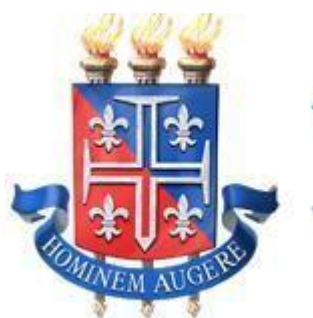


UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA- UNEB  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA- DCET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA- PGQA



THAIANE SIQUEIRA DOS SANTOS

**Aproveitamento de sementes de goiaba e/ou cajá na obtenção de  
fotocatalisadores baseados em óxido de ferro**

Salvador- BA

2021

THAIANE SIQUEIRA DOS SANTOS

**Aproveitamento de sementes de goiaba e/ou cajá na obtenção de fotocatalisadores baseados em óxido de ferro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia, para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza

Salvador- BA

2021

FICHA CATALOGRÁFICA  
Sistema de Bibliotecas da UNEB

S237a

Santos, Thaianne Siqueira dos

Aproveitamento de sementes de goiaba e/ou cajá na obtenção de fotocatalisadores baseados em óxido de ferro / Thaianne Siqueira dos Santos. - Salvador, 2021.

67 fls.

Orientador(a): Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Marluce Oliveira da Guarda Souza.  
Inclui Referências

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada - PGQA, Campus I. 2021.

CDD: 542

THAIANE SIQUEIRA DOS SANTOS

**Aproveitamento de sementes de goiaba e/ou cajá na obtenção de fotocatalisadores baseados em óxido de ferro**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Aplicada.

Aprovada em 28 de dezembro de 2021

---

Profa. Dra. Alexilda Oliveira de Souza (DCEN-UESB)

---

Profa. Dra. Kelly Rodrigues dos Santos (UNEB)

---

Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza - Orientadora (UNEB)

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais, a  
minha avó Davina e ao meu esposo Erick, por  
sempre me apoiarem.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Jeová Deus, pela vida e por ter me sustentado até aqui, pois em muitos momentos de angústia, me deu forças para permanecer na batalha.

Aos meus pais, Patricia e Edmundo, por sempre me incentivarem e apoiarem durante minha caminhada de vida. Sem vocês tudo seria mais difícil.

A minha avó Davina, pois sempre esteve ao meu lado apoiando e acreditando em meus estudos.

Ao meu esposo Erick, pelo companheirismo e muitas vezes nos dias difíceis de angústia, choro, ansiedade... amo você.

A minha orientadora Marluce Oliveira, que como uma mãe me incentivou, apoiou e muitas vezes pegou na minha mão ajudando em meu crescimento profissional e pessoal. Só tenho a agradecer pelo acolhimento durante esses anos de pesquisa.

A Lucas Malone, meu amigo do grupo de Pesquisa GPMC, pela contribuição para meu amadurecimento e crescimento profissional durante todos esses anos. Nunca de cara feia e sempre disposto a ajudar quando precisei, muito obrigado! Aos meus amigos do grupo de Pesquisa GPMC, Fernanda, Carine, Igor, pela ajuda no laboratório e pelo aprendizado compartilhado.

A Dona Antônia, pelas Análises Térmicas (TG/DTG e DTA) e Difração de raios-x (DRX). Obrigada pela conversas, orientações e por sempre estar disposta a ajudar.

Aos meus amigos de pesquisa, Andrei, Camila, Rebeca, Jéssica, Geovani, Letícia, pelas conversas e por todas as contribuições sejam elas internas e/ou externas, tornando os dias no laboratório ou nas aulas mais agradáveis.

A prof. Alexilda Oliveira, pela disponibilidade das amostras da semente de cajá e goiaba.

Ao Programa de Química Aplicada, pelo espaço concedido, bem como à equipe de professores e aos funcionários Pedro e Edson.

A FAPESB, pelo apoio financeiro.

A todos os que não foram citados, mas de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. **OBRIGADA!**

“Viva como se você fosse morrer amanhã. Estude como se você fosse viver para sempre ”.  
(Mahatma Gandhi)

## RESUMO

Resíduos da agroindústria, a exemplo de cajá e goiaba, quando descartados inadequadamente provocam sérios problemas ambientais conduzindo à necessidade de aproveitamento. Há possibilidade de aplicação, em diversos setores tecnológicos, como na obtenção de novos materiais por inserção da biomassa em sínteses de óxidos de ferro para gerar compósitos e aprimorar as propriedades. A síntese por precipitação é um dos métodos que podem ser empregados para produção desses materiais, sendo altamente utilizada por ser de baixo custo, simplicidade de processamento e apropriada para geração de nanopartículas. Neste processo podem ser obtidas distintas fases de óxidos de ferro e ao combinar com biomassa, pode produzir compósitos com propriedades adequadas em processos fotocatalíticos. O objetivo do presente trabalho foi a produção de óxido de ferro na fase goetita em presença da semente de cajá e/ou goiaba, na proporção 1:1, por precipitação alterando os parâmetros da síntese na obtenção de materiais para aplicação na fotocatalise de corantes. As amostras passaram por tratamento térmico a 200°C, sendo codificadas como G, GCA, GGoi e GGCA, e as sem tratamento térmico, codificadas como SG, SGCA, SGGoi e SGGCA. As amostras foram caracterizadas por: Análise Térmica, Difração de Raios-X (DRX), Ponto de Carga Zero e Espectroscopia de Reflectância Difusa. As curvas de DRX dos compósitos mostraram sinais de goetita mal cristalizada e componentes da celulose, mesmo após tratamento térmico, observando-se pequenas diferenças no potencial de cargas na superfície dos compósitos. Os valores de *band-gap* das amostras possibilitam seu emprego na região do visível em processos fotocatalíticos. Os materiais foram aplicados na fotocatalise do corante azul de metileno (70 mg L<sup>-1</sup>), e conduziram a porcentagens de descoloração acima de 80% para todas as amostras, após 120 min de teste. As amostras G, seguida da GCA, apresentaram maior velocidade aparente frente as outras apesar do menor valor de *band-gap*, sugerindo que distintos mecanismos podem estar ocorrendo e favorecendo a fotocatalise. Pode-se concluir que a metodologia empregada proporcionou o aproveitamento dos resíduos de goiaba e cajá na obtenção de semicondutores com elevado potencial para uso na fotocatalise heterogênea inclusive empregando radiação solar. A mistura dos dois resíduos produz melhores propriedades fotocatalíticas do que cada um separadamente.

Palavras-chave: Óxido de ferro; *Spondia Monbi L.*; *Psidium Guajava L.*; Compósito; Síntese por precipitação; Azul de Metileno; Fotocatalise heterogênea.

## ABSTRACT

Agroindustry residues, such as cajá and guava, are improperly disposed of, causing environmental impacts, leading to the need for reuse. There is a possibility of application in several technological sectors, such as obtaining new materials for inserting biomass into iron oxide synthesis to generate composites and improve properties. The precipitation synthesis is one of the methods that can be used for the production of these materials, being highly used for being of low cost, simplicity of processing and appropriate for the generation of nanoparticles. In this process, different phases of iron oxides can be obtained and when combined with biomass, it can produce composites with suitable properties in photocatalytic processes. The objective of the present work was the production of iron oxide in the goethite phase in the presence of caja and/or guava seeds, in a 1:1 ratio, by precipitation changing the synthesis parameters in obtaining materials for application in dye photocatalysis. The samples underwent heat treatment at 200°C, being coded as G, GCA, GGoi and GGCA, and those without heat treatment, coded as SG, SGCA, SGGoi and SGGCA. The samples were characterized by: Thermal Analysis, X-Ray Diffraction (XRD), Zero Charge Point and Diffuse Reflectance Spectroscopy. The XRD curves of the composites showed signs of poorly crystallized goethite and cellulose components, even after heat treatment, with small differences in the potential of charges on the surface of the composites being observed. The band-gap values of the samples allow its use in the visible region in photocatalytic processes. The materials were applied in the photocatalysis of methylene blue dye ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ ), and led to discoloration percentages above 80% for all samples, after 120 min of testing. Samples G, followed by GCA, showed higher apparent velocity compared to the others despite the lower band-gap value, suggesting that different mechanisms may be occurring and favoring photocatalysis. It can be concluded that the methodology used provided the use of guava and cajá residues in obtaining semiconductors with high potential for use in heterogeneous photocatalysis, including using solar radiation. Mixing the two residues produces better photocatalytic properties than each one separately.

Keywords: Iron Oxide; *Spondia Monbi L.*; *Psidium Guajava*; Precipitation Synthesis; Methylene Blue; Heterogeneous Photocatalysis.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura cristalina da goetita.....	7
<b>Figura 2</b> - Estrutura cristalina da hematita.....	8
<b>Figura 3</b> - Estrutura cristalina da magnetita.....	9
<b>Figura 4</b> - Estrutura cristalina da maghemita.....	10
<b>Figura 5</b> - (a) Semente da cajá; (b) Árvore da cajá; (c) Fruto cajá. ....	133
<b>Figura 6</b> - Fruto goiaba.....	155
<b>Figura 7</b> - Estrutura do corante azul de metileno.....	199
<b>Figura 8</b> - Ilustração do mecanismo fotocatalítico de um semicondutor.....	211
<b>Figura 9</b> - Material obtido após tratamento das sementes (a) cajá e (b) goiaba .....	234
<b>Figura 10</b> - Sistema utilizado nas sínteses.....	245
<b>Figura 11</b> - Sistema utilizado nas sínteses.....	256
<b>Figura 12</b> - Esquema experimental da produção do compósito GCA.....	267
<b>Figura 13</b> - Esquema experimental da produção do compósito GGoi.....	277
<b>Figura 14</b> - Esquema experimental da produção do compósito GGCA.....	278
<b>Figura 15</b> - Reator fotocatalítico.....	30
<b>Figura 16</b> - Amostras com tratamento térmico a 200° (a) GCA; (b) GGoi e (c) GGCA.....	30
<b>Figura 17</b> - Amostra G obtido da síntese de óxido de ferro.....	31
<b>Figura 18</b> - Curva de (a) TG/DTG e (b) DTA do resíduo da cajá.....	334
<b>Figura 19</b> - Curva de (a) TG/DTG e (b) DTA da goetita.....	355
<b>Figura 20</b> - Curva de (a) TG/DTG e (b) DTA da goetita com semente da cajá .....	366
<b>Figura 21</b> - Perfil cristalográfico das sementes de goiaba, cajá e da mistura sementes de cajá/goiaba.....	377
<b>Figura 22</b> - Perfil de Difração de Raio X da amostra SG.....	378
<b>Figura 23</b> - Perfis cristalográficos das amostras sem tratamento térmico.....	389
<b>Figura 24</b> - Perfil de Difração de Raio X da amostra G, GCA, GGoi e GGCA.....	40
<b>Figura 25</b> - Gráficos do ponto de carga zero da amostra G.....	40
<b>Figura 26</b> - Gráficos do ponto de carga zero da amostra GCA.....	41
<b>Figura 27</b> - Gráficos do ponto de carga zero da amostra GGoi.....	412
<b>Figura 28</b> - Gráficos do ponto de carga zero da amostra GGCA.....	412
<b>Figura 29</b> - Espectros de absorção no UV-Vis das amostras com tratamento térmico.....	434
<b>Figura 30</b> - Gráfico da função Kubelka-Munk para as amostras sintetizadas.....	455
<b>Figura 31</b> - Fotólise do corante Azul de Metileno.....	466
<b>Figura 32</b> - Curva de adsorção realizados no reator com a amostra GCA....	467
<b>Figura 33</b> - Fotocatálise empregando a amostra SG sem tratamento térmico .....	478
<b>Figura 34</b> - Descoloração do corante Azul de metileno com as amostras SG e SGCA sem tratamento térmico.....	488
<b>Figura 35</b> - Curvas de fotocatalises das amostras G, GCA, GGoi, GGCA calcinadas.....	50

**Figura 36** - Espectro de absorção UV-Vis utilizando corante azul de metileno 70ppm em diferentes tempos na fotocatalise com as amostras (a) G, (b) GCA, (c) GGoi e (d) GGCA ..... 523

### LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Reagentes utilizados para preparação das amostras.....	233
<b>Tabela 2</b> - Amostras obtidas com através da síntese.....	288
<b>Tabela 3</b> - Energia de band-gap calculado para as amostras sintetizadas com tratamento térmico.....	453
<b>Tabela 4</b> - Descoloração do corante AM após 120 minutos.....	489
<b>Tabela 5</b> - Valores das constantes de velocidade obtidas através da equação de Langmuir-Hinshelwood .....	512

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Azul de Metileno
CA	Semente da cajá
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDX	Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva
Eg	Energia de Band Gap
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Potencial de Carga Zero
PIB	Produto Interno Bruto
POA's	Processos Oxidativos Avançados
REDEPOL	Rede de Poluentes Orgânicos
TG	Termogravimetria
TOM	Teoria do Orbital Molecular
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.1. Objetivo Geral .....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA .....	4
3.1. Óxido de Ferro .....	4
3.2. Síntese por Precipitação.....	5
3.2.1. Goetita.....	6
3.2.2. Hematita.....	7
3.2.3. Magnetita .....	8
3.2.4. Maghemita .....	9
3.3. Biomassa.....	10
3.3.1. Cajá (Spondia Monbi L.).....	11
3.3.2. Goiaba.....	13
3.4. Compósitos .....	15
3.5. Contaminação ambiental e a indústria têxtil .....	16
3.6. Corante azul de metileno e os processos de tratamento aplicados.....	18
3.7. Fotocatálise heterogênea .....	20
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	23
4.1. Reagente utilizados .....	23
4.2. Pré-tratamento do resíduo de cajá e de goiaba .....	23
4.3. Preparação das amostras.....	24
4.3.1. Síntese da goetita pura .....	24
4.3.2. Obtenção dos compósitos biomassa/goetita .....	26
4.4. Caracterização .....	28
4.4.1. Análise Térmica (TG/DTG e DTA) .....	28
4.4.2. Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	29
4.4.3. Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa .....	29
4.5. Teste fotocatalítico .....	29
5. RESULTADOS .....	30
5.1. Obtenção das amostras.....	30
5.2. Análise térmica.....	33
5.2.1. Análise térmica da semente da cajá (CA) .....	33

5.2.2.	Análise térmica da goetita .....	34
5.2.3.	Análise térmica do precursor da mistura goetita com o resíduo da cajá.....	35
5.3.	Difração de Raios-x .....	36
5.4.	Ponto de carga Zero (PCZ) .....	40
5.5.	Espectroscopia de reflectância difusa por UV-Vis.....	43
5.6.	Testes fotocatalíticos .....	45
5.6.1.	Teste preliminares .....	45
5.6.2.	Comparação dos testes fotocatalíticos empregando as amostras SG e SGCA sem tratamento térmico .....	47
5.6.3.	Amostras com tratamento térmico .....	49
6.	CONCLUSÃO.....	53
7.	LIMITAÇÕES.....	54
8.	PESPECTIVAS FUTURAS .....	55
9.	REFERÊNCIAS.....	55

## 1. INTRODUÇÃO

Os resíduos descartados inadequadamente provocam graves problemas ambientais. Essa ação é a resultante do aumento da atividade industrial, paralelo ao crescimento populacional. O setor agroindustrial vem se destacando, devido ao aumento do consumo de alimentos, levando ao crescimento de resíduos sólidos. Estima-se que no Brasil 1,3 toneladas de resíduos agroindustriais sejam gerados ao ano (SARAIVA, 2018; DO NASCIMENTO, 2020).

Neste sentido, é sabido a necessidade de achar um destino para estes resíduos, os quais alguns tipos já são utilizados para ração de animais e alimentação humana como fonte de fibra e óleos essenciais, mas ainda exige uma exploração para diferentes aplicações. O reaproveitamento não só irá beneficiar as indústrias, no que se refere a agregação de valor ao que foi descartado, como também remediador ambiental para o problema de contaminação do meio ambiente.

Na literatura são encontrados estudos voltados para a síntese de sólidos baseados em óxidos de ferro e material carbonáceo, como no trabalho de Souza (2020) e Da Silva (2021). Tais propostas contribuem para minimizar os prejuízos ambientais causados pelos resíduos agroindustriais. Ademais, os óxidos de ferro podem ser sintetizados com propriedades físico-químicas adequadas ao emprego de tratamentos de efluentes industriais, medicinais, entre outros, e ao combinar com as propriedades do material carbonáceo, mostra-se muito promissor em aplicações como remediador ambiental (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Alguns métodos podem sintetizar diversas fases de óxido de ferro, a fim de melhorar propriedades magnéticas, texturais e estruturais, como por exemplo, a combustão em solução, a decomposição térmica, síntese hidrotérmica e precipitação (PANG, 2016).

A síntese por precipitação é uma técnica amplamente aplicada devido à simplicidade, uma vez que não há necessidade de utilização de estabilizadores, apenas sal de ferro precursor e um agente precipitante em meio alcalino. Neste processo pode ser gerado algumas fases de óxidos de ferro, que, de acordo com a literatura, ao se combinar com derivados de biomassa, apresenta aplicação no tratamento de efluentes (PANG, 2020). Desta forma, a obtenção desse material beneficiará e trará resolução de mais um problema ambiental, a remoção de

contaminantes em meio aquoso. As resoluções do CONAMA que normatizam e se fazem aplicar sobre os lançamentos de efluentes são: 357/2015, 410/2009 e 430/2011, que estabelecem condições e padrões sobre os efluentes (CONAMA, 2005, 2011).

Em relação a composição química, os efluentes industriais podem apresentar compostos orgânicos e inorgânicos, patógenos, metais tóxicos. Dentre os compostos orgânicos os corantes se destacam por ter um potencial poluidor em corpos d'água que podem afetar a saúde humana, como também todo o ecossistema. Esses corantes possuem finalidade para tingimento e impressão em vários setores industriais, como o alimentício e têxtil. Possui estrutura molecular resistente à degradação e são solúveis em água. Em ambientes aquáticos, tendem a reduzir a penetração de luz solar, impedindo a realização de fotossíntese de espécies vegetais. Dentre estes corantes encontra-se o azul de metileno que é amplamente utilizado na indústria têxtil e bastante empregado na literatura como sistema modelo de contaminante para processos de tratamento adsorptivos e fotocatalíticos (FLORÊNCIO E MALPASS, 2014; YAGUB, *et al.* 2014; HYNES, *et al.* 2020).

Diante dos problemas mencionados, o tratamento de efluentes e/ou recuperação do ecossistema, se faz necessário a fim de prevenir problemas e danos ambientais, evitando a poluição das águas e solos e precavendo a proliferação de doenças ao homem. Este tratamento vai funcionar de acordo com as características físicas, químicas e biológicas dos poluentes a serem removidos e/ou das operações utilizadas para o tratamento (GHALY, *et al.*, 2014; DEWIL, *et al.* 2017).

Dentre os tratamentos de águas residuais industriais, estão a adsorção e a fotocatalise heterogênea. A adsorção tem sido utilizada para remediação de águas residuais, devido ser um método simples, eficaz, econômico e de alta seletividade, sendo uma etapa importante em processos catalíticos.

A fotocatalise heterogênea é um método que se destaca entre os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Esse método consiste na geração de espécies radicalares, principalmente o radical hidroxila, que a partir da interação das moléculas de água e oxigênio do meio com o par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ) gerados a partir da incidência de radiação eletromagnética em um semicondutor, promove o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC),

que conduz a degradação de compostos poluentes em espécies como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Esta técnica de tratamento apresenta vantagens frente a outras convencionais, devido ao seu poder de decomposição dos poluentes em outros menos invasivos ao meio ambiente. Além disso, mineralização total dos poluentes (BOKARE, *et al.* 2011; ARCANJO, *et al.*, 2018).

Na aplicação fotocatalítica, já são utilizados semicondutores de óxidos metálicos inertes e de fácil obtenção, mas alguns deles demandam muita energia para sua ativação por absorverem energia na região ultravioleta e não na região do visível, como o TiO<sub>2</sub> e o ZnO (DEWIL, *et al.* 2017). Dessa forma, os óxidos de ferro podem ser utilizados como um material alternativo, devido à abundância na crosta terrestre, baixa reatividade e propriedades ópticas que permitam o emprego na região do visível na fotocatalise. Mas possuem desvantagens quando referem-se à rápida recombinação do par e-/lacuna, que pode ser minimizada com a inserção de material carbonáceo (SINAR MASHURI, *et al.* 2020).

Considerando o exposto, neste trabalho foi investigada a produção de compósitos baseados em óxidos de ferro e material carbonáceo, pela síntese por precipitação, inserindo sementes cajá e/ou goiaba no sistema. Os materiais obtidos foram avaliados na fotocatalise do corante azul de metileno.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Formular compósitos baseados em óxido de ferro/material carbonáceo obtido a partir da semente de cajá e/ou goiaba com propriedades adequadas para emprego na fotocatalise de corantes sintéticos.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar compósitos a partir da mistura semente de cajá com goetita pelo método de precipitação;
- Sintetizar compósitos a partir da mistura semente de goiaba com goetita pelo método de precipitação
- Sintetizar compósitos a partir da mistura semente de cajá e goiaba com goetita pelo método de precipitação

- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos materiais na degradação do corante azul de metileno;
- Avaliar as propriedades físico-químicas dos materiais e relacionar com o desempenho.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

#### 3.1. Óxido de Ferro

Os óxidos de ferro são compostos de grande abundância na natureza, estão presentes em todos os sistemas terrestres, e encontrados na crosta terrestre na forma de  $Fe^{2+}$ , mas podem sofrer oxidação na superfície a  $Fe^{3+}$ . Existem muitos tipos de óxidos de ferro, sendo hematita, magnetita, goetita, de ocorrência natural, e também a maghemita, que são os mais estudados em diferentes linhas de pesquisa, além da lepidocrocita, ferridrita, feroxita, bernalita. Apesar de se apresentar na maioria dos compostos no seu estado trivalente, por causa da sua tendência de se oxidar na presença de oxigênio, alguns compostos também são encontrados na forma tetravalente ( $Fe_3O_4$ ), podendo apresentar juntamente com o Ferro (Fe), o Oxigênio (O) e ou Hidroxila (OH) chamados de hidróxidos de ferro e óxi-hidróxidos de ferro. Além disso, os óxidos de ferro possuem baixo custo, baixa toxicidade e boa estabilidade das fases, tendo vasta utilidade na indústria e na remediação ambiental (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003; CAMPOS *et al.*, 2015; ALI, *et al.*, 2016).

As propriedades dos óxidos de ferro estão relacionadas ao seu arranjo estrutural, responsável pelas distintas propriedades físico-químicas, magnéticas, elétricas e morfológicas. Sendo assim, os referidos óxidos podem ser obtidos por diversos métodos de sínteses, como o de precipitação, decomposição térmica, sol-gel, entre outros.

De acordo com as características, os óxidos de ferro são aplicados em diversos setores, a exemplo de processos adsorptivos e catalíticos, devidos a propriedades redox e texturais (PEREIRA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2018).

Em busca de propriedades específicas, como tamanho de partícula, morfologia, semicondutividade, efeitos magnéticos, entre outras são empregadas diversas metodologias de síntesis de catalisadores a base de

óxidos de ferro. Algumas modificações podem ser realizadas nos catalisadores, através da dopagem ou impregnação de outros metais e/ou biomassa, muitas vezes melhorando as propriedades já apresentadas ao material (SILVA *et al.*, 2015).

Dentre as metodologias mais eminentes podemos destacar: síntese hidrotérmica, sol-gel, decomposição térmica, combustão dentre outras (SANGAIYA *et al.*, 2018; SHEIKHOESLAMI *et al.*, 2019). Mas apesar das diferentes maneiras para sintetizar os catalisadores a base de óxidos de ferro, estes podem apresentar problemáticas na sua utilização, como exemplo: a decomposição térmica que necessita de um alto gasto de energia, complexidade no processo, gasto de reagentes caros, emissão de gases tóxicos; síntese hidrotérmica com alto gasto de água e cinética do processo lenta e a síntese solvotérmica que além da cinética lenta é sensível a concentração de água e alcalinidade; síntese por microemulsão apresenta alto gasto de solvente para sintetizar grande quantidade de produto. Neste sentido, a síntese por precipitação se torna viável devido ser um método simples, fácil, de baixo custo para obter grandes quantidades de produtos, para obtenção de propriedades físicas/químicas específicas, como tamanho, composição e forma, principalmente no que se refere a preparação de nanopartículas de óxidos de ferro (PANG, 2016; GIESE, 2018).

### 3.2. Síntese por Precipitação

O método de precipitação é baseado na utilização de um sal precursor e um agente precipitante, o qual será precipitado apenas um íon. Já no método de co-precipitação duas soluções de sais de ferro de íons diferentes e um agente precipitante, são utilizados precipitando íons diferentes. Em ambos os métodos químicos, os óxidos de ferro formados dependem do tipo de sal empregado, pH e força iônica (ALI *et al.*, 2016). Mas a formação do precipitado ocorre por cristalização por conta da alta supersaturação.

Esse método é amplamente aplicado na síntese de óxidos de ferro, por causa da simplicidade, além do mais, possui alta produtividade e homogeneidade, facilidade de obtenção de partículas magnéticas e conhecido como o mais apropriado, entre outros processos de preparação para

nanopartículas de óxido de ferro como magnetita, ferrihidrita, goetita, maghemita, hematita, sendo os parâmetros pH e a força iônica os mais essenciais para o controle do tamanho de partículas (PANG *et al.*, 2016; GIESE, E. C. 2018; SINGH, PARDEEP *et al.*, 2019).

Vale ressaltar que na síntese de precipitação/co-precipitação há uma dificuldade em evitar a nucleação das partículas e o subsequente crescimento durante o processo, podendo obter partículas maiores do que desejado com ampla distribuição granulométrica. Outras desvantagens podem ser apresentadas por esta síntese, no que refere a morfologia e a cristalinidade do material, que para ser melhorado necessita de um tratamento térmico para aumentar o grau de cristalinidade (PANG *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2019).

Visando melhorar as desvantagens apresentadas, é possível combinar as propriedades dos óxidos de ferro com material carbonáceo, formando os chamados compósitos, como no trabalho de Phan e colaboradores (2021) utilizaram a casca de arroz na produção de óxido/hidróxido de ferro pelo método de precipitação, obtendo êxito na remediação de fosfato em águas residuais. Lung e colaboradores (2018) produziram também compósito óxido de ferro/extrato de casca de limão, pelo método de precipitação, para adsorção de metais pesados em águas residuais. Neste sentido, é feita uma abordagem dos compostos de óxido de ferro: goetita ( $\alpha$ -FeOOH), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

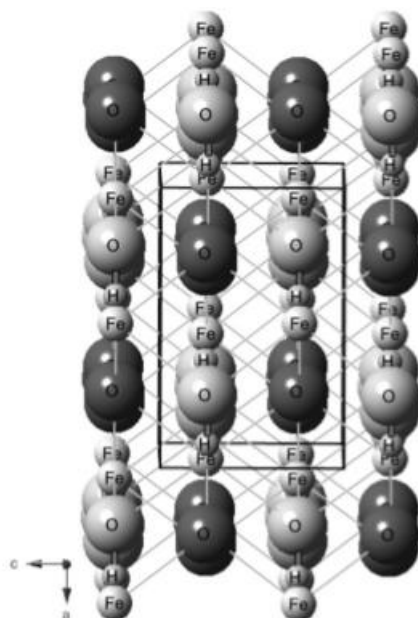
### 3.2.1. Goetita

Goetita é um óxido de ferro encontrado na natureza e termodinamicamente estável em temperatura ambiente, de cor amarelo-marrom. Possui fórmula ( $\alpha$ -FeOOH), constituída de 62,9% de ferro, do grupo de oxihidróxidos de ferro, e estrutura ortorrômbica com íons Fe<sup>3+</sup> coordenados com três íons OH<sup>-</sup>, e três íons O<sup>2-</sup> numa estrutura octaédrica (Figura 1). Mas ao sofrer desidroxilação, em temperaturas superiores a 200 °C, forma hematita (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003).

Quanto a sua propriedade magnética, a goetita é um mineral antiferromagnético à temperatura ambiente, pois na sua estrutura ocorre o alinhamento dos íons adjacentes em direção oposta o que promove o

cancelamento completo do momento de spin, conseqüentemente o sólido não gera momento magnético. Este óxido também apresenta características semicondutoras, com baixa condutividade à temperatura ambiente e aumenta ao passar por tratamento térmico acima de 140 °C. É utilizada em trabalhos para degradação de poluentes: quando incorporada com outros óxidos a fim de melhorar a capacidade adsortiva; apresenta alta atividade catalítica em processos oxidativos avançados; aplicado em ampla faixa de pH; possui grande área superficial; a lixiviação de ferro na solução é controlada; possui alto teor de hidroxil de superfície. (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; CAETANO *et al.*, 2019; NOGUEIRAS *et al.*, 2018).

**Figura 1** - Estrutura cristalina da goetita



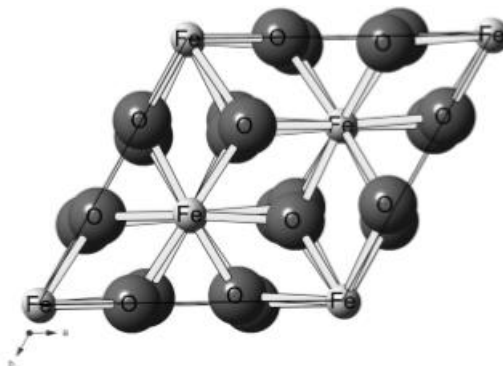
Fonte: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013

### 3.2.2. Hematita

Hematita de fórmula molecular  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  possui 70% de ferro na sua composição, conhecido como óxido de ferro, óxido férrico, *red ochre*, entre outros, é amplamente encontrada na natureza em rochas e solos. Este óxido de coloração vermelha, na sua composição natural, podendo variar a preto, possui estrutura hexagonal e pode ser indexada no sistema romboédrico (Figura 2) (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003; CAMPOS *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2020).

Existem várias maneiras de sintetizar e obter este óxido, através da decomposição térmica da goetita, precipitação de sais de ferro, misturado com outro composto seguido por decomposição térmica, entre outros. Além disso, também é produto de síntese na transformação de outros óxidos, sendo assim considerada de baixo custo e não tóxico. Na literatura ainda é possível encontrar outros tipos de sínteses para obtenção de micro e nanocristais de hematita, com diferentes geometrias. Este mineral estável, assim como a goetita à temperatura ambiente, apresenta propriedades fracamente ferromagnéticas ou antiferromagnético em temperatura ambiente, mas pode mudar a altas temperaturas obtendo assim propriedades paramagnéticas. Possui propriedades semicondutoras do tipo n, proveniente das vacâncias de oxigênio presente na estrutura, alta estabilidade e *band-gap* de 2,2 eV. Neste sentido, apresenta diversas utilidades científicas e tecnológicas em processos catalíticos para degradação de poluentes e aplicações biomédicas (HU *et al.*, 2018; SANGAIYA, 2018; SOUZA *et al.*, 2020).

**Figura 2** - Estrutura cristalina da hematita



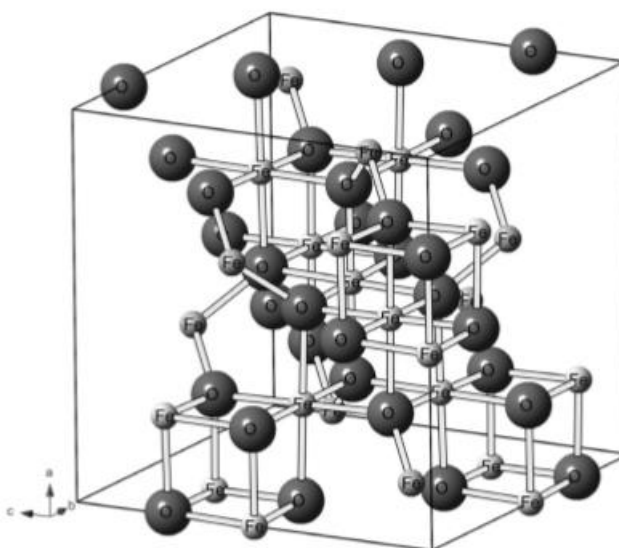
Fonte: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013

### 3.2.3. Magnetita

A magnetita possui em seu interior íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , de fórmula molecular  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , e apresenta estrutura do tipo epinélio invertida. O que a diferencia da magnetita é deter na sua estrutura íons  $\text{Fe}^{2+}$ , o qual ocupa sítios octaédricos e os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa sítios tetraédricos e octaédricos da célula unitária cúbica de face centrada (Figura 3). Quanto às suas propriedades magnéticas, é um mineral ferromagnético, pois os íons  $\text{Fe}^{2+}$  lhe confere características magnéticas devido

ao seu momento resultante nos sítios octaédricos, já que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  por estar igualmente distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos são antiparalelos e se cancelam de forma mútua. A magnetita é considerada um importante minério de ferro, por apresentar propriedades magnéticas conferidas às rochas. Possui coloração marrom-avermelhada e é conhecida por diversos nomes como óxido de ferro preto, minério de ferro magnético, pedra Hércules, entre outros (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003; CAMPOS, 2015; SILVA *et al.*, 2015). Por apresentar importantes características possui aplicação para remoção de contaminantes como catalisador, mas também como nano material adsorvente, agentes de contraste e em reações Fenton devido a presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ . (CHEN, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2019).

**Figura 3** - Estrutura cristalina da magnetita



Fonte: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013

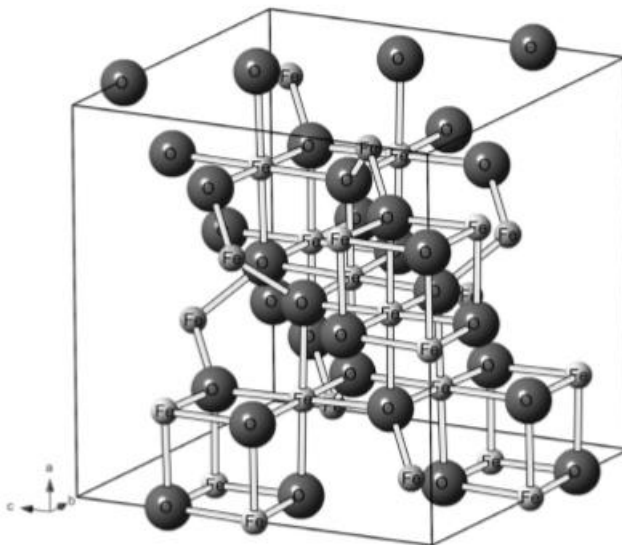
#### 3.2.4. Maghemita

A maghemita de fórmula molecular  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , coloração vermelha-amarronzada, pode ser encontrado em solos como produto de intemperismo da magnetita ou de aquecimentos de outros óxidos de ferro na presença de matéria orgânica. Seu nome advém da magnetita + hematita, com estrutura semelhante da magnetita, cúbica de spinélio inverso, porém a principal diferença é a presença apenas do cátion  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura, em sítios octaédricos e tetraédricos e vacâncias em sítios octaédricos (Figura 4).

Termodinamicamente é instável, e em temperaturas altas pode se transformar em hematita. Apresenta comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, mas sua magnetização dependerá do método de síntese, tamanho, morfologia e quando submetidos a campo magnético externo (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003; TUUTIJÄRVI *et al.*, 2009; CAMPOS, 2015; SILVA *et al.*, 2015).

A maghemita se mostra muito promissora na utilização em processos catalíticos, para degradação de poluente orgânicos, assim como adsorventes, para aplicação biológica, pois as formas de óxido de ferro (III) são utilizadas com essa finalidade, apresentando bons resultados, boa estabilidade térmica e química, biocompatibilidade (SHEIKHOESLAMI *et al.*, 2018; AHMED *et al.*, 2019).

**Figura 4 - Estrutura cristalina da maghemita**



Fonte: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013

### 3.3. Biomassa

Muitos são os problemas ambientais que podem ser salientados, como a produção de resíduos sólidos ou líquidos, que segundo a NBR 10004:2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) são aqueles que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição (ABNT, 2004). Isto se dar devido ao crescimento

populacional desenfreado que conseqüentemente leva ao aumento do consumo, além das perdas durante a produção, gerados durante as atividades industriais.

Dentre estes a agroindústria possui participação na transformação de produtos e no processamento de matéria-prima proveniente de setores do agronegócio. É responsável por aproximadamente 5,9% do PIB do Brasil, gerando emprego, renda e desenvolvimento rural. Mas é importante salientar que este setor gera grande quantidade de resíduos como cascas, sementes, bagaços provenientes da cultura de diversos cultivos, que variam em quantidade e tipo de acordo com o tempo, apresentando riscos a contaminação de solos e corpos hídricos. Estima-se que a produção de resíduos seja de mais de 1,3 bilhões de toneladas por ano (DO NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Nesse aspecto, a busca por estratégias sustentáveis para o setor agroindustrial vem crescendo, já que estes resíduos são ricos em nutrientes e insumos que podem ser utilizados na indústria farmacêutica, alimentícia e química. Apresentando valor econômico ao resíduo e emprego para comunidade local.

O uso dos resíduos agroindustriais ricos em materiais lignocelulósicos e vários outros grupos funcionais, podem ser utilizados na produção de biopolímeros, biogás, etanol, compósitos, entre outros, ajudando na descontaminação de ambientes aquáticos (SANTOS *et al.*, 2021). Na literatura, reportam a utilização de bagaço de cana (DA SILVA *et al.*, 2020), sementes e tegumento da manga (DE CASTRO, 2019), maracujá (MOTA, 2019), tanto como material adsorptivos, quanto na aplicação fotocatalítica para o tratamento de efluentes.

### 3.3.1. Cajá (*Spondia Monbi L.*)

#### Aspectos gerais e composição

Cajá é uma fruta popular na América tropical, África e Ásia. No Brasil é encontrada na região Norte e Nordeste, pertence à família Anacardiaceae, do gênero *Spondias*, sendo da espécie *Spondia mombi L.* mais importante por ser frutífera. É conhecida como cajá mirim, taperebá, cajá miúdo, yellow mombi, jobo. Este fruto possui ampla aplicabilidade no Brasil, no ramo do agronegócio,

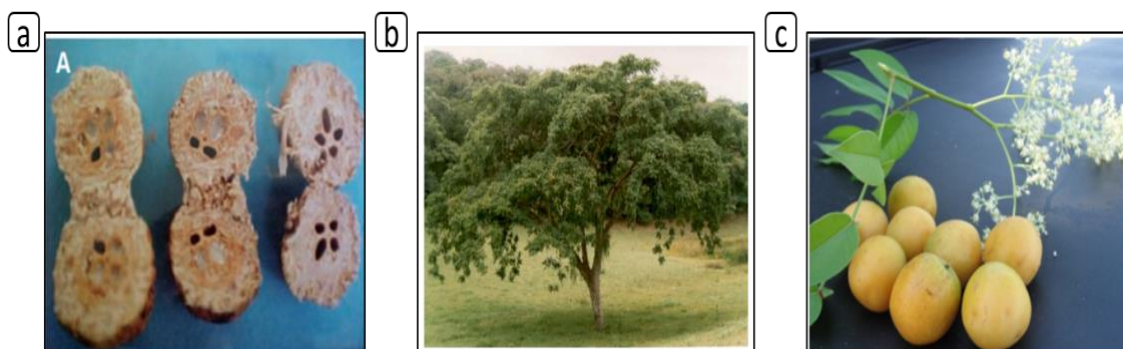
para produção de polpas, sucos, geléias, néctares, sorvetes, além do consumo como fruta fresca (SILVINO *et al.*, 2017; NUNES *et al.*, 2019).

Apesar da sua produção doméstica, as indústrias dependem da sua colheita, que é sazonal, e tem crescido o interesse no mercado, pois já se sabe das vantagens para a saúde. É rico em carotenóides, vitamina A, dando funcionalidade ao seu consumo (DE CARVALHO *et al.*, 2013). Possui substâncias bioativas, como flavonóides, entre outros, que através de estudos mostram a potencialidade não só ao fruto, mas também a árvore como potencializador medicinal, agregando também valor econômico (NUNES *et al.*, 2019; OYEYEMI *et al.*, 2015).

A árvore da cajá pode ter 30 m de altura com tronco, reto e cilíndrico e revestida por uma casca espessa e rugosa, tem 40 a 60 cm de diâmetro e ramificações na parte terminal (Figura 5b). Seu fruto possui casca lisa e rala, variando sua coloração em amarelo ao laranja, uma camada fina de polpa e variando em peso de 6,8 g a 24,9 g, e em tamanho 29,5 a 39,8 mm caracterizados como drupas de formato oval ou oblongo, achatado na base (Figura 5c) (FILGUEIRAS *et al.*, 2011).

Na composição da cajá, o endocarpo é considerado a semente deste fruto (Figura 5a). Pois o endocarpo consiste na parte esponjosa, com estrutura turbeculosa que dificulta o corte, daí o motivo para sua utilização como semente para propagação botânica. No interior das sementes encontram-se os lóculos, podendo conter uma semente, variando entre zero a cinco sementes, mas o número de sementes pode variar entre as espécies de *Spondia* (FILGUEIRAS *et al.*, 2011; HERRERA *et al.*, 2018). Além disso, as sementes da cajá é um material lignocelulósico, composto por lignina, celulose, hemicelulose, estruturas estas encontradas em materiais vegetais, ainda é rico em lipídios, proteínas e carboidratos (SANTOS, 2015).

**Figura 5** - (a) Semente da cajá; (b) Árvore da cajá; (c) Fruto cajá.



Fonte: EMBRAPA, 1998 e 2010.

Contudo seu fruto ainda é pouco apreciado, apenas 56,0 a 73,2%, é aproveitado, produzindo assim uma quantidade enorme de resíduo. Já se sabe que é possível produzir novos materiais da cajá, como por exemplo o carvão ativado, o qual pode ser encontrado trabalhos na literatura como o de Oliveira *et al.* (2015) transformaram biomassa de cajá em um adsorvente para remoção de albumina em soro de leite bovino. Fiuza *et al.* (2015) desenvolveram carvão ativo com ativação física com CO<sub>2</sub> para aplicações de adsorção. E Santos *et al.* (2019) que desenvolveu carvão ativado para degradação do corante azul de metileno pelo processo de fotocatalise. Neste sentido, a biomassa da cajá mostra ter grande potencialidade para aplicação como remediador ambiental.

### 3.3.2. Goiaba

#### Aspectos gerais e composição

Goiaba, nativa da América do Sul, pode ser amplamente encontrada em locais tropicais e subtropicais. O Brasil, um dos maiores produtores do fruto, concentra sua produção na região Sudeste e Nordeste do país. Conhecida por *goyave*, *kuawa*, *gojava*, *goiabeira*, pertence à família *Myrtaceae* do gênero *Psidium* da espécie *Psidium guajava* L. (DÍAZ-DE-CERIO *et al.*, 2017).

Esta espécie frutífera possui diversas finalidades, podendo ser consumida *in natura*, mas também utilizada na indústria do agronegócio na produção de sucos, polpas, sorvetes, geléia, bem como em diversos outros pratos, a exemplo do iogurte e molhos. Além de possuir valor nutricional, pois possui valor calórico de Vitamina C bem maior que em frutos cítricos. Contém outras vitaminas A e do

grupo B, teores de açúcares, fósforo, potássio, ferro, cálcio e rica em fibras (NGBOLUA *et al.*, 2018).

A árvore possui cerca de 3 a 10 metros com raiz superficial, troncos e caules lisos amarronzados ou esverdeados. Já o fruto ovóide, varia em peso de 100 g a 450 g (Figura 6), possui casca com coloração verde a amarelo, com polpa carnuda apresentando coloração branca, ou amarela, ou vermelha ou rosa e no endocarpo sementes de coloração amarela (NGBOLUA *et al.*, 2018).

Rico em compostos bioativos, como carotenóides, este fruto é utilizado para prevenção de diversas doenças, principalmente oculares (ROJAS-GARBANZO *et al.*, 2017). As folhas da goiabeira são utilizadas historicamente com fins medicinais, para inflamações, desarranjo intestinal, tosse, entre outros, mas pode ser encontrado na literatura para preparação de materiais no emprego na despoluição de águas contaminadas com corantes (DÍAZ-DE-CERIO *et al.*, 2017; DE SOUZA *et al.*, 2017; PARVEZ *et al.*, 2018; OJEDOKUN *et al.*, 2017).

Este fruto possui como parte residual agrícola, suas sementes, as quais não são aproveitadas em processos industriais para produção alimentícia. As sementes representam aproximadamente 5% deste fruto, na sua forma fresca, chegando a 70 mil toneladas de resíduo anualmente no Brasil. Apresenta potencialidade de utilização na produção de carvão como adsorvente natural e/ou na produção de compósitos em processos fotocatalíticos, pois apresenta propriedades rica em material lignocelulósico, além de gluteínas e globulinas que a literatura retrata como componentes importantes para esta finalidade. Alguns estudos também avaliaram a utilização do resíduo da goiaba na produção de ração, aplicação na alimentação humana e biochar (ANISUZZAMAN *et al.*, 2016; DAVILA-JIMENEZ *et al.*, 2016; DAVILA-JIMENEZ *et al.*, 2018; SILVEIRA-JUNIOR *et al.*, 2021).

**Figura 6 - Fruto goiaba**

Fonte: PARVEZ *et al.*, 2018

### 3.4. Compósitos

No estudo da Química de Materiais, os materiais podem ser divididos em cinco categorias de acordo com sua estrutura ou propriedades mais típicas: metais, polímeros, cerâmicas, semicondutores e compósitos (ZARBIN, 2007). Os compósitos são materiais formados por dois ou mais constituintes diferentes, que ao se combinarem produzem uma estrutura macroscópica com características únicas e melhoradas, distintas daquelas de seus componentes isoladamente. As fases que os constituem são chamadas de matriz e elemento de reforço, o qual uma dá estrutura preenchendo os vazios entre os materiais de reforço e a outra melhora as propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do compósito, respectivamente (LIGOWSKI *et al.*, 2015).

Os compósitos são utilizados em diversos componentes para implantes odontológicos e ortopédicos, aeronaves, tubulações, pontes, edifícios, com a finalidade de obter um material com melhores propriedades como resistência e rigidez. E é o que pode ser encontrado em materiais compósitos que utilizam fibras vegetais na sua estrutura e já se vê aplicabilidade desde os tempos antigos antes de Cristo (VENTURA, 2009; NETO, 2016). Além de trazer baixos custos, contribui para diminuição de outro problema ambiental, que é o descarte de resíduos agroindustriais.

Na literatura, nota-se cada vez mais trabalhos na produção de compósitos em busca de novas tecnologias utilizando materiais lignocelulósicos para obter produtos com menor impacto ambiental e sustentabilidade (MOHANTY *et al.*, 2018). Esses materiais são usados para resolver outro problema ambiental

causado pela indústria têxtil, com a finalidade de tratar águas residuais industriais com metais tóxicos e corantes na sua composição, através de tratamentos adsorptivos e degradação fotocatalítica.

Neste sentido, vários trabalhos são encontrados com a utilização de fontes de biomassas como casca da laranja (ABID *et al.*, 2016; MENG *et al.*, 2017), bagaço de cana-de-açúcar (DA SILVA *et al.*, 2021), manga (CORREIA *et al.*, 2018), casca de carité (CHEKEM *et al.*, 2016), a fim de melhorar as propriedades adsorptivas e fotocatalíticas dos materiais.

É possível encontrar trabalhos com compósitos de biomassa/óxido de ferro produzidos para degradação de corantes têxteis, metais tóxicos e outros poluentes de águas residuais. Visto que é sabido que a utilização da biomassa na síntese de óxidos de ferro modifica o produto formado (SILVA, 2016). Ma e Liu (2021) produziram compósitos de óxido de ferro com cascas de laranja para adsorção de Cr (VI) em solução ácida para simular tratamento de esgoto, apresentando eficiência no processo. Para degradação fotocatalítica do corante alaranjado de metila e adsorção do corante azul de metileno, Da Silva *et al.* (2020) utilizaram bagaço de cana de açúcar misturado com nitrato de ferro tratado termicamente, obtendo 93% e 90% de remoção, respectivamente.

### 3.5. Contaminação ambiental e a indústria têxtil

A contaminação ambiental ocorre através da poluição de solos, ar e água, podendo causar muito risco a natureza e a humanidade. Muitos acontecimentos como deslizamento de terra, inundações de cidades, secas, calor excessivo são consequências da poluição gerada pelo homem. Aponta-se diversas fontes responsáveis pela contaminação ambiental, como antibióticos, corantes, analgésicos, contaminantes orgânicos que são despejados de maneira descontrolada no meio ambiente, contribuindo quantitativamente em toneladas a quantidade de resíduo gerado. Esse problema é devido a demanda populacional frente ao aumento das atividades industriais com a má fiscalização governamental (DONKADOKULA *et al.*, 2020).

Dentre os problemas ambientais citados, os resíduos da indústria têxtil são apontados. O Brasil tem mais de 200 anos nesse setor, e é um dos que mais crescem anualmente e contribuem economicamente para o país. Esse

crescimento advém da demanda de vestuário e de utilidades variadas na área hospitalar, de cosméticos entre outros, o que acaba influenciando na sociedade. A produção no setor têxtil vem desde antes da era colonial, com a utilização de algodão pelos índios, mas veio a crescer na era colonial com aumento da manufatura têxtil. Diversas fábricas foram inauguradas nas regiões Nordeste e Sul do país. E no século XX passou a exportar algodão, já que produzia mais que o mercado interno consumia (FUJITA, 2015).

Segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil – ABIT (2020), o setor têxtil e sua cadeia de produção contribuíram cerca de US \$185,7 bilhões e espera uma alta no PIB da indústria têxtil em torno de 2,5% em 2021. As exportações chegaram a US \$3,6 bilhões (fibra de algodão) até dezembro de 2020. O mercado de vestuário é responsável pelo maior consumo da produção têxtil brasileira. O Brasil mesmo sendo o 5º maior produtor têxtil do mundo, ainda assim importa mais do que exporta na produção têxtil.

A indústria têxtil consome uma grande quantidade de volume de água, como consequência gera muitos efluentes industriais. Estes efluentes são contaminantes tóxicos que podem trazer problemas tanto para o ecossistema aquático, quanto para saúde humana, contendo na sua composição corantes, metais tóxicos, tensoativos, sais inorgânicos, sólidos suspensos (DE LIMA *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019). Além disso, apresentam geralmente alta DQO e DBO, pH, turbidez, salinidade, temperatura, resultantes da degradação incompleta destes corantes nos corpos d'água.

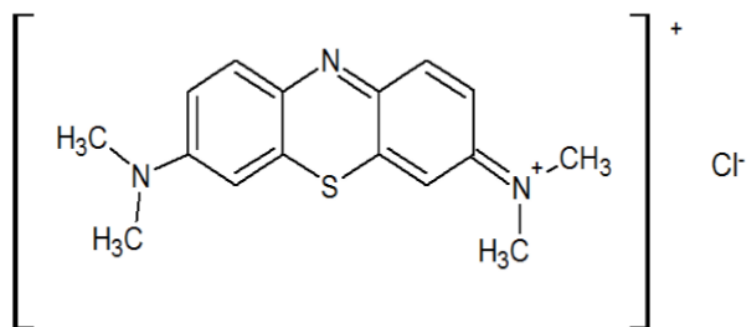
Dentre os contaminantes existentes os corantes apresentam destaque nos efluentes têxteis e corpos d'água. Os corantes são utilizados em diversas etapas na indústria, para tingimento, branqueamento, acabamento, mas cerca de 10-20% é descartado como efluente. Antigamente os corantes eram de origem natural, advindo de vegetais, frutos, animais e não possuíam tantas propriedades tóxicas ao ser humano ou ao meio ambiente que os processos de tratamento através da biodegradação não resolvessem. Atualmente, os corantes utilizados são fabricados sinteticamente, por conta da demanda e do aumento populacional, o que os torna mais reativos, além de possuir estrutura que absorvem na região do visível apresentando coloração (BENKHAYA *et al.*, 2020; CHIAM *et al.*, 2020).

Existem mais de 8 mil tipos de corantes sintéticos quimicamente diferentes e registrados, que possuem diversos grupos de átomos em sua estrutura, sendo os mais comuns o nitro ( $-\text{NO}_2$ ), azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), tiocarbonil ( $-\text{C}=\text{S}$ ), carbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ), bem como os alcenos ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), chamados de grupo cromóforo, que é o sítio ativo do corante responsável pela produção de cor. O outro grupo são os auxocromos que permitem a fixação dos corantes e podem modificar a cor, podendo ser ácidos ( $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3$  e  $\text{OH}$ ) ou básicos ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$  e  $\text{NR}_2$ ). Os corantes azo são da classe de grupo dos reativos de maior aplicabilidade e possuem em sua estrutura, um ou mais grupamentos  $-\text{N}=\text{N}-$  ligados a sistemas aromáticos conferindo-lhe maior estabilidade química (BENKHAYA *et al.*, 2020; YEOW *et al.*, 2021).

O descarte inadequado em corpos d'água apresenta uma coloração ao efluente, prejudicando a penetração da luz, afetando as reações de fotossíntese e conseqüentemente inviabilizando a vida de animais e plantas aquáticas. Isto porque, os corantes reativos não podem ser reutilizados, pois são mais reativos após sofrer hidrólise e devido à baixa adsorção e fixação, o efluente se torna mais concentrado e difícil de ser tratados por tratamentos convencionais, já que não são biodegradáveis. Além disso, esses corantes são tóxicos e cancerígenos, podendo ocasionar doenças aos humanos e aos animais (HASSAN *et al.*, 2018; HYNES *et al.*, 2020). Este problema leva a busca de métodos de tratamento para degradação desse efluente de maneira eficaz.

### 3.6. Corante azul de metileno e os processos de tratamento aplicados

O corante azul de metileno (AM) é um corante catiônico, solúvel em água, heterocíclico aromático do grupo dos corantes básicos, possui fórmula molecular  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$  (Figura 7). Este corante têxtil empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodão e lãs, se não tratado corretamente pode afetar os corpos d'água dando coloração onde irá limitar a passagem de radiação solar diminuindo a realização de fotossíntese da vida aquático deste ecossistema (HONORATO *et al.*, 2015; LABIDI *et al.*, 2019).

**Figura 7** - Estrutura do corante azul de metileno

Fonte: Elaborado pela autora com adaptação de TKACZYK, MITROWSKA e POSYNIK, 2020

Além disso, o AM por ser tóxico, recalcitrante e cancerígeno, pode causar vômito, irritação na pele, queimaduras nos olhos, respiração rápida, sudorese profusa, câncer e outras doenças (ZHANG *et al.*, 2016; LABIDI *et al.*, 2019). Entretanto, já se sabe da sua utilização no comércio, seja na coloração de alimentos, cosméticos, mas também na medicina humana e veterinária. Utilizado para fins medicinais, o AM é aplicado no tratamento de meta hemoglobinemia, malária, encefalopatia, terapia antipsicótica e como fotossensibilizadores na terapia do câncer de pele. Em animais é utilizado como desinfetante no tratamento de doenças de peixes ornamentais, especialmente no tratamento de água para combater infecções por fungos em ovos ou peixes (TKACZYK *et al.*, 2020). Neste sentido, existe uma preocupação para remoção deste corante em águas residuais.

Na literatura, várias técnicas, como oxidação química, tratamento biológico, coagulação, degradação fotocatalítica e adsorção, têm sido aplicadas para a remoção de corantes na solução aquosa (HITAM *et al.*, 2020). Os tratamentos físico-químicos apresentam-se como mais eficientes para remoção da toxicidade de águas residuais a exemplo da adsorção e dos processos oxidativos avançados (POAs) (ZHANG *et al.*, 2016; DONKADOKULA *et al.*, 2020).

A adsorção se destaca devido à alta eficiência, custo-benefício e fácil manuseio para aplicação no tratamento de corantes. O carvão ativado é um dos adsorventes mais empregados e eficientes utilizados nesse processo. Já entre os POAs, o método da fotocatalise se destaca pela capacidade de tratar efluentes mais difíceis de serem degradados, com alta toxicidade. Sendo assim, o AM é um composto quimicamente estável e resistente a tratamentos. Portanto,

a técnica de adsorção e fotocatalise torna-se mais competitiva pela alta eficiência e economia para aplicação (PATHANIA *et al.*, 2017; HITAM *et al.*, 2020).

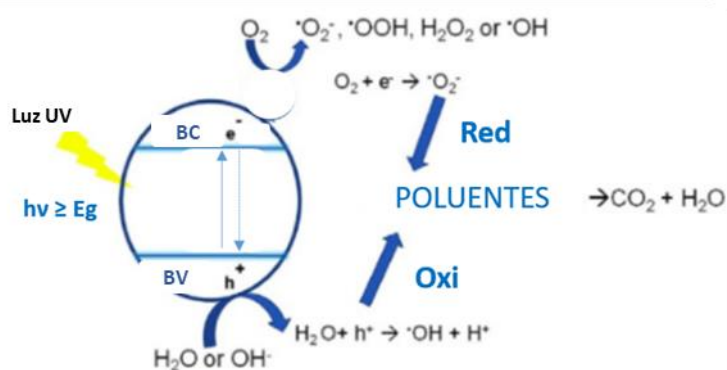
Vale ressaltar que há um crescimento frente a busca de materiais alternativos em ambos os processos de tratamento, advindo de resíduos rico em material carbonáceo como bambu, bagaço de cana, casca de dendê, semente de manga, amendoim entre outros, para remoção de corantes, como o azul de metileno (TKACZYK *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2021).

### 3.7. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é utilizada como uma técnica de tratamento de efluentes industriais, sendo um dos Processos Oxidativos Avançados mais promissores, apresentando alto potencial na recuperação da prática ambiental e tecnologia verde. A ciência está sempre em busca do aperfeiçoamento desta técnica para melhoria dos catalisadores empregados.

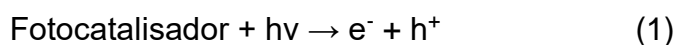
Este tratamento requer energia luminosa para ativação do semicondutor e promoção/excitação de um  $e^-$  da banda valência (BV) para a banda de condução (BC), onde essa energia deve ser superior ou igual a energia de *band gap* ( $E_g$ ), criando o par elétron ( $e^-$ ) /lacuna ( $h^+$ ). Após sua ativação é gerado uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência que se recombina diretamente ao migrar para a superfície do semicondutor induzindo reações de oxirredução. As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e os grupos hidroxilas ou água formando radicais hidroxila e as reações de redução entre o  $e^-$  banda de condução e o oxigênio adsorvido ou dissolvido na água gerando mais radicais hidroxilas e superóxidos os quais mineralizam os contaminantes sem substâncias como  $CO_2$  e água, de acordo com o esquema a seguir Figura 8 (CHIAM *et al.*, 2020; SINAR MASHURI *et al.*, 2020).

**Figura 8** - Ilustração do mecanismo fotocatalítico de um semicondutor



Fonte: Elaborado pela autora com adaptações de SINAR MASHURI *et al.*, 2020

Os mecanismos de reação podem ser representados pelas equações (1 - 9), onde ocorrerá a ativação do catalisador (Eq. 1), adsorção do oxigênio (Eq. 2) e ionização da água (Eq. 3), depois protonação do superóxido (Eq. 4). Estas reações ocorrem com o elétron (reações de redução). Em seguida, os grupos peróxidos formados retardam a recombinação, limpando os  $e^-$  disponíveis, já que é a espécie aceitadora de  $e^-$ , através das equações 5 e 6 (reações do radical peroxila). A lacuna gerada que possui potencial para oxidar os compostos orgânicos, reage com as moléculas de água adsorvidas gerando radicais hidroxila, e de forma indireta a partir da formação de radicais orgânicos podem recombinar com os radicais hidroxilas em solução aquosa até total mineralização (Eq. 1 – 9, reações com a lacuna) (COLMENARES *et al.*, 2014; CHIAM *et al.*, 2020).



Na literatura podem ser encontrados diversos tipos de fotocatalisadores com a absorção variando da região UV para a região do visível, dentre estes semicondutores com condutividade elétrica que aumenta com o aumento da temperatura, diferentemente dos condutores metálicos. A condutividade destes materiais pode ser explicada pela Teoria de bandas, o qual é a aplicação da Teoria do Orbital Molecular (TOM). Na constituição deste sólido possui a união de vários átomos que se posicionam em linhas para formar ligações levando a superposição de orbitais adjacentes. Estas combinações levam a formação de um orbital molecular ligante e um orbital molecular antiligante, o qual a medida que aumenta a quantidade de átomos enfileirados há formação de contínuos níveis de energia entre o orbital ligante de menor energia e o orbital antiligante de maior energia, que chamamos de banda. Se a largura da banda aumenta, isso quer dizer que as forças de interação dos átomos vizinhos estão aumentando e maior é a diferença de energia entre os níveis. A diferença de energia delimitada pela sua largura é chamada de *Band Gap* ( $E_g$ ) (SHRIVER *et al.*, 2003; BACCARO *et al.*, 2018).

Os estados de energia de um átomo podem ser encontrados na distribuição de Fermi-Dirac, prevendo o comportamento elétrico dos materiais. Sendo assim, o nível de Fermi por não corresponder a um nível real, pode se localizar na falha entre as bandas de energias. Quando essa se localiza acima do nível de Fermi, chamamos de Banda de condução (níveis de baixa probabilidade de ocupação) e abaixo do nível de Fermi, Banda de valência (maior probabilidade de ocupação) (SHRIVER *et al.*, 2003; BACCARO *et al.*, 2018). Isso ocorre com os sólidos, fotocatalisadores utilizados no processo fotocatalítico ao absorverem energia.

Ao longo dos anos, muitos fotocatalisadores vem sendo utilizados, dentre eles  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , que mesmo apresentando grandes vantagens, ainda assim possuem como desvantagem a rápida recombinação do par  $e^-/h^+$ , absorvendo na região do ultravioleta e não na região do visível. Nesse sentido, há uma busca de fotocatalisadores mais eficientes, na escolha de um material com uma área de superfície, tamanho de partícula, porosidade e gap adequados para melhoria da atividade fotocatalítica. Como alternativa buscam melhorias nos métodos de síntese como co-precipitação, sol-gel, impregnação, dopado com metais, fazendo heterojunção de acoplamento e utilizando material de suporte

para resolver o problema (ZHANG *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2016; SINAR MASHURI *et al.*, 2020).

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 4.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados durante os experimentos, possuíam grau analítico e estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Reagentes utilizados para preparação das amostras

REAGENTES	MARCA
Nitrato de ferro III nonohidratado	Neon, pureza 29%
Hidróxido de amônio P.A	Neon, pureza 98%
Ácido sulfúrico P.A	Vetec, pureza 99%
Sulfato férrico	Synth, pureza 95-99%

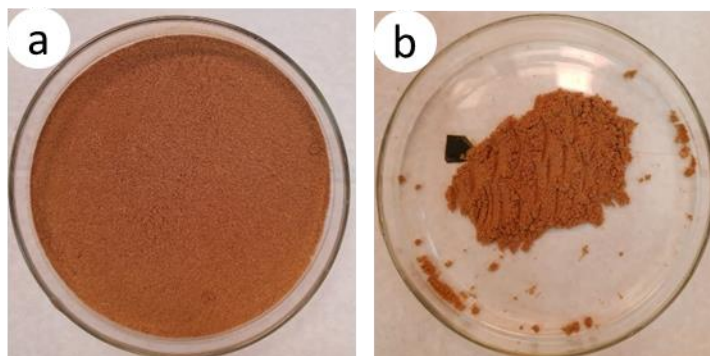
##### 4.2. Pré-tratamento do resíduo de cajá e de goiaba

Os resíduos de cajá e de goiaba foram cedidos pela Rede de Poluentes Orgânicos - REDEPOL, coordenado pela professora Dra. Maria do Carmo Rangel, vieram pré-lavados e triturados. Estes foram cedidos por uma empresa de produção de polpa de frutas, localizada na região Sudoeste da Bahia e tratados no laboratório do grupo de pesquisa, coordenado pela Profa. Alexilda Oliveira de Souza.

De acordo com informações fornecidas os resíduos foram tratados inicialmente com o descarte das cascas e fragmentos de polpa, deixando apenas as sementes. Em seguida, ainda úmidos, lavados com água deionizada para separação das sementes que foram secas ao sol, depois peneiradas para retirada completa de resíduos da polpa.

Após etapa anterior, as sementes foram secas em estufa com circulação de ar da marca Marconi por 24 horas e moídos em moinho de facas com 2mm de abertura. Para a obtenção da amostra na granulometria desejada, cada resíduo foi peneirado (Peneira padrão ABNT) em 80 mesh, conforme Figura 9.

**Figura 9** - Material obtido após tratamento das sementes (a) cajá e (b) goiaba



Fonte: Elaborado pela autora.

### 4.3. Preparação das amostras

#### 4.3.1. Síntese da goetita pura

A goetita foi preparada usando o sistema ilustrado na Figura 10. Foram adicionados 15 mL do agente precipitante  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ), ao béquer de 500 mL. Em seguida, utilizando uma bomba peristáltica de dois canais, gotejou-se simultaneamente  $\text{Fe}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e o restante do agente precipitante  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) ao béquer, mantendo o pH 10 com o sistema em agitação. Após formar o precipitado, o sistema foi mantido em agitação por 30 minutos em temperatura ambiente.

**Figura 10** - Sistema utilizado nas sínteses

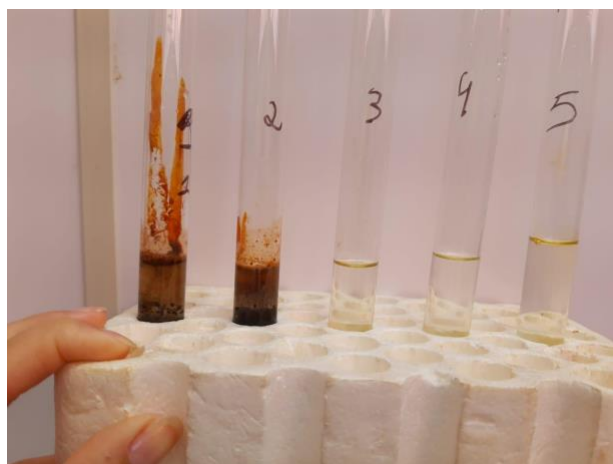


Fonte: Elaborado pela autora

O produto obtido do processo anterior foi centrifugado a 250 rpm durante 5 min e o gel lavado quatro vezes com água ultrapura à temperatura de 60 °C para eliminar os íons nitratos. Sendo assim, o número de lavagens foi determinado pelo teste de nitrato no sobrenadante, adicionando gotas de sulfato férrico concentrado e 1 mL de ácido sulfúrico concentrado até não se observar mais a formação do anel castanho claro que indica presença do íon.

Ao realizar o teste de nitrato sobre os sobrenadantes de lavagens do gel, observamos que 4 lavagens foram suficientes para a não formação do anel castanho (Figura 11).

**Figura 11** - Sistema utilizado nas sínteses



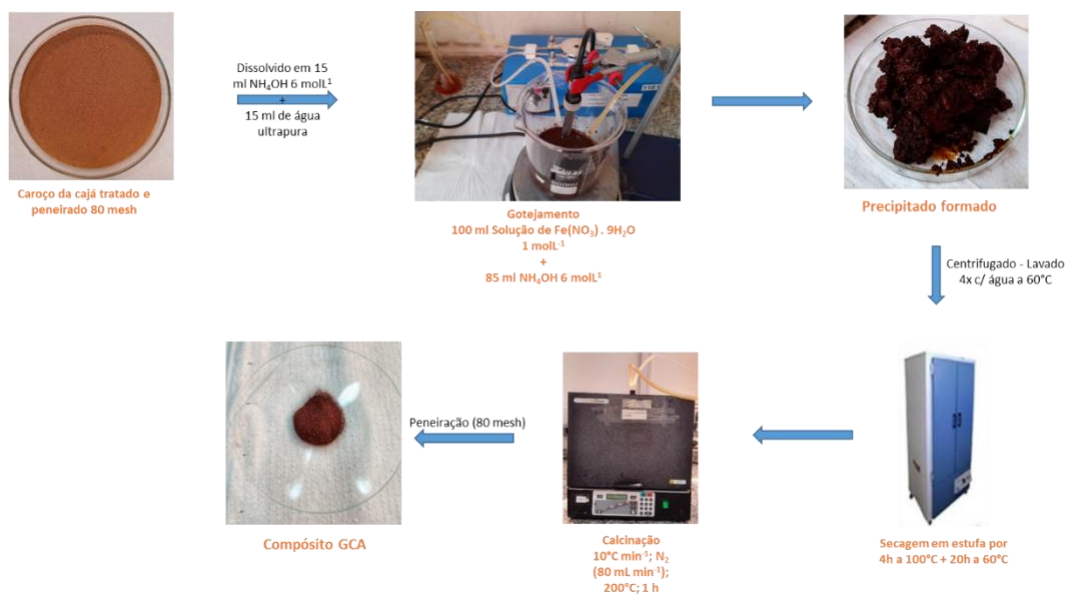
Fonte: Elaborado pela autora

Depois das lavagens, o gel foi seco na estufa por 4h a 100 °C, seguido de mais 20h a 60 °C, em seguida moído e tamisado com peneira de 80 mesh, dando origem a amostra G.

#### 4.3.2. Obtenção dos compósitos biomassa/goetita

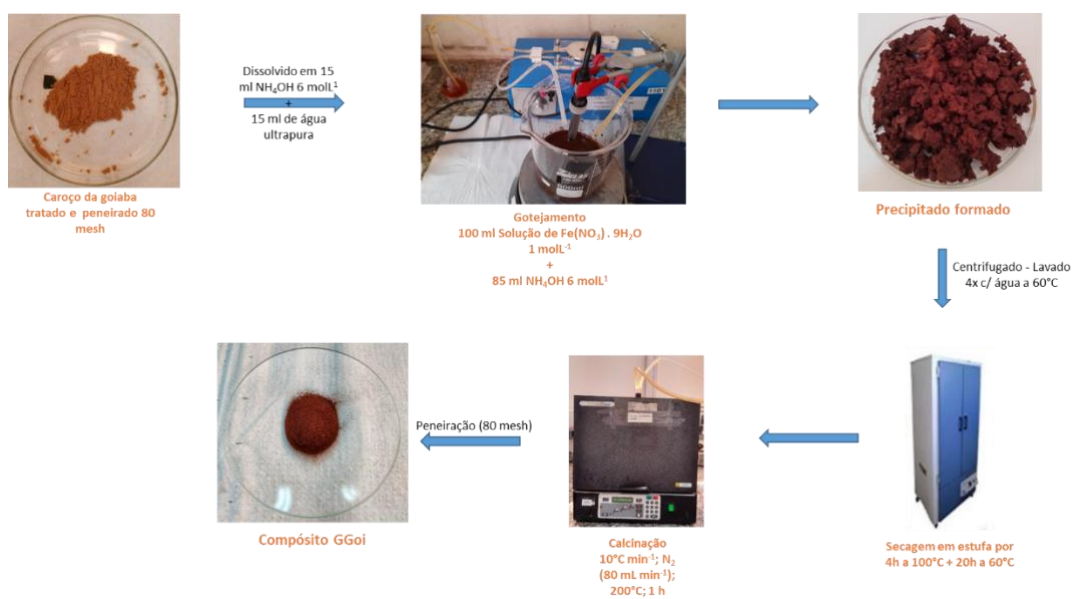
Foram preparados três (3) compósitos a partir da síntese do óxido de ferro em presença de biomassa de diferentes origens, nas proporções 1:1 goetita/cajá; 1:1 goetita/goiaba e 1:1 goetita/cajá/goiaba. A biomassa foi adicionada, juntamente com 15 mL do agente precipitante  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 15 mL de água ultrapura, ao béquer de 500 mL. Em seguida, o procedimento seguiu conforme descrito no item 4.3.1. dando origem a 3 amostras identificadas como GCA, GG, GGCA. O esquema experimental está descrito nas Figuras 12 a 14.

**Figura 12** - Esquema experimental da produção do compósito GCA



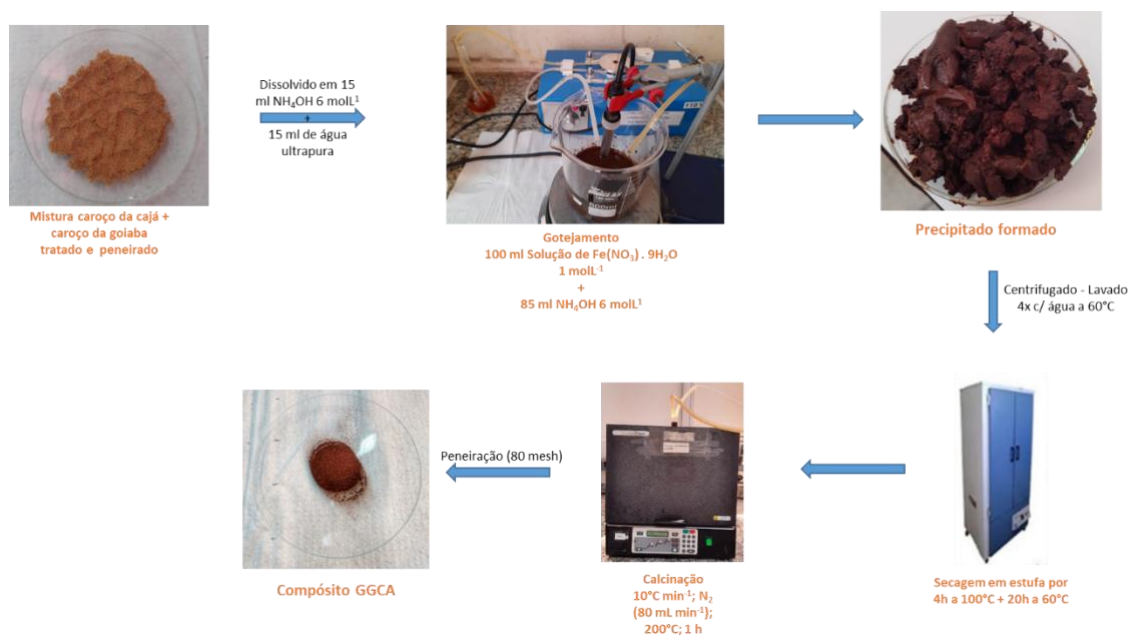
Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 13** - Esquema experimental da produção do compósito GGoi



Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 14** - Esquema experimental da produção do compósito GGCA



Fonte: Elaborado pela autora

As amostras foram codificadas conforme mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2** – Códigos e descrição das amostras obtidas através da síntese

Código das Amostras	Descrição das amostras
	Sem tratamento térmico
SG	Goetita
SGCA	Goetita + resíduo de cajá
SGGoi	Goetita + resíduo de goiaba
SGGCA	Goetita + resíduo cajá e goiaba
	Tratamento térmico a 200 °C
G	Goetita
GCA	Goetita + resíduo da cajá
GGoi	Goetita + resíduo goiaba
GGCA	Goetita + resíduo da cajá e goiaba

#### 4.4. Caracterização

##### 4.4.1. Análise Térmica (TG/DTG e DTA)

As análises de TG/DTG e DTA das amostras sem tratamento térmico, foram realizadas em um equipamento TA-60 WS da Shimadzu, no cadinho de platina. As condições das análises foram: taxa de aquecimento de 10 °C min $^{-1}$ , sob fluxo de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) (50 mL min $^{-1}$ ) numa faixa de temperatura de 20 a 1000 °C.

##### 4.4.2. Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX das amostras foram realizadas em equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, radiação de cobre Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), com variação angular de  $10\text{-}80^\circ$  ( $2\theta$ ), uma corrente aplicada de 30 mA, tensão de aceleração de 40 Kv e a velocidade de varredura empregada foi de  $2\theta \text{ min}^{-1}$ . Os gráficos obtidos foram processados utilizando o software Origin Pro 2020 e as fases foram analisadas no software X'pert Highcore Plus, utilizando o banco de dados disponível do ICDD.

#### 4.4.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Foram utilizados 12 erlenmeyers, cada um contendo 0,02 g da amostra, adicionando-se alíquotas de 20 mL de uma solução de NaCl ( $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ) e na sequência o pH das soluções foram ajustados de 1 a 12. Posteriormente, os sistemas foram mantidos a agitação em uma mesa agitadora com rotação de 100 rpm por 24h a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), ao término o pH final é medido.

#### 4.4.4. Espectroscopia UV-Vis com Reflectância Difusa

O perfil de absorção de radiação UV-Vis e o *Band Gap* das amostras sintetizadas foi avaliado por análise do espectro de reflectância difusa utilizando o aparelho UV-2600 da Shimadzu, com varredura de 200 a 800 nm e sulfato de bário anidro como material de referência.

#### 4.5. Teste fotocatalítico

Para realização dos testes fotocatalíticos, foi utilizado um fotoreator (Figura 15) fabricado de boro silicato, com volume de 400 mL e lâmpada de vapor de mercúrio. Antes de testar com as amostras, foram realizados testes de fotólise, nas mesmas condições. Em seguida, as amostras foram adicionadas ao fotoreator, que possui paredes de resfriamento o qual permite a circulação de água de maneira a controlar a temperatura dentro dele em aproximadamente  $32^\circ\text{C}$ , 400 mL da solução de AM ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 0,2 mg do catalisador. O sistema foi mantido sob agitação, no escuro, por aproximadamente 30 min para que fosse estabelecido o equilíbrio de adsorção e uma alíquota de 5 mL foi retirada. Em seguida, a lâmpada de vapor de mercúrio foi ligada e após a incidência de radiação no sistema foram coletadas as amostras, nos intervalos de tempo 40,

50, 60, 70, 80, 90, 105 e 120 minutos. As amostras recolhidas na reação fotocatalítica foram analisadas em um espectrofotômetro UV-VIS, em 664 nm e em seguida foi realizada a leitura do pH.

**Figura 15** - Reator fotocatalítico



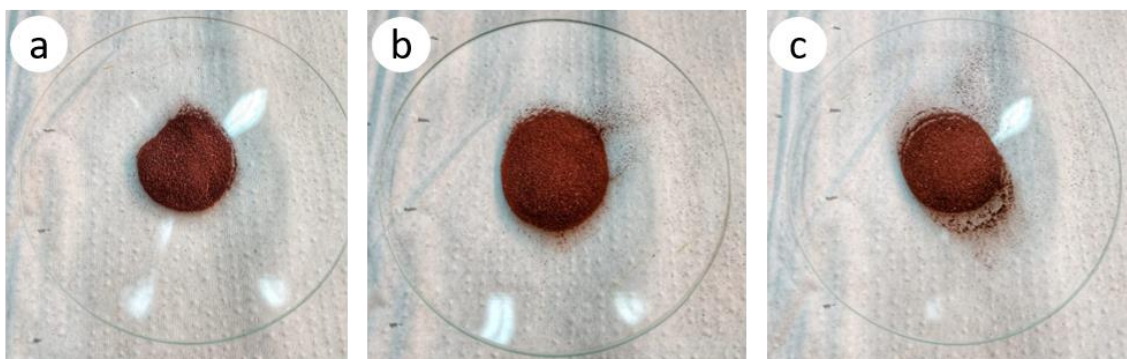
Fonte: Elaborado pela autora

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Obtenção das amostras

Foram obtidas oito amostras, descritas na Tabela 2, sendo quatro com tratamento térmico (Figura 16 e 17), a fim de analisar suas propriedades físico-químicas e sua atividade fotocatalítica neste trabalho.

**Figura 16** - Amostras com tratamento térmico a 200° (a) GCA; (b) GGoi e (c) GGCA



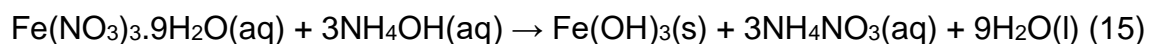
Fonte: Elaborado pela autora

**Figura 17** - Amostra G obtido da síntese de óxido de ferro



Fonte: Elaborado pela autora

A amostra de óxido de ferro puro foi preparada seguindo a metodologia da síntese apresentada por Souza *et al.* (2020) com algumas modificações com a finalidade de otimizar o processo de síntese e seus parâmetros, como quantidade de reagentes utilizados, forma de adição e pH. De acordo com a referência, a partir da reação de síntese proposta tendo como precursor nitrato de ferro nonahidratado e o agente precipitante hidróxido de amônio é formada a goetita (Equações 15 e 16), pois segundo a literatura no geral, a goetita é formada em valores de pH altos (Souza *et al.*, 2020).

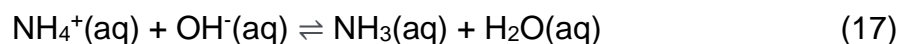


Uma das modificações da síntese em relação à referência foi a adição de 15 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) concentrado ao béquer para dar início ao processo, pois desta forma o precursor já iria precipitar em presença do hidróxido trazendo uma maior eficiência. O restante do precipitante, assim como a solução de nitrato de ferro III, foram adicionados gota a gota utilizando uma bomba peristáltica. Isso foi feito para promover o controle do pH que deve ser mantido entre 10 e 11 durante toda a precipitação, o que se observou na prática, dessa forma não houve necessidade de adicionar solução de ácido nítrico ou hidróxido de amônio para controlar o pH, como foi realizado em outros trabalhos de Souza *et al.* (2020) e Santos (2016). O controle do pH favorece a formação de núcleos mais uniformes, pois o processo de formação do precipitado passa pelo crescimento dos núcleos (pré-nucleação), nucleação e o envelhecimento do sistema (FILHO *et al.*, 2015).

Segundo Filho *et al.* (2015), a supersaturação é considerada a força motriz do sistema de precipitação, podendo ser alcançada por meio de diversos fatores, um deles é com adição do agente precipitante. Outros parâmetros, influenciam no mecanismo, velocidade, nucleação e crescimento do núcleo e conseqüentemente nas propriedades do material. A síntese foi realizada a temperatura de 25°C (ambiente) e o principal parâmetro empregado foi o pH com a adição em excesso do agente precipitante.

Deve-se ressaltar que na literatura foram encontrados trabalhos com a utilização de outros tipos de agentes precipitantes, como NaOH, KOH, mas o NH<sub>4</sub>OH ainda é bastante utilizado com resultados promissores nas obtenções de óxidos de ferro (RISTIĆ *et al.*, 2013; ROCHA, 2015; SOUZA *et al.*, 2020). O hidróxido de amônio é um reagente de baixo custo e de fácil retirada nos produtos através de aquecimento, como foi realizado através das lavagens com água ultrapura à 60 °C e também através do tratamento térmico a 200°C, caso fique ocluso ou adsorvido no precipitado.

No que se refere ao aspecto toxicológico, deve-se considerar a reação de dissociação do hidróxido de amônio, que pode ser descrita na Equação 17.



Quando a solução de hidróxido de amônio é usada como agente precipitante, os íons OH<sup>-</sup> são consumidos no processo conduzindo ao deslocamento da reação no sentido da formação do NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, assim a forma não ionizada, que é mais tóxica, não predomina no meio (MONERÓ *et al.*, 2014).

Nos sistemas onde foram obtidos os compósitos (biomassa + goetita), as soluções foram gotejadas em presença dos resíduos que estavam misturados com 15 mL de hidróxido de amônio e 15 mL de água ultrapura para ajudar na agitação constante do sistema. Ramos (2015) fez a precipitação da goetita em presença do carvão ativado, e obteve êxito no processo, já Santos (2016) misturou a goetita obtida pelo processo de precipitação com a biomassa da manga levando a tratamento térmico em algumas temperaturas. Como já mencionado, este trabalho tinha como um dos objetivos aprimorar sínteses já realizados no grupo de pesquisa, desta forma através da otimização dos trabalhos realizados por Ramos e Santos, foram diminuídos o tempo de síntese,

a quantidade de reagentes utilizados e obtidos rendimentos muito bons apenas com uma síntese (6-7 g goetita (Figura 17) pura e 10-11 g de goetita/biomassa).

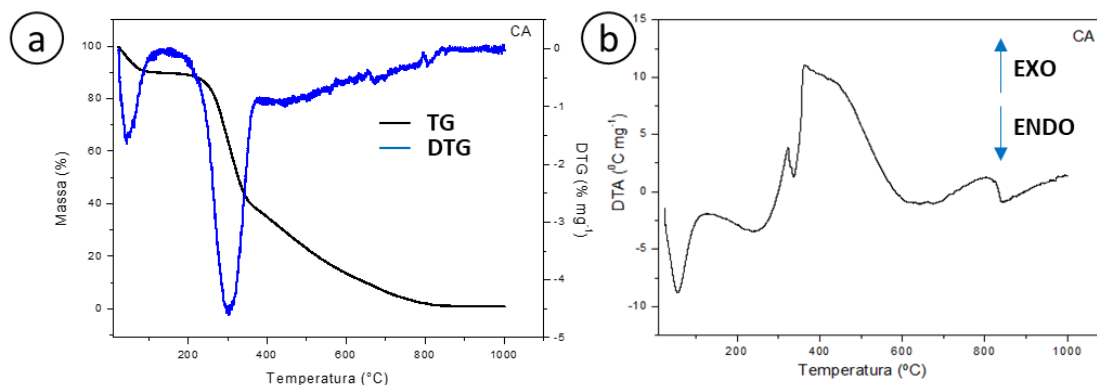
## 5.2. Análise térmica

Para ilustrar o processo de decomposição térmica da mistura goetita/biomassa apresentamos resultados com as amostras semente de cajá, goetita e mistura goetita/sememente de cajá comparando com cada componente da mistura.

### 5.2.1. Análise térmica da semente da cajá (CA)

Nas curvas termogravimétricas/DTG e DTA (Figura 18 (a) e (b)) pode-se acompanhar a decomposição térmica da semente de cajá. Na Figura 18a, notam-se três estágios de perda de massa. O primeiro ocorreu na faixa de temperatura entre 25°C a 100°C com perda de massa na ordem de 9,64% referente a substâncias voláteis e água fisicamente adsorvida (MUNUSAMY *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2017). Entre 130-240°C é possível observar a formação de um patamar indicando que as espécies constituintes não são decompostas nessa faixa de temperatura. Logo em seguida, um novo evento de perda de massa (57,71%) ocorre entre as temperaturas de 240-410°C atribuídos ao início da decomposição de compostos orgânicos contido na biomassa como celulose e hemicelulose (NUNES, 2019). O terceiro evento de perda de massa ocorre uma perda de massa gradativa na faixa de 410-800°C, referente a degradação da lignina.

**Figura 18** - Curva de (a) TG/DTG e (b) DTA do resíduo da cajá



Nos perfis da curva de DTG observa-se três picos que conferem perda de massa na faixa de 48°C, indicando o primeiro estágio de perda de massa de desidratação. O segundo evento na faixa de 300°C atribuídos a compostos orgânicos contido na biomassa. E o terceiro evento da faixa de 410°C e 800°C acontece a decomposição de materiais com maior resistência térmica (SANTOS, 2015). De acordo com alguns trabalhos, 65% da lignina ainda não é decomposta na temperatura de 500°C (OUENSANGA *et al.*, 1988). Desta forma, esse componente é decomposto predominantemente em temperaturas superiores a 500°C, produzindo carvão (KATYAL *et al.*, 2003), o que explica a perda de massa observada acima de 500°C. Onde ocorre decomposição da lignina e formação de carvão.

A curva de DTA (Figura 18) o pico endotérmico entre 25-100°C, confirmando a saída de água e voláteis. Logo em seguida, outro evento exotérmico entre 340°C - 460°C, correspondente a um pico agudo referente a degradação da hemicelulose e celulose. O terceiro pico exotérmico ocorre entre 670°C - 850°C da formação de carvão da lignina.

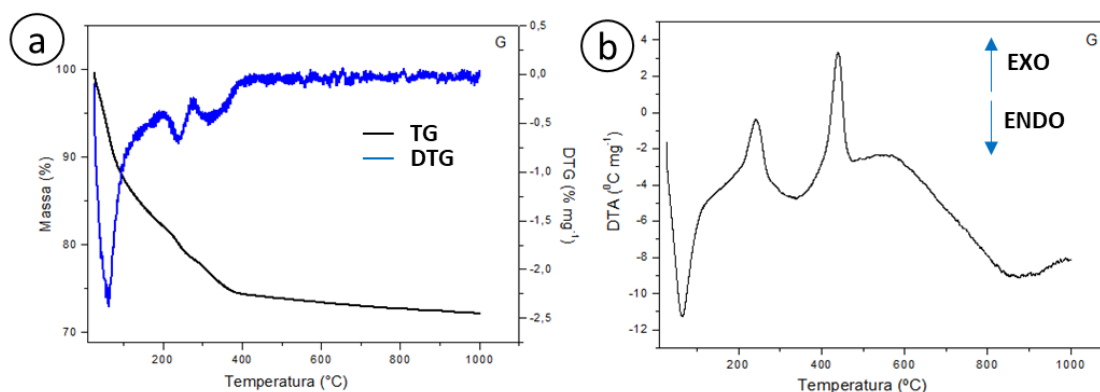
### 5.2.2. Análise térmica da goetita

Na curva termogravimétrica/DTG (Figura 19 (a) e (b)) notam-se dois eventos de perda de massa. O primeiro evento apresentou perda de massa de 13%, em temperaturas inferiores a 100°C referente à voláteis e perda de água, seguida de perdas de massa consecutivas associado a formação de óxido de

ferro. A transição é quase imperceptível através do gráfico de TG, mas pode ser evidenciado pelo gráfico de DTG. O segundo evento ocorre entre 220-430°C, com perda de 7,2% devido a formação de uma fase amorfa do óxido de ferro e desidroxilação da fase goetita seguido da formação de óxido de ferro e pela cristalização da hematita (ROCHA *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2013).

Na curva de DTA da Figura 19 em concordância com o TG/DTG, nota-se um pico endotérmico em 70°C característico da perda de água e voláteis. Notou-se ainda um pico exotérmico em 230°C, formação amorfa do óxido de ferro e desidroxilação da fase goetita seguido da formação do óxido de ferro. Já o pico exotérmico em 430°C, pode ser atribuído a formação da fase cristalina da hematita (CHEN, 2013; ROCHA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2020; VÁGVÖLGYI *et al.*, 2020).

**Figura 19** - Curva de (a) TG/DTG e (b) DTA da goetita



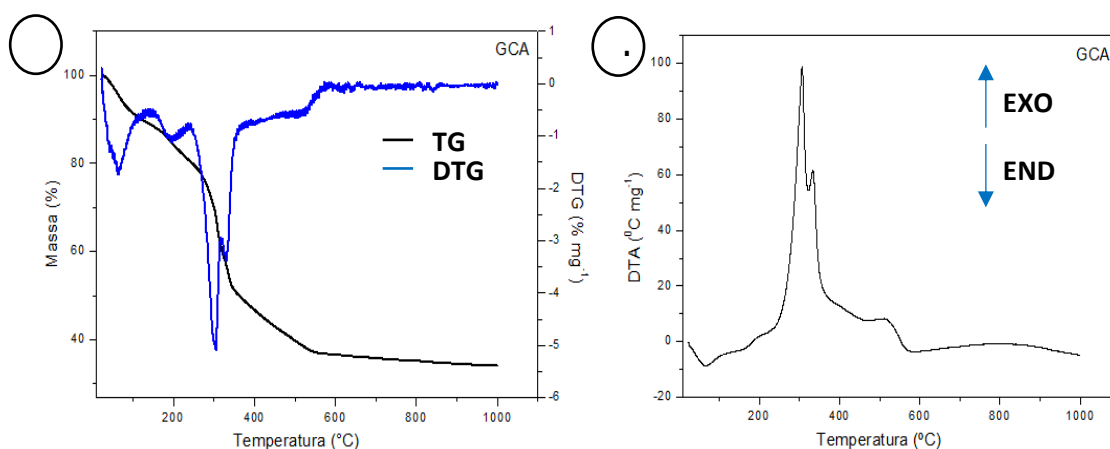
### 5.2.3. Análise térmica da mistura goetita com o resíduo da cajá

A Figura 20 mostra as curvas de (a) TG/DTG e (b) DTA da mistura goetita/semente de cajá podendo ser comparada com as Figuras 18 e 19. Nota-se quatro estágios de perda de massa. O primeiro ocorreu na faixa de temperatura entre 25°C a 100°C com perda de massa na ordem de 9,21% referente a substâncias voláteis e água fisicamente adsorvida. O segundo evento de perda de massa na faixa de 160-250°C, estão associados a desidroxilação e formação de uma fase amorfa de óxido de ferro.

A curva de DTA, mostra picos exotérmicos entre 310 e 370°C, próximos aos picos observados na biomassa e da goetita relacionados ao terceiro evento

de perda de massa. Os picos sobrepostos na faixa de 270-370°C, caracterizam-se pela degradação da hemicelulose e a porção amorfa da celulose; cristalização do óxido de ferro (hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ocorrendo liberação de gases redutores, viabilizando a transformação da fase hematita para magnetita e início da degradação da lignina (KATYAL *et al.*, 2003). Logo em seguida, tem o quarto evento de perda de massa 34% ocorrendo entre a temperatura de 450-630°C, onde pode ser observado outro pico largo exotérmico entre 470°C e 580°C. Observa-se que nessa faixa, perdas de massa 3%, associadas a decomposição da celulose, e formação de carvão (UEKI *et al.*, 2013). Além desse evento, na mesma faixa de temperatura podem ocorrer outros eventos exotérmicos relacionados a modificação estrutural dos óxidos de ferro formados pela decomposição da goetita inicial. Esses eventos não ocorrem necessariamente com modificação de massa (DE CASTRO *et al.*, 2021).

**Figura 20** - Curva de (a) TG/DTG e (b) DTA da goetita com semente da cajá

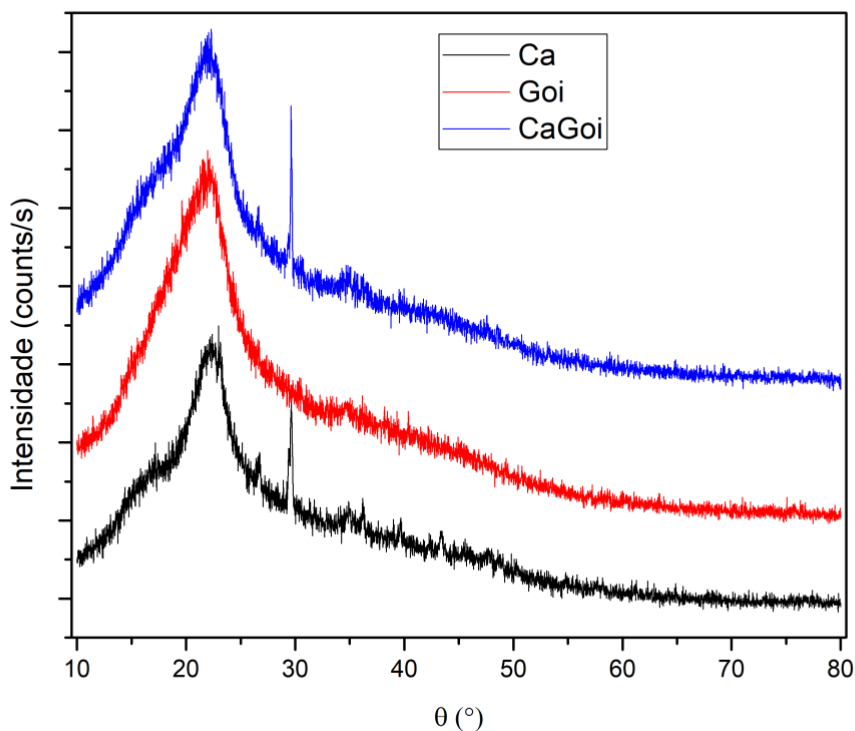


### 5.3. Difração de Raios-x

Nos perfis cristalográficos mostrados na Figura 21 das sementes de cajá, goiaba e da mistura cajá/goiaba foi observado um pico em  $2\theta = 22,38^\circ$ , característicos de celulose. Nas curvas da semente de cajá e da mistura é possível notar também um pico pequeno em  $2\theta = 17,22^\circ$  evidenciando a presença de celulose e seus polimorfos correspondente às fichas ICDD 00-003-0223 (GRANDE *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2019). Esses resultados mostram

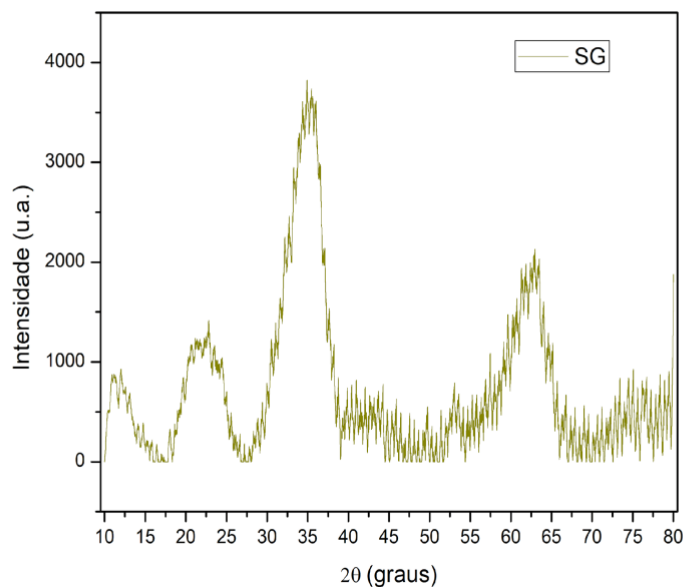
que existem pequenas diferenças na composição e na estrutura das sementes de goiaba e cajá.

**Figura 21** - Perfil cristalográfico das sementes de goiaba, cajá e da mistura sementes de cajá/goiaba



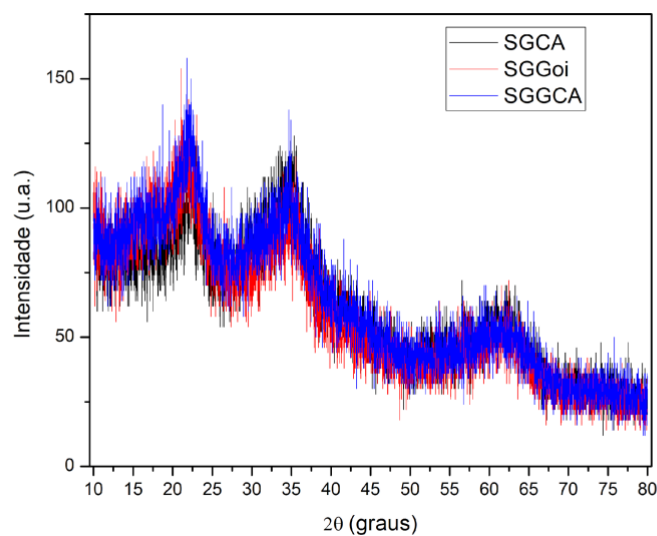
Analisando o perfil do precursor do óxido de ferro (amostra SG), foram observados picos alargados em  $2\theta$  11,44°, 22,25°, 35,19°, 42°, 53°, 62,75° e 75,69°, característicos de materiais mal cristalizados ou com partículas pequenas. As reflexões coincidem com alguns picos observados na ficha cristalográfica da goetita (ICDD 01-081-0463 e 01-029-0713), o que está em concordância com a fase obtida pelo método de síntese aplicado (ZHANG *et al.*, 2017). Um pico observado em  $2\theta$  30° podemos inferir que estar relacionado a ruídos do equipamento.

**Figura 22** - Perfil de Difração de Raio X da amostra SG



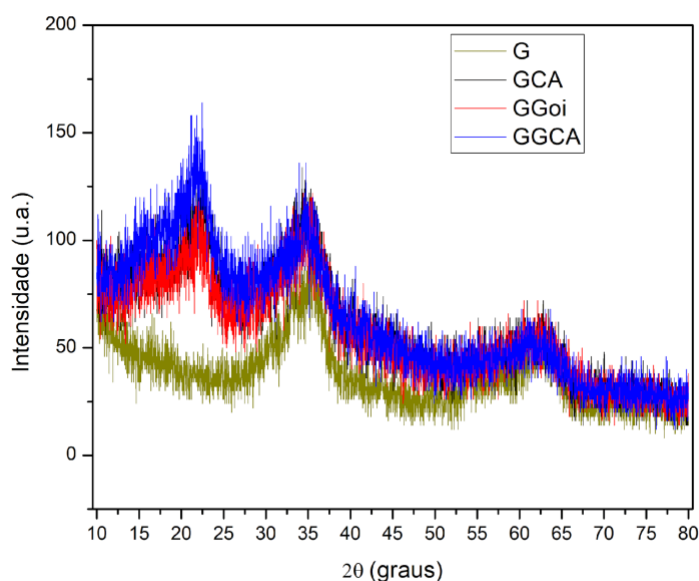
Os perfis referentes às amostras com presença das sementes da cajá e/ou goiaba sem tratamento térmico (Figura 23), se assemelham mais ao da goetita (Figura 22). Entretanto alguns picos mostrados na Figura 22 não foram observados e outros tiveram a posição  $2\theta$  alterada ( $21,62^\circ$ ,  $34,23^\circ$  e  $61,56^\circ$ ), sugerindo a influência do material carbonáceo.

**Figura 23** - Perfis cristalográficos das amostras sem tratamento térmico



Nas amostras contendo biomassa e com tratamento térmico (Figura 24), percebe-se que os perfis continuaram próximos ao das amostras sem tratamento térmico  $2\theta = 21,62^\circ$ ,  $34,23^\circ$  e  $61,56^\circ$ , o que está em concordância com os resultados de análise térmica e com a literatura que mostraram apenas desidratação na temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ) adotando tratamento térmico (VELARDI *et al.*, 2019). Por outro lado, foi possível notar que o tratamento térmico conduziu a alteração no perfil da amostra G, sendo observados apenas os picos largos em  $2\theta$   $35,19^\circ$  e  $62,75^\circ$ , característicos da goetita, de acordo com a ficha (ICDD 01-081-0463). Uma vez que o pico em  $2\theta$  próximo a  $22^\circ$  não foi observado no perfil da goetita, pode-se sugerir que o pico na curva da mistura corresponde à celulose não decomposta nas condições do tratamento térmico.

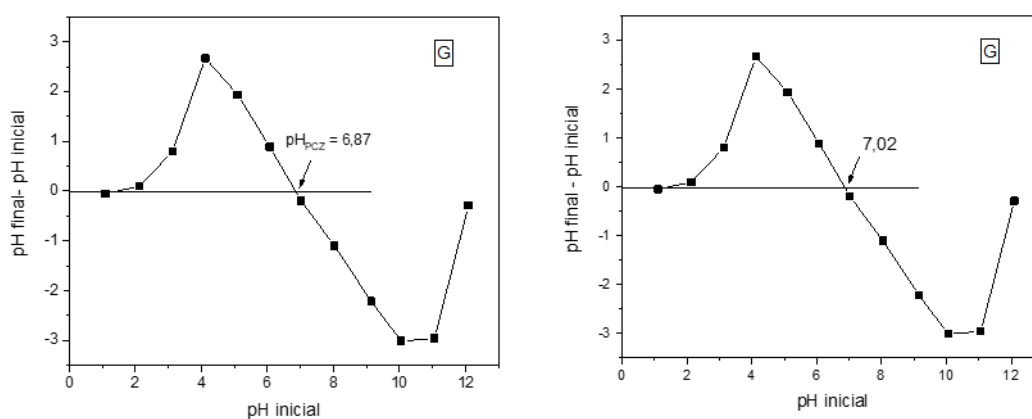
**Figura 24** - Perfil de Difração de Raio X da amostra G, GCA, GGoi e GGCA



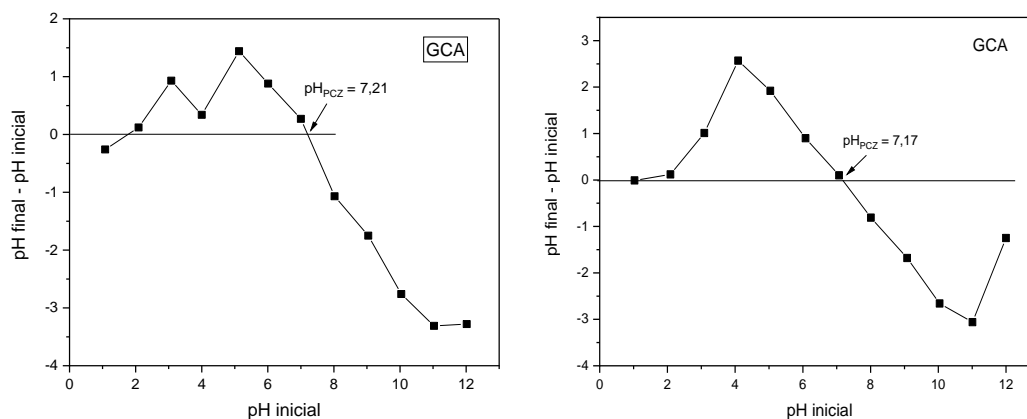
#### 5.4. Ponto de carga Zero (PCZ)

Os gráficos dos  $\text{pH}_{\text{inicial}} \times \text{pH}_{\text{final}}$ , com os valores definidos do ponto de carga zero das amostras, são exibidos nas Figuras de 25 a 28 para melhor visualização. Foram realizados testes para cada amostra, com valores próximos de PCZ.

**Figura 25 - Gráficos do ponto de carga zero da amostra G**



**Figura 26 - Gráficos do ponto de carga zero da amostra GCA**



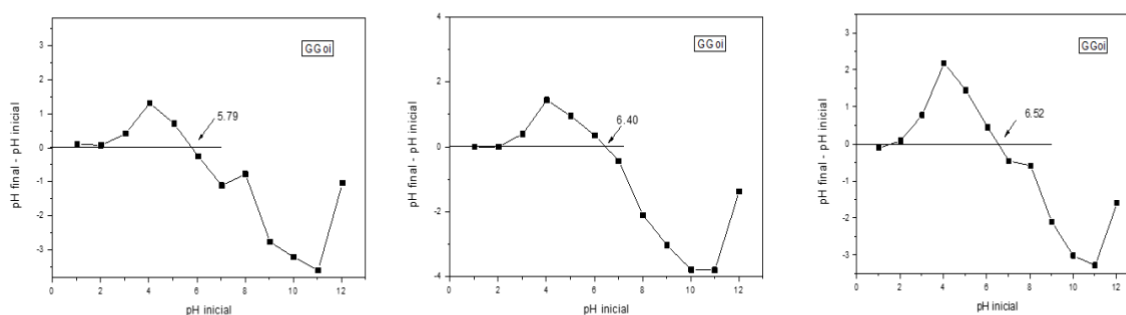
Os testes das amostras G e GCA foram realizados em duplicata, como pode ser observado nas Figuras 25 e 26. Ambos tiveram valores próximos, com perfis semelhantes. A partir dos resultados verificou-se que o pH em que a superfície do óxido de partida, a goetita (amostra G), tem carga neutra, ou seja,

o pH do ponto de carga zero é 6,87 e 7,02, tendendo a neutralidade de cargas. Desta forma, quando a solução é mantida em pH menor que o pH<sub>PCZ</sub> da goetita, a protonação de certos grupos funcionais ocorre e a goetita se comporta como uma matriz carregada positivamente, atraindo os íons carregados negativamente presentes na solução. Por outro lado, quando o valor de pH da solução aumenta e o pH é maior que pH<sub>PCZ</sub>, a carga da superfície da goetita é negativa e a ligação de cátions é favorecida, tendo em vista que há uma desprotonação dos grupos funcionais ativos da superfície da goetita, favorecendo a adsorção do corante catiônico azul de metileno, mas também de outros corantes e soluções catiônicas.

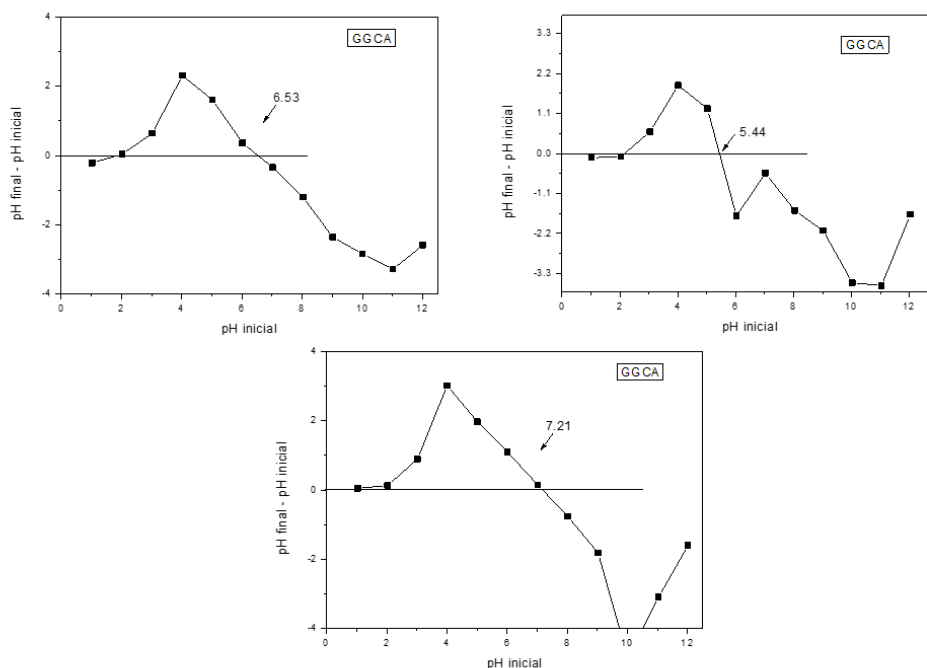
A amostra GCA (Figura 26) possui pH do ponto de carga zero 7,21 e 7,17, apresentando tendência à neutralidade de cargas. A biomassa por ser rica em material lignocelulósico apresenta em sua estrutura, na sua maioria, grupos básicos, tais como hidroxila. Com a inserção desta no óxido de ferro, tende a aumentar o valor de pH, mas não foi isso que pode ser observado (DE CASTRO, L. M., 2019). O pH<sub>PCZ</sub> se manteve em torno de 7. Desta forma, podemos inferir que esta amostra também pode favorecer as interações com soluções de diversas espécies.

As análises das amostras GGoi e GGCA foram realizadas em triplicatas (Figura 27 e 28), para melhor obtenção dos resultados, pois os dois primeiros resultados foram discrepantes. Este fato pode estar relacionado com a heterogeneidade do material na superfície do material, influenciando no PCZ.

**Figura 27 - Gráficos do ponto de carga zero da amostra GGoi**



**Figura 28 - Gráficos do ponto de carga zero da amostra GGCA**



A amostra contendo semente da goiaba (amostra GGo) apresentou caráter levemente ácido, comparado aos outros, com ponto de carga zero 5,79, 6,40 e 6,52 (Figura 27). Esse fato pode ser explicado pela presença de grupos funcionais de ácidos carboxílicos presentes na biomassa (ELIZALDE-GONZÁLEZ *et al.*, 2009). Logo, podemos inferir que a superfície apresenta sítios carregados positivamente, favorecendo a interação com soluções aniônicas. Já a amostra GGCA possui mistura das sementes de goiaba e cajá (Figura 28), apresenta resultados levemente ácidos em dois testes e em outro caráter neutro. Este acontecimento reafirma a heterogeneidade do material, material este rico hemicelulose, celulose, lignina e aminoácidos presentes na goiaba.

Os valores médios das amostras foram obtidos e estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Valores médios do ponto de carga das amostras obtidas

Amostra	Média PCZ
G	6,94
GCA	7,19
GGo	6,23
GGCA	6,39

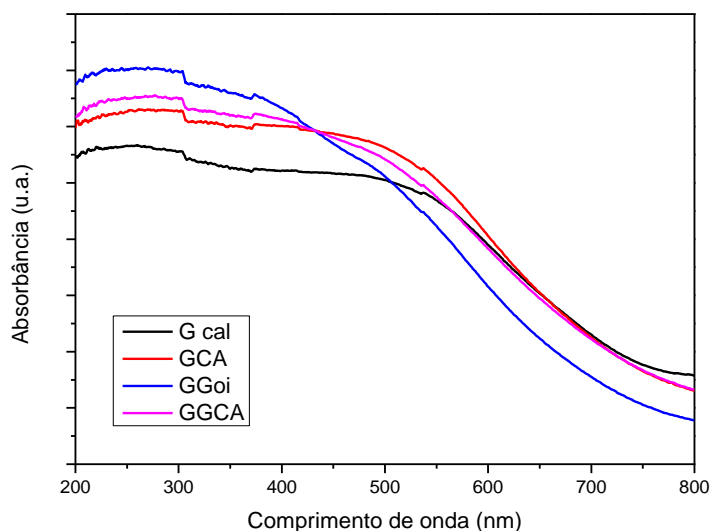
### 5.5. Espectroscopia de reflectância difusa por UV-Vis

Os resultados obtidos através da análise das amostras em comprimentos de onda entre 200 nm e 800 nm são mostrados na Figura 29. Nota-se uma absorção na região de 300 nm a 500 nm para todas as amostras, apresentando absorção na região do visível dando a possibilidade de aplicação dos catalisadores em luz solar (ROCHA *et al.*, 2014). Além disso, os perfis de absorção das amostras na região do visível são semelhantes. A amostra G é a que possui menor intensidade de absorção, isso pode ser explicado devido a sua coloração escura (Figura 17) frente às outras amostras que têm coloração amarronzada (Figura 16). Ademais, a absorção na região de 325 nm pode estar relacionada com a transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  e a região em 380 nm pode estar relacionada a uma transição  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(4D)$ . A região em 475 nm pode ser designado como uma transição  $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$  (4G) (RISTIĆ *et al.*, 2013). Já as amostras com presença da biomassa, com absorção na região maior que 400 nm, pode estar relacionado a presença de resíduos orgânicos quando são submetidos a tratamento térmico.

Podemos inferir que os fótons absorvidos nesse comprimento de onda, geram os elétrons e as lacunas responsáveis pelos radicais livres. Como o corante absorve em outra faixa, em aproximadamente 664 nm, não ocorre competição de absorção dos fótons na mesma região. Logo, enquanto o corante absorve em 664 nm, os materiais estão absorvendo em um menor comprimento de onda e as lacunas estão sendo geradas sem empecilhos, sendo assim, os materiais apresentam eficiência no processo fotocatalítico.

De acordo com a literatura a energia de *band gap* da goetita ( $\alpha$ -FeOOH) é de 2 a 2,5 eV, o que permite absorção na região do visível (SUTKA *et al.*, 2019). A amostra G sintetizada, apresentou *band gap* menor, 1,41 eV, mas apresentando aplicabilidade em reações fotoquímicas principalmente com radiação solar.

**Figura 29** - Espectros de absorção no UV-Vis das amostras com tratamento térmico



Desta forma, o valor do *band gap* foi calculado através da função de Kubelka-Munki, que correlaciona o coeficiente de absorção ( $k$ ) e o coeficiente de espalhamento ( $s$ ) da substância de acordo com a equação 18.

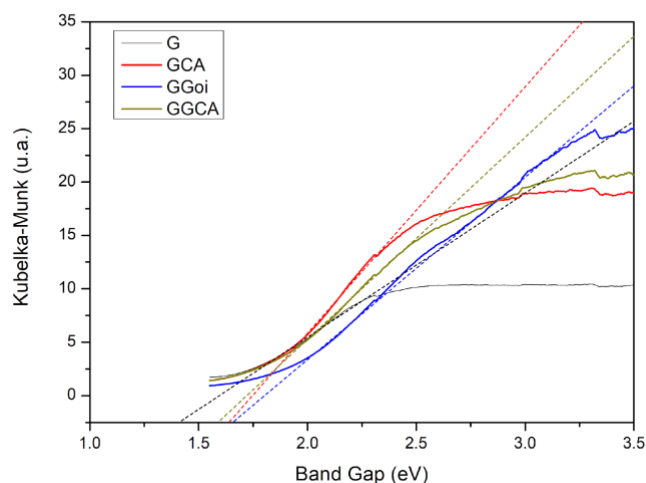
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (18)$$

Desta forma, a energia de *band gap*, para materiais semicondutores, pode ser calculada a partir da extrapolação do segmento linear, do gráfico de  $[F(R) \cdot hv]^n$  versus  $hv$  numa região linear logo acima da borda de absorção óptica para  $n = \frac{1}{2}$  se o gap for uma transição direta (CHEN *et al.*, 2018.) Com as análises foram obtidos valores de *band gap* mostrados na Tabela 4 e Figura 30.

A presença da biomassa nas amostras aumentou o valor de *band gap*, comparado a amostra G, produzida apenas para obtenção do óxido de ferro puro. Essa amostra apresentou menor valor de *band gap* e bons resultados da fotocatalise, o que não era de se esperar já que um menor valor de *band gap* facilita a rápida recombinação do par  $e^-/h^+$  não favorecendo o processo fotocatalítico. O mesmo pode estar ocorrendo para as amostras GCA e GGCA.

O baixo valor de *band gap* apresentado pelas amostras, possibilita seu emprego na região do visível, podendo ser aplicada com fontes de radiação mais viáveis economicamente e ambientalmente.

**Figura 30** - Gráfico da função Kubelka-Munk para as amostras sintetizadas



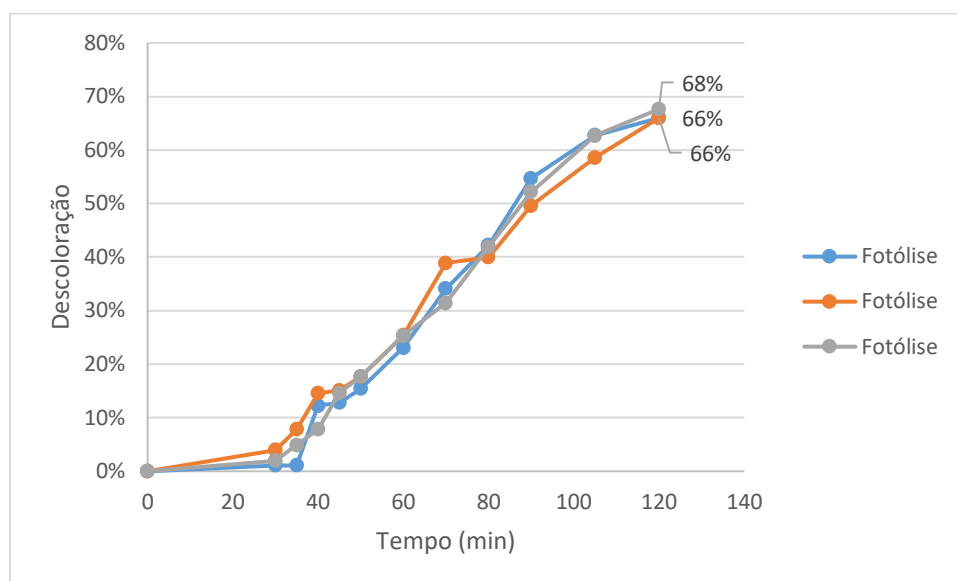
**Tabela 4** - Energia de band-gap calculado para as amostras sintetizadas com tratamento térmico

Amostra	$E_g$ (eV)
G	1,41
GCA	1,64
GGoI	1,65
GGCA	1,59

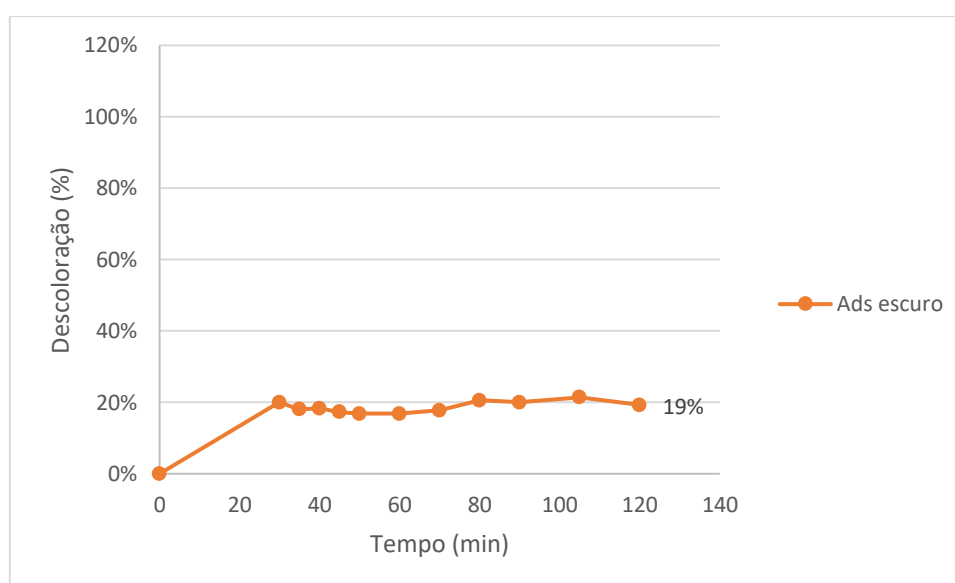
## 5.6. Testes fotocatalíticos

### 5.6.1. Teste preliminares

A Figura 31 ilustra os testes de fotólise do corante azul de metileno realizados em triplicata. Os testes foram realizados para dar partida aos testes fotocatalíticos e desta forma, saber a degradação do corante sem a presença dos materiais. Percebe-se que os testes de fotólise apresentaram boa reprodutibilidade, com porcentagens de descoloração entre 66 e 68%. Os perfis gráficos apresentaram o mesmo comportamento durante todo o processo. Desta forma foi estabelecido que as melhores amostras devem apresentar mais de 70% de descoloração com os materiais produzidos com 90 minutos de reação.

**Figura 31 - Fotólise do corante Azul de Metileno**

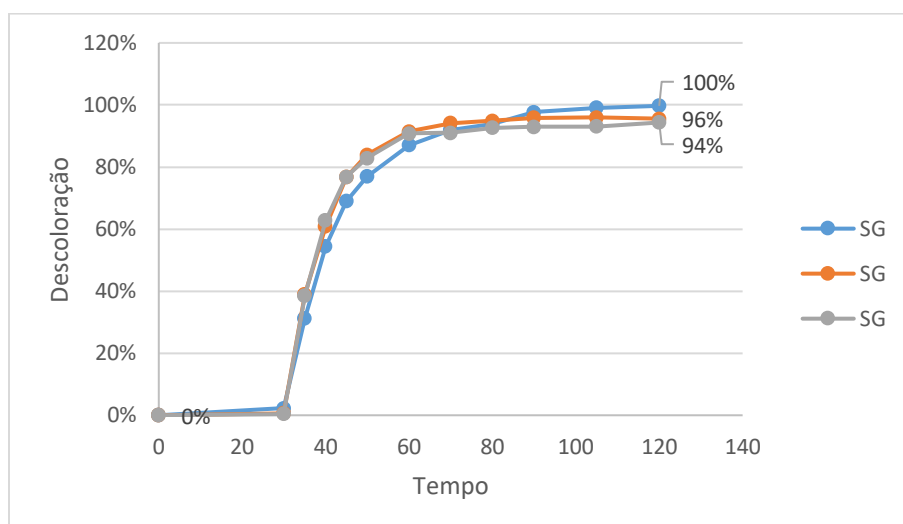
Foi realizado um teste de adsorção nas mesmas condições da fotocatalise na ausência de radiação empregando a amostra G. O teste de adsorção demonstrou que 30 min é tempo suficiente para atingir o equilíbrio, sendo esse o tempo adotado nos testes fotocatalíticos mantendo o sistema no escuro por 30 minutos (Figura 32).

**Figura 32 - Curva de adsorção realizados no reator com a amostra GCA**

A amostra SG também foi testada sem o tratamento térmico, com o objetivo de analisar seu comportamento na degradação do corante e foram obtidos resultados promissores acima de 94% de descoloração (Figura 33). Os testes também foram realizados em triplicata. Pode-se perceber reprodutibilidade do sistema, com perfis gráficos próximos e porcentagens de descoloração de 90% com 70 min chegando a aproximadamente 100% após 90 min. Além disso, pode-se perceber que as curvas mostram uma tendência ao equilíbrio.

Na realização dos testes foi medido pH das alíquotas retiradas em cada tempo de reação. Ao empregar a amostra SG o pH variou de 7,91 a 9,05, sugerindo que há uma solubilização da goetita permitindo que haja um aumento de íons  $\text{OH}^-$  não meio reacional.

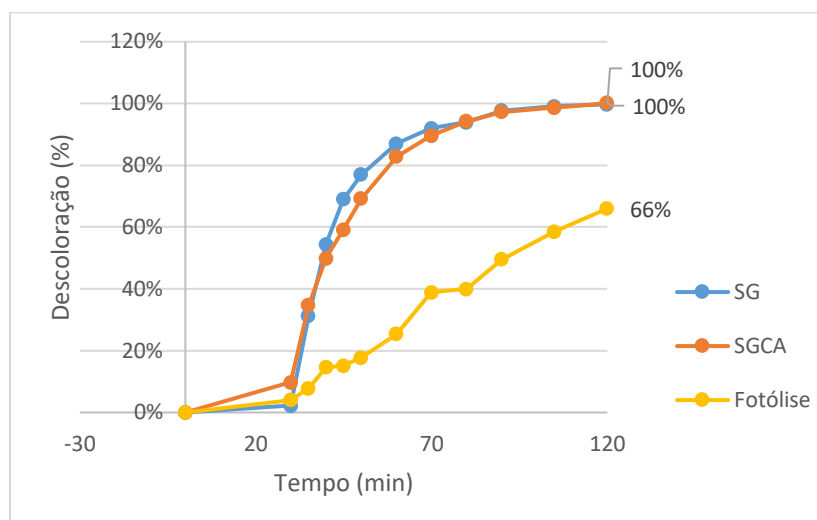
**Figura 33** - Fotocatálise empregando a amostra SG sem tratamento térmico



#### 5.6.2. Comparação dos testes fotocatalíticos empregando as amostras SG e SGCA sem tratamento térmico

As amostras SG e SGCA foram avaliadas no teste fotocatalítico do azul de metileno comparando com a fotólise, processo realizado nas mesmas condições com ausência do catalisador. Os resultados podem ser analisados na Figura 34 e na Tabela 5.

**Figura 34** - Descoloração do corante Azul de metileno com as amostras SG e SGCA sem tratamento térmico



As amostras SG e SGCA obtiveram bom desempenho fotocatalítico nos testes de fotocatalise, chegando a 100% de descoloração, mostrando serem promissoras para a aplicação em fotocatalise. As curvas dos testes empregando as duas amostras mostram perfis similares, com porcentagem de descoloração acima de 90% após 70 min de reação.

A análise de pH realizada durante os testes com a amostra SGCA, mostrou que o pH ficou neutro, em torno de 7. Comportamento diferente do apresentado pela amostra SG, citada anteriormente. É sabido que o pH pode influenciar nas reações catalíticas, como na espécie adsorvida à superfície do catalisador (HECKEL, 2021).

Os testes foram realizados em triplicatas, a fim de garantir a reprodutibilidade, apresentando resultados acima do valor de fotólise com o corante azul de metileno 70 mg L<sup>-1</sup>.

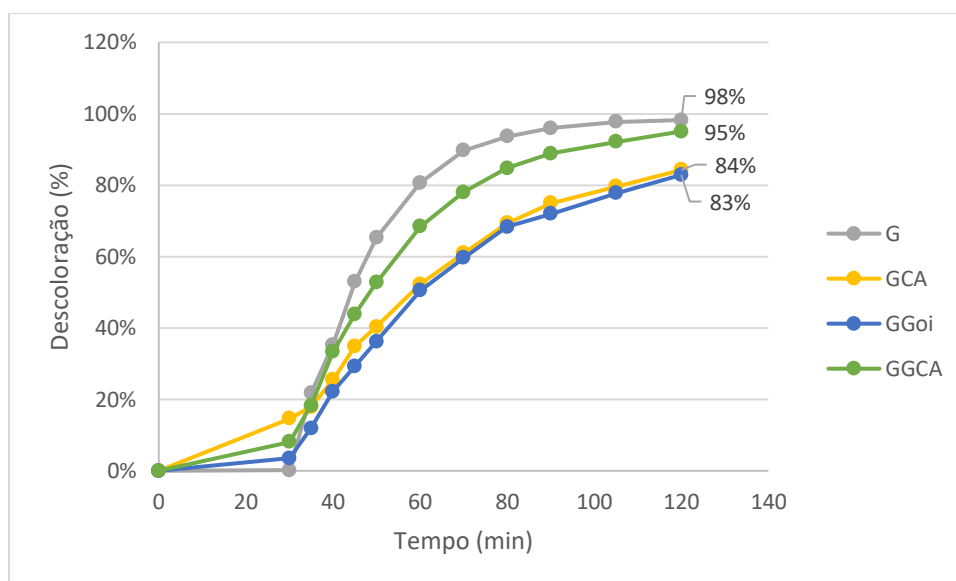
**Tabela 5** - Descoloração do corante AM após 120 minutos

AMOSTRA	DESCOLORAÇÃO (120 min)
Fotólise	66%
SG	100%
SGCA	100%

### 5.6.3. Amostras com tratamento térmico

Nota-se na Figura 35 que em todos os testes as amostras conduziram a maior porcentagem de descoloração frente a fotólise, com valor superior a 80%. Mas as amostras que continham biomassa a descoloração foram inferiores à da amostra G, que apenas tinha o óxido de ferro sintetizado. É sabido que os óxidos de ferro são promissores no processo de degradação fotocatalítica. Esse efeito entretanto não pode ser relacionado ao *band gap*, uma vez que o valor de *band gap* da amostra G foi o menor dentre as amostras avaliadas, dessa forma pode contribuir com a recombinação do par  $e^-/lacuna$  diminuindo o rendimento quântico. Logo, o efeito do catalisador G pode ser no sentido de favorecer um mecanismo de reação que conduza a uma maior velocidade em relação às outras amostras. Isso pode ser relacionado ao aumento do pH do meio durante o processo.

**Figura 35** - Curvas de fotocatalises das amostras G, GCA, GGoi, GGCA calcinadas

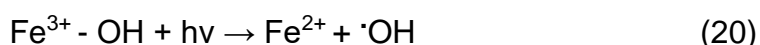
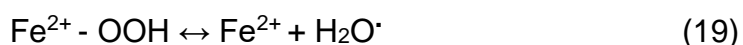


Outra observação realizada, é que as amostras com biomassa conduziram à descoloração da solução após os 30 min de adsorção (no escuro), sendo as amostras GCA, GGCA e GGoi com taxas de 15% 8% e 4%, respectivamente. De acordo com a literatura, isso pode estar associado a área superficial dos

materiais obtidos (DE CASTRO, 2019). Mas percebe-se que a amostra que contém resíduo de goiaba, apresenta piores resultados frente às outras.

Com o emprego das amostras com tratamento térmico, o pH durante o processo fotocatalítico ficou levemente ácido, em torno de 6. Comportamento este diferente do que foi observado com o emprego das amostras SG e SGCA. O tratamento térmico favorece que o pH da reação não seja modificado, isso pode estar relacionado à maior estabilidade química proporcionada pelo tratamento, impedindo a lixiviação da superfície do material.

Avaliando os efeitos dos catalisadores na degradação fotocatalítica a goetita (amostra G) obteve melhores porcentagens frente as amostras com presença de biomassa, apresentando mesmo perfil gráfico, mas com valores inferiores ao da amostra G. Podemos inferir que reações em fase homogênea ou heterogênea pode estar ocorrendo, se tratando de um processo heterogêneo, seguimos nesta linha e o catalisador pode estar interagindo com a luz e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por um processo de Fento heterogêneo. Desta forma reações por meio de rota direta ou indireta podem ocorrer, e assim formar Fe<sup>2+</sup> a partir da interação com a radiação por mecanismos de oxi-redução de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> e podem manter os elétrons nessas reações por mais tempo, sendo assim a lacuna fica mais disponível para participar do processo catalítico (Eq. 19 e 20) (LARRALDE *et al.*, 2019).



Além disso, em reações fotocatalíticas com óxidos de ferro podem ser gerado radicais hidroxilas de diversas formas, com possível geração também de radicais peróxidos que contribui no processo para boa degradação fotocatalítica. (BENACHERINE *et al.*, 2017)

As atividades catalíticas das amostras no processo de degradação do corante orgânico também foram analisadas seguindo o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem, descrito na Equação 21, no qual o tempo de reação e a concentração são consideradas. (CORNELL *et al.*, 2003)

$$- \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = k_{ap} t \quad (21)$$

Onde C é a concentração, C<sub>0</sub> a concentração inicial, t o tempo em minutos e k a constante aparente de pseudo-primeira ordem que pode ser encontrada pela inclinação da reta (C<sub>0</sub>/C) em função de t.

Os valores obtidos da constante de velocidade aparente, estão dispostos na Tabela 5, reafirmando que a maior atividade catalítica é da amostra G. As relações lineares (R<sup>2</sup>) indicam que o modelo empregado está de acordo com o observado e que há uma possível degradação fotocatalítica do corante AM.

A amostra G apresentou k<sub>ap</sub> de 42,1 x 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, valor este muito superior às outras amostras, e quase o dobro da amostra GGCA que apresenta um k<sub>ap</sub> de 29,2 x 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> com degradação fotocatalítica próxima com 98% do corante após 120 min. A presença da biomassa nas amostras GCA e GGoi pode estar contribuindo para uma rápida recombinação (redução da eficiência quântica), reduzindo a degradação fotocatalítica.

**Tabela 6** - Valores das constantes de velocidade obtidas através da equação de Langmuir-Hinshelwood

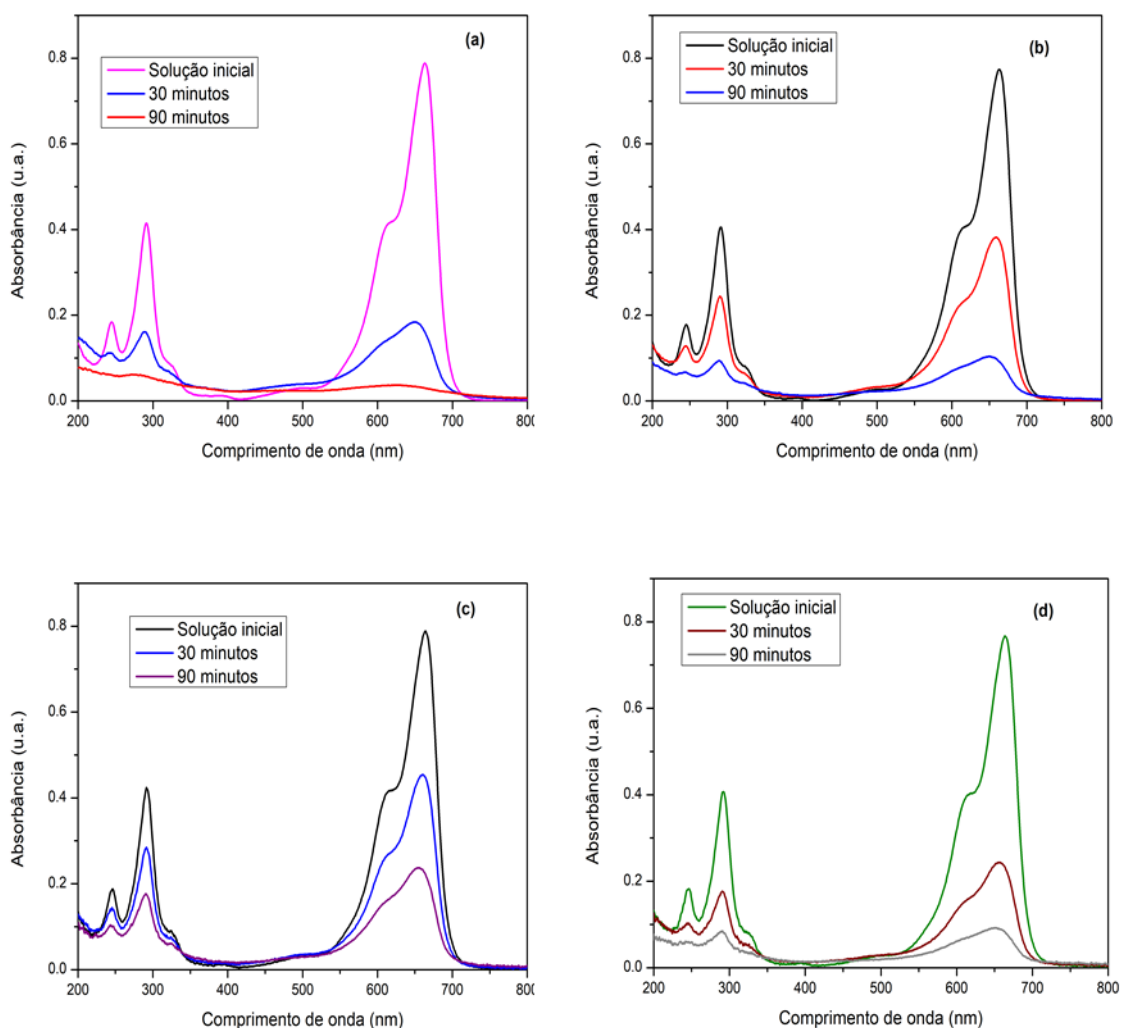
Amostra	k <sub>ap</sub> x 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
G	42,1	0,9361
GCA	17,6	0,9643
GGoi	17,2	0,9508
GGCA	29,2	0,9511

Os resultados obtidos através da espectroscopia de absorção no UV-Vis numa faixa de 200 a 800 nm dos testes fotocatalíticos nos tempos 0, 30 e 90 min são mostrados na Figura 36. De acordo com o espectro de absorção do corante azul de metileno existe uma banda máxima em 668 nm e um ombro em 610 nm, associados a grupos cromóforos (grupo da ponte de sulfeto e nitrogênio) presente na estrutura do corante, e a banda em 300 nm pode estar associada a algum composto constituinte do corante. Logo, podemos perceber uma redução muito expressiva nessas bandas e que há uma degradação fotocatalítica do corante pelas espécies dos catalisadores.

Os testes fotocatalíticos apresentaram valores de descoloração em concordância com os resultados do espectro do corante. O qual obteve mais que

50% de degradação, após 30 min, podendo perceber caída na banda em 650nm. Sendo assim, houve uma mineralização de mais de 80% do corante em todos os testes após os 90 min de reação.

**Figura 36** - Espectro de absorção UV-Vis utilizando corante azul de metileno 70 ppm em diferentes tempos na fotocatalise com as amostras (a) G, (b) GCA, (c) GGoi e (d) GGCA



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As condições de síntese empregadas: quantidade de reagentes, forma de adição favoreceu o controle de pH e a formação da fase goetita em um tempo relativamente curto. Se mostrou promissora para obtenção do precipitado em presença da biomassa. Os sólidos formados apresentaram mesmo perfil no DRX comparando as amostras com tratamento térmico e sem tratamento, confirmando que com o tratamento térmico só foi possível a retirada de água e substâncias voláteis, observado por análise térmica.

Os materiais obtidos apresentaram valores de PCZ com pequenas diferenças. Os experimentos das amostras GGoi e GGCA não foram reprodutivos sugerindo heterogeneidade da superfície.

Os valores de “*band gap*” das amostras não foram próximos e na faixa de 1,6 eV, indicando a possibilidade de emprego utilizando radiação solar.

Os testes fotocatalíticos das amostras sem tratamento térmico apresentaram descoloração acima de 90%, porém houve aumento do pH durante o processo sugerindo solubilidade do material. Os testes fotocatalíticos das amostras com tratamento térmico, apresentaram porcentagens de descoloração acima de 80%. A presença da biomassa de cajá e/ou goiaba (amostras GCA e GGoi), diminuiu as porcentagens de descoloração, mas com a mistura dos resíduos (amostra GGCA), a porcentagem foi de 90% e velocidade específica de  $17,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

A amostra G apresentou melhor emprego na fotocatalise frente as amostras com biomassa, maior atividade catalítica com velocidade específica de  $42,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Os elevados desempenhos fotocatalíticos, apesar dos valores de “*band gap*” relativamente baixos, sugerem que ocorrem mecanismos que mantém os elétrons por mais tempo nas reações deixando a lacuna disponíveis para o processo fotocatalítico.

## 7. LIMITAÇÕES

As principais limitações relacionam-se aos longos períodos nos quais os laboratórios do PGQA-UNEB e de instituições parceiras permaneceram fechados em 2020 e 2021. Dessa forma, não foi possível realizar o tratamento térmico em outras temperaturas e nem utilizar diversas técnicas de caracterização, como: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X, entre outras para caracterizar os compósitos obtidos e assim complementar e nos trazer mais informações sobre os materiais.

Seria importante também realizar o estudo de lixiviação do sobrenadante dos testes fotocatalíticos dessas amostras, devido ao comportamento dos testes das amostras sem tratamento térmico, com elevação do pH e que apresentaram resultados melhores que os das amostras com tratamento térmico, podendo estar ocorrendo mecanismos de reações paralelas, do tipo Fenton.

Além disso, as amostras obtidas seriam testadas nos processos de fotocatalise e adsorção de outros corantes o que também não foi possível devido

a pandemia. Alguns testes de adsorção, inicialmente previstos, foram realizados, porém não foi possível seguir o planejamento. Nestes testes as amostras se mostraram promissoras, mas havia necessidade de reproduzir além de estudar os parâmetros, como tempo, massa, pH, etc e não houve tempo suficiente.

Apesar das dificuldades foi possível alcançar alguns objetivos específicos e parcialmente o objetivo principal como demonstram os resultados e conclusões desse trabalho, sendo uma contribuição científica no campo da fotocatalise.

## **8. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Os materiais apresentaram resultados bastantes promissores, mas necessitam de mais investigação sobre suas propriedades físico-químicas para assim elucidar melhor a interferência da biomassa na composição do material e no emprego na fotocatalise de corantes.

Além disso, deve-se investigar as variáveis do processo fotocatalítico como massa, pH, concentração do corante além de testar em efluentes reais ou até mesmo em resíduo de laboratório. Técnicas como Carbono Orgânico Total (COT), Demanda Química Orgânica (DQO) e análise de turbidez devem ser analisadas para avaliar a degradação efetiva do corante.

As técnicas de caracterizações como FTIR, MEV, EDX são necessárias para ampliar a caracterização dos materiais e assim entender melhor a interferência da biomassa nas amostras com óxido de ferro.

É necessário a continuidade dos estudos adsorptivos para estudar os parâmetros como massa, pH e temperatura para avaliar o potencial de emprego dos sólidos sintetizados também na adsorção.

O reaproveitamento das amostras em processos fotocatalíticos e adsorptivos devem ser testados, para garantir a eficiência e evitar o descarte inadequado.

## **9. REFERÊNCIAS**

ABID, M; NIAZI, N. K.; BIBI, I.; FAROOQI, A.; YS, O.; KUNHIKRISHNAN, A.; ALI, F.; ALI, S.; IGALAVITHANA, A.D.; ARSHAD, M. Biossorção de arsênio (V) por

casca de laranja carbonizada em ambientes aquosos. **Int. J. Fitoremediação**. p. 442 – 449, 2016.

ABIT. **Agenda de prioridades têxtil de confecção – 2019/2020**. Área Internacional e de Economia. São Paulo: 2021.

AHMED, S. N.; INAM, A.; HAIDER, W.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst immobilized on a porous Ni substrate for recyclable solar photocatalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 21, n. 11, p. 238, 2019.

ALI, A.; ZAFAR, H.; ZIA, M.; UL HAQ, I.; PHULL, A. R.; ALI, J. S.; HUSSAIN, A. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. **Nanotechnol Sci Appl**. v. 9, p. 49-67, 2016.

ANISUZZAMAN, S. M.; JOSEPH, C. G.; KRISHNAIAH, D.; BONO, A.; SUALI, E.; ABANG, S.; FAI, L.M. Removal of chlorinated phenol from aqueous media by guava seed (*Psidium guajava*) tailored activated carbon. **Water resources and industry**. v. 16, p. 29-36, 2016.

ARCANJO, G. S.; MOUNTEER, A. H.; BELLATO, C. R.; et al. Heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p.154-163, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004

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.

BENACHERINE, M. E. M.; DEBBACHE N.; GHOUL I.; MAMERI, Y. Heterogeneous Photoinduced Degradation of Amoxicillin by Goethite under Artificial and Natural Irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology**. A, Chemistry. v. 335, 2017.

BENKHAYA, D.; M'RABET, S.; EL HARFI, A. A review of classifications, recent syntheses and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.

CAETANO, A. A.; CHAGAS, P. M. B.; MORATTA, T. F.; GUIMARÃES, I. R. Óxidos de ferro modificados aplicados em Processos Oxidativos Avançados: Efeitos do agente estabilizador e do íon promotor na atividade catalítica. **20° Congresso Brasileiro de Catálise**, 2019.

CAMPOS, E. A.; PINTO, D. V. B. S.; DE OLIVEIRA, J. I. S.; MATTOS, E. C.; DUTRA, R. C L. Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles - a Short Review. **J. Aerosp. Technol. Manag.** São José dos Campos, v. 7, n. 3, p. 267-276, 2015.

CHEN, H.; CHEN, N.; FENG, C. GAO, Y. Synthesis of a novel narrow-band-gap iron (II, III) oxide/titania/silver silicate nanocomposite as a highly efficient and stable visible light-driven photocatalyst. **Journal of colloid and interface science**, v. 515, p. 119-128, 2018.

CHEN, S.; WU, Y.; LI, G.; WU, J.; MENG, G.; GUO, X.; LIU, Z. A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye. **Applied Clay Science**. v. 136, p. 103–111, 2017.

CHEN, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 194-198, 2013.

CHIAM, S. L.; PUNG, S. Y.; YEOH, F. Y. Recent developments in MnO<sub>2</sub> based photocatalysts for organic dye removal: A review. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 27, n. 6, p. 5759-5778, 2020.

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

CONAMA. **Resolução CONAMA 430/2011**. Diário Oficial da União p. 9, 2011.

CONAMA. **Resolução n 357, 18 de março de 2005**. Diário Oficial n. 053, p. 58-63, 2005. 0136032311.

CORNELL, R. W.; SCHUWERTMANN, U. **The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and**. 2. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2003.

CORREIA, L. B.; FIUZA, R. A.; DE ANDRADE, R. C.; ANDRADE, H. M. C. CO<sub>2</sub> capture on activated carbons derived from mango fruit (*Mangifera indica* L.) seed shells. **J Therm Anal Calorim.** v.131, p. 579–586, 2018.

DA SILVA, C. P.; SILVA, F. S.; SOUZA, M. O. G. Implicações e aplicações do bagaço de cana-de-açúcar. **Atena editora.** p. 388–416, 2021.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; GARCIA-DIAZ, E.; SANTES-AQUINO, A. M. Assessment of the effectiveness of combined adsorption and photocatalysis for removal of the herbicide isoproturon. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C.** v. 91, p. 77-86, 2016.

DAVILA-JIMENEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; GUERRERO-MORALES, M. A.; MATTUSCH, J. Preparation, characterization, and application of TiO<sub>2</sub>/Carbon composite: Adsorption, desorption and photocatalysis of Gd-DOTA. **Process Safety and Environmental Protection,** v. 120, p. 195-205, 2018.

DE CARVALHO, J. M.; MAIA, G. A., DA FONSECA, A. V. V., DE SOUSA, P. H. M., RODRIGUES, S. Effect of processing on physicochemical composition, bioactive compounds and enzymatic activity of yellow mombin (*Spondias mombin* L.) tropical juice. **Journal of food science and technology,** v. 52, n. 2, p. 1182-1187, 2015.

DE CASTRO, L. M. F. **Obtenção de novos materiais baseados em Óxidos de ferro e resíduo de manga pelo método da combustão para Fotocatálise Heterogênea.** Dissertação de Mestrado. Salvador, BA, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade do Estado da Bahia, 2019.

DE CASTRO, L. M. F.; SOUZA, M. O. G. Effects of the addition of mango residue on solution combustion synthesis of iron oxides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** p. 1-9, 2021.

DE LIMA, L. B.; DE LIMA, L. B.; PEREIRA, L. O.; DE MOURA, S. G.; MAGALHÃES, F. Degradation of organic contaminants in effluents synthetic and from the textile industry by Fenton, photocatalysis, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis. **Environmental Science and Pollution Research.** v. 24, n. 7, p. 6299-6306, 2017.

DE SOUZA, F. X. Spondias agroindustriais e os seus métodos de propagação (frutas tropicais: cajá, ciriguela, cajarana, umbu, umbu-cajá e umbuguela). **Embrapa Agroindústria Tropical-Documentos (INFOTECA-E)**, 1998.

DE SOUZA, F. X.; COSTA, J. T. A. Produção de mudas das Spondias cajazeira, cajaraneira, cirigueleira, umbu-cajazeira e umbuzeiro. **Embrapa Agroindústria Tropical-Documentos (INFOTECA-E)**, 2010.

DE SOUZA, T. S.; FERREIRA, M. F. S.; MENINI, L.; SOUZA, J. R. C. L.; PARREIRA, P. A. Essential oil of *Psidium guajava*: Influence of genotypes and environment. **Scientia Horticulturae**. v. 216. p. 38-44, 2017.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of environmental management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

DÍAZ-DE-CERIO, E.; VERARDO, V.; GÓMEZ-CARAVACA, A. M., FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.; SEGURA-CARRETERO, A. Health effects of *Psidium guajava* L. Leaves: An overview of the last decade. **International journal of molecular sciences**. v. 18, n. 4, p. 897, 2017.

DO NASCIMENTO, V.; BATISTA, J. M. S.; NASCIMENTO, T. P.; CUNHA, M. N. C.; LEITE, A. C. L. Leite resíduos agroindustriais: uma alternativa promissora e sustentável na produção de enzimas por microrganismos. **Congresso Internacional da Agroindústria**, 2020.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Semente de goiaba como adsorvente e precursor de carbono para a adsorção de corantes ácidos. **Tecnologia Bioresource**. v. 100, n. 7, p. 2111-2117, 2009.

FILGUEIRAS, E. A. C.; MOURA, C. F. H.; ALVES, R. E. **Cajá (*Spondias mombin* L.)**. v. 15, 2010.

FIUZA JR, R. A.; NETO, M. J.; CORREIA, L. B.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO<sub>2</sub> adsorption. **Journal of environmental management**. v. 161, p. 198-205, 2015.

GIESE, E. C. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro**. 2018

GRANDE, R.; TROVATTI, E.; PIMENTA, M. T. B.; et. al. Microfibrilled cellulose from sugarcane bagasse as a biorefinery product for ethanol production. **Journal of Renewable Materials**, v.6, p.195-202, 2018.

GHALY, A. E. *et al.* Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, 2014.

HASSAN, M. M.; CARR, C. M. Uma revisão crítica sobre os avanços recentes na remoção de corantes reativos de efluentes de tinturaria por adsorventes de troca iônica. **Chemosphere**, v. 209, p. 201-219, 2018.

HECKEL, S.; HÜBNER, J.; LEUTZGEN, A.; JUNG, G.; SIMMCHEN, J. Relatório de progresso sobre fotocatalise influenciada pelo pH para movimento ativo. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 599, 2021.

HERRERA, F.; MITCHELL, J. D.; PELL, S. K.; COLLINSON, M. E.; DALY, D. C.; MANCHESTER, S. R. Fruit morphology and anatomy of the Spondioid Anacardiaceae. **The Botanical Review**, v. 84, n. 4, p. 315-393, 2018.

HITAM, C. N. C.; JALIL, A. A. A review on exploration of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. **Journal of environmental management**. v. 258, p. 110050, 2020.

HYNES, N. R. J.; KUMAR, J. S.; KAMYAB, H.; SUJANA, J. A. J.; AL-KHASHMAN, ; KUSLU, Y.; ENE, A.; KUMAR, B. S. Modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector - A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, p. 122636, 2020.

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.

LABIDI, A. et al. Functional Chitosan Derivative and Chitin as Decolorization Materials for Methylene Blue and Methyl Orange from Aqueous Solution. **Materials**. v. 12, n. 3, p. 361, 2019.

LARRALDE, A.; SALABERRIA, A. M.; FERNANDES, S.; LABIDI, J.; ABDERRABBA, M. Processo heterogêneo foto-Fenton mediado por goethitas substituídas por Sn com densidade de superfície OH alterada. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 381, p. 111856, 2019.

LEE, K. M.; LAI, C. W.; NGAI, K. S.; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. **Water research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LI, M.; LIU, Y.; DONG, L.; SHEN, C.; LI, F.; Huang, M.; Sand, W. Recent advances on photocatalytic fuel cell for environmental applications the marriage of photocatalysis and fuel cells. **Science of the total environment**, v. 668, p. 966-978, 2019.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros**, v. 25, p. 70-75, 2015.

LIU, H.; CHEN, T.; ZOU, X.; QING, C.; FROST, R. L. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 115–12, 2013.

LUNG, I.; STAN, M.; OPRIS, O.; SORAN, M. L.; SENILA, M.; STEFAN, M. Removal of lead (II), cadmi um (II), and arsenic (III) from aqueous solution using magnetite nanoparticles prepared by green synthesis with Box–Behnken design. **Analytical Letters**, v. 51, n. 16, p. 2519-2531, 2018.

MA, J.; LIU, C. Turning waste into treasure: Reuse of contaminant-laden adsorbents (Cr (VI) -  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ) as anodes with high potassium-storage capacity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 582, p. 1107-1115, 2021.

MARIANO, F. A. F.; COUCEIRO, P. R. C. Compósitos à base de carvão ativado de borra oleosa e óxidos de ferro para remoção de contaminantes em meio aquoso. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2202-2220, 2015.

MENG, F. B.; YANG, B.; WANG, S. D.; CHEN, Z.; MA, W. Novo biossorvente magnético semelhante ao dendrímero com base em resíduos de casca de laranja modificados: comportamento de adsorção-redução do arsênico. **ACS Sustain. Chem. Eng.** p. 9692 – 9700, 2017.

MOTA, A. M. **Emprego da técnica squeeze-flow para geração de bioadsorvente natural oriundo da proporcionalidade entre a casca da *Passiflora e. flavicarpa* (M) com a concha da *Lucina pectinata* (L): Avaliação das propriedades texturais, térmicas e aplicação.** Dissertação de Mestrado. Salvador, BA, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade do Estado da Bahia, 2019.

MUNUSAMY, K.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C. Breakthrough adsorption studies of mixed gases on mango (*Mangifera indica*L.) seed shell derived activated carbon extrudes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 3, n. 4, p. 2750–2759, 2015.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia.** [S.L.]: Blucher, 2016.

NGBOLUA, K. N.; LUFULUABO, L. G.; MOKE, L. E.; BONGO, G. N.; LIYONGO, C. I.; ASHANDE, C. M.; SAPO, B. S.; ZOAWA, B. G.; MPIANA, P. T. A review on the phytochemistry and pharmacology of *Psidium guajava* L. (*Myrtaceae*) and future direction. **Phytomedicine**, v. 1, n. 780, p. 6919427, 2018.

NOGUEIRAS, V. P.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMAN, M. A. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts—a review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399-416, 2018.

NUNES, E. N.; ROCHA, A. P. T.; DE ARAÚJO, G. T.; DE PAZ, A. P.; RODRIGUES, L.M. S.; BATISTA, R. S. A.; MELO, T. B. L. Characterization of yellow mombin biomass (*Spondias mombin* L.) for production of activated carbon. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, n. 6, p. 3281-3288, 2019.

OJEDOKUN, A. T.; BELLO, O. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of Congo red dye using guava leaf-based activated carbon. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1965-1977, 2017.

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

OLIVEIRA, T.; BORGES, J. F.; MONTEIRO, K. A.; BRITO, M. J. P.; VELOSO, C.; SILVA, T. B. Adsorção de albumina do soro bovino (BSA) em carvão ativado obtido a partir do sementes do cajá. **Blucher Chem Eng Proc**, v. 2, p. 1253-8, 2015.

OYEYEMI, I.T.; YEKEEN, O. M.; ODUSINA, P. O.; OLOGUN, T. M.; OGBAIDE, O. M.; OLALEYE, O. I.; BAKARE, A. A. Genotoxicity and antigenotoxicity study of aqueous and hydro-methanol extracts of *Spondias mombin* L., *Nymphaea lotus* L. and *Luffa cylindrical* L. using animal bioassays. **Interdisciplinary toxicology**, v. 8, n. 4, p. 184, 2015.

PANG, Y. L.; LIM, C. W.; SHAK, K. P. Y.; LIM, S.; CHEAM, W. C.; KOO, C. H.; ABDULLAH, A. Z. Fotocatalisadores baseados em biomassa para aplicações ambientais. In: **Nanofotocatálise e Aplicações Ambientais**. p. 55-86, 2020

PANG, Y. L.; LIM, S.; ONG, H. C.; CHONG, W. T. Progresso da investigação em materiais magnéticos à base de óxido de ferro: técnicas de síntese e aplicações fotocatalíticas. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 34, 2016.

PARVEZ, G. M.; SHAKIB, U.; KHOKON, M. A.; SANZIA, M. A short review on a nutritional fruit: guava. **Open Access: Toxicology and Research**, v. 1, p. 1-8, 2018.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1445-S1451, 2017.

PEREIRA, L. E. C.; NOGUEIRA, L. A. L.; TERRA, S. D. V.; GUERREIRO, M. C. Material híbrido de óxido de ferro e nióbio para aplicação em processos catalíticos. **20º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2019.

PHAN, P. T.; NGUYEN, T. T.; LE, T. T.; LE, N. H.; PADUNGTHON, S.; NGUYEN, N. H. Síntese de óxido / hidróxido de ferro semelhante a flor no suporte de cinza de casca de arroz e sua aplicação para remoção de fosfato em água. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 43, n. 2, p. 108-115, 2021.

RAMOS, L. T. S. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais para obtenção de compósitos de ferro e titânio com potencial aplicação na degradação**

**fotocatalítica de corante.** Dissertação de Mestrado. Salvador-BA, Programa de Pós-Graduação Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia, 2016.

RISTIĆ, M.; OPAČAK, I.; MUSIĆ, S. A síntese e a microestrutura das partículas de goethita precipitadas em meios altamente alcalinos. **Jornal de ligas e compostos**, v. 559, p. 49-56, 2013.

ROCHA, V.M.S; PEREIRA, M.G; TELES, L.R; SOUZA, M. O.G. Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Materials Science and Engineering B**. v. 185, p.13–20, 2014.

ROJAS-GARBANZO, C.; GLEICHENHAGEN, M.; HELLER, A.; ESQUIVEL, P.; SCHULZE-KAYSERS, N.; SCHIEBER, A. Carotenoid profile, antioxidant capacity, and chromoplasts of pink guava (*Psidium guajava* L. Cv. 'Criolla') during fruit ripening. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 65, n. 18, p. 3737–3747, 2017.

ROUSHENAS, P.; YUSOP, Z.; MAJIDNIA, Z.; NASROLLAHOPOUR, R. Photocatalytic degradation of spilled oil in sea water using maghemite nanoparticles. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 13, p. 5837-5841, 2016.

SANGAIYA, P.; JAYAPRAKASH, R. A review on iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 31, n. 11, p. 3397-3413, 2018.

SANTOS, A. S. **Produção de biossorvente a partir das sementes de cajá (*Spondias spp.*) e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.** Tese de Mestrado em Química - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2015.

SANTOS, A. S.; SANTOS, T. S.; LEMOS, V. A.; SOUZA, A. O. D. Yellow Mombin (*Spondias mombin* L.) Seeds from Agroindustrial Waste as a Novel Adsorbent for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 2, p. 437-446, 2021.

SANTOS, M. S.; RODRIGUES, I. A.; SOUZA, M. O.; SOUZA, A. O. Desempenho catalítico de materiais do tipo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /carvão ativado na degradação do azul de metileno por fotocatalise heterogênea. **20° Congresso Brasileiro de Catálise**. 2019.

SANTOS, M. V. R. **Estudo da decomposição térmica dos precursores e síntese de compósitos a partir da mistura: nitrato de ferro, (ou goethita), e caroço de manga**. Dissertação de Mestrado. Salvador-BA, Programa de Pós-Graduação Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia, 2016.

SANTOS, M. C. E.; MATOS, N.; LIMA, S. B.; SILVA, M. L. A. D. Catalisadores baseados em óxidos de ferro suportados em carvão ativado destinados à reação de fenton para degradação de poluentes orgânicos: uma revisão bibliográfica. **Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, v. 17, 2019.

SCAPIM, L. C. M.; BORGES, S. B.; DE PAULA, J. N.; FERREIRA, L. P. Síntese e caracterização de nanomagnetita pelo processo de coprecipitação. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1182-1191, 2017.

SHEIKHOESLAMI, Z.; KEBRIA, D. Y.; QADERI, F. Investigation of photocatalytic degradation of BTEX in produced water using  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticle. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, n. 3, p. 1617-1627, 2019.

SHRIVER, D. F.; Atkins, P.W. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 128-136, 2003.

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.

SILVEIRA-JUNIOR, E. G.; PEREZ, V. H.; JUSTO, O. R.; DAVID, G. F.; SIMIONATTO, E.; DE OLIVEIRA, L. C. S. Valorization of guava (*Psidium guajava* L.) seeds for levoglucosan production by fast pyrolysis. **Cellulose**, v. 28, n. 1, p. 71-79, 2021.

SILVINO, R.; SILVA, G.; DOS SANTOS, O. V. Qualidade nutricional e parâmetros morfológicos do fruto cajá (*Spondias Mombin* L.). **DESAFIOS-**

**Revista Interdisciplinar Da Universidade Federal Do Tocantins**, v. 4, n. 2, p. 03-11, 2017.

SINAR MASHURI, S. I.; IBRAHIM, M. L.; KASIM, M. F.; MASTULI, M. S.; RASHID, U.; ABDULLAH, A. H.; YUN HIN, T. Y. Photocatalysis for organic wastewater treatment: From the basis to current challenges for society. **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1260, 2020.

SINGH, P.; SHARMA, K.; HASIJA, V.; SHARMA, V.; SHARMA, S.; RAIZADA, P.; THAKUR, V. K. Systematic review on applicability of magnetic iron oxides integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Materials Today Chemistry**, v. 14, p. 100186, 2019.

SOUZA, M. O. G.; DOS SANTOS, M. V.; CASTRO, L. M. F.; DA SILVA, C. P. Produção e transformação in situ de hematita em magnetita a partir da decomposição térmica de nitrato de ferro ou goethita em mistura com biomassa. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, n. 3, p. 1731-1739, 2020.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**. v. 717, p. 137222, 2020.

TUUTIJÄRVI, T.; LU, J.; SILLANPÄÄ, M.; CHEN, G. As (V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1415-1420, 2009.

VÁGVÖLGYI, V.; GYÖRFI, K.; ZSIRKA, B.; HORVÁTH, E.; KRISTÓF, J. The role of thermal analysis in the development of high-iron-content kaolinite-based photocatalysts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, n. 1, p. 289-299, 2020.

VELARDI, L.; SCRIMIERY, L.; SERRA, A.; MANNO, D.; CALCAGNILE, L. The synergistic role of pH and calcination temperature in sol-gel titanium dioxide powders. **Applied Physics A**, v. 735, p. 5-7, 2019

VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

YEOW, P. K.; WONG, S. W.; HADIBARATA, T. Remoção do corante azo e antraquinona pela biomassa vegetal como adsorvente - uma revisão. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 11, p. 8218-8232, 2021.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, D.; WU, J.; ZHOU, B.; HONG, Y.; LI, S.; WEN, W. Efficient photocatalytic activity with carbon-doped SiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Nanoscale**, v. 5, n. 13, p. 6167-6172, 2013.

ZHANG, C.; LI, Y.; WANG, T.J.; JIANG, Y.; FOK, J. Synthesis and properties of a high-capacity iron oxide adsorbent for fluoride removal from drinking water. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 272-281, 2017.

ZHANG, F.; YIN, X.; ZHANG, W.; JI, Y. Optimizing decolorization of methyl blue solution by two magnetic hydroxyapatite nanorods. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 269-275, 2016.