.; et al. MoS₂ and graphene as dual, cocatalysts for enhanced visible light photocatalytic activity of Fe₂O₃. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. 2016. DOI 10.1007/s10971-016-4165-2

TAHIR, D.; et al. Enhanced Visible-Light Absorption of Fe₂O₃ Covered by Activated Carbon for Multifunctional Purposes: Tuning the Structural, Electronic, Optical, and Magnetic Properties. **ACS Ômega**, v. 6, p. 28334–28346, 2021.

THONGSOMBOON, W.; BAIMARK, Y.; SRIHANAM, P. Valorization of Cellulose-Based Materials from Agricultural Waste: Comparison between Sugarcane Bagasse and Rice Straw. **Polymers**, v. 15, p. 3190, 2023.

VEERAMANIKANDAN, V.; et al. Green Synthesis, Characterization of Iron Oxide Nanoparticles using Leucas Aspera Leaf Extract and Evaluation of Antibacterial and Antioxidant Studies. **International Journal of Agriculture Innovations and Research**, v. 6, n. 2, p. 2319-1473, 2017.

WIEKZOREK-CIUROWA, K.; KOZAK, A. J. The thermal decomposition of Fe(NO₃)₃·9H₂O. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 58, p. 647-651, 1999.

ZHOU, R.; et al. Nanoscale zero-valent-iron-loaded sugarcane bagasse composite as an efficient adsorbent for phosphate sorption from aqueous solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 451–460, 2023.