

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA  
DOUTORADO EM QUÍMICA-ASSOCIAÇÃO AMPLA UEL/UEPG/UNICENTRO

ALINE RAFAELA DE ALMEIDA

MODIFICAÇÃO DE *SACCHARUM SSP. HYBRIDS* COM ÍONS FÉRRICOS E  
ÓXIDO DE NÍOBIO PARA PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE  
CORANTES REATIVOS

PONTA GROSSA  
2022

ALINE RAFAELA DE ALMEIDA

MODIFICAÇÃO DE *SACCHARUM SSP. HYBRIDS* COM ÍONS FÉRRICOS E  
ÓXIDO DE NÍOBIO PARA PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE  
CORANTES REATIVOS

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor  
em Química no Programa de Doutorado em Química-  
Associação Plena UEL/UEPG/UNICENTRO.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessôa  
Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara (*in memoriam*)  
Coorientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes  
Tiburtius

PONTA GROSSA  
2022

A447 Almeida, Aline Rafaela de  
Modificação de *Saccharum spp. hybrids* com íons férricos e óxido de nióbio para processos de degradação e adsorção de corantes reativos / Aline Rafaela de Almeida. Ponta Grossa, 2022.  
163 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessôa.

Coorientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius.

1. Resíduos agroindustriais. 2. Processos oxidativos avançados. 3.  
Adsorção. I. Pessôa, Christiana Andrade. II. Tiburtius, Elaine Regina Lopes. III.  
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

## TERMO DE APROVAÇÃO

ALINE RAFAELA DE ALMEIDA

MODIFICAÇÃO DE *SACCHARUM SSP. HYBRIDS* COM ÍONS FÉRRICOS E ÓXIDO DE NÍÓBIO PARA PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE CORANTES REATIVOS

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Doutorado em Química (Associação Plena UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela seguinte banca examinadora



Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessôa -UEPG/PR



Coorientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius-UEPG/PR

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro- UNICENTRO-Guarapurava/PR

Profa. Dra. Kely Viviane de Souza- UNICENTRO-Irati/PR

Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues-UTFPR-Pato Branco/PR

Ponta Grossa, 22 de abril de 2022

Ao Prof Toshio e Prof. Ivo.

## AGRADECIMENTOS

À vida concedida a este corpo e pelos seres celestiais que me acompanham, me protegendo, me guiando, me concebendo acreditar que o mundo pode se tornar um lugar melhor para se viver; e me ajudarem a estudar e contribuir para um pouquinho disso.

Aos meus pais: José Francisco de Almeida (*in memoriam*), que nos deixou no meu último ano da graduação; e não me viu formada, apesar das resistências respeitou minhas escolhas, sabendo que seria muito difícil o caminho para filha de um borracheiro; e Jocimeire Christoni de Almeida, que insistiu muito para que eu não fosse professora como ela, por medo das decepções colhidas no caminho, mas nunca deixou de me comprar livros e contribuir para minha formação.

Ao meu irmão José Francisco de Almeida Junior (Juninho) que nunca entendeu por que a irmã estudava e lia tanto, mas não deixou de me acompanhar, viajou até Cuba comigo, pagando passagem aérea em várias vezes no cartão para eu poder apresentar minha pesquisa em um evento internacional, no período que eu mais tive medo de continuar.

Aos meus familiares que nunca puderam pisar numa Universidade pública e mesmo assim se orgulham de me ver caminhando e resistindo.

À minha filha Ana Cecília de Almeida dos Santos Morais que ainda mamava no peito no início deste doutorado, ficou firme nas minhas ausências e saudades, e sempre me acolheu em seus braços com um lindo sorriso no rosto.

Ao meu companheiro, escolhido de jornada, Nilson dos Santos Morais que embarcou nesse projeto, mesmo sem entender muito sobre essa área, madrugou muitas segundas e quartas-feiras às 4h da manhã nas idas à rodoviária, correu comigo para entregas de amostras, com as noites mal dormidas, com as dores acumuladas no corpo, com idas ao hospital por insônia, dor lombar pelo tempo exaustivo sentada estudando e das horas de ônibus, pelas: gastrite, gripes, crise de pânico, desânimo; e choro ao longo desses quatro anos, e hoje já sabe inclusive sobre padrões de qualidade de água para consumo humano (Nilson é filósofo).

Ao Prof. Sérgio Toshio Fujiwara (*in memoriam*) que me conheceu pessoalmente no dia 10 de janeiro de 2017 às 14h, num dia muito ensolarado em Ponta Grossa, sentado em sua sala na frente do computador com ar condicionado ligado no máximo do frio para um dia de verão do sul do país, só queria mesmo me ver pessoalmente,

porque um semestre antes eu já tinha entrado em contato para pedir possibilidade de orientação no projeto do bagaço de cana, e ele me respondeu te espero no próximo semestre, tudo bem? Tudo bem, saí da sala com aceite do projeto, um grande sorriso nos lábios e um forte aperto de mão: *Te espero na primeira semana de aula*, mal sabia ele a felicidade que saí daquela sala, e o tanto que aprendi com essa confiança em mim depositada. Prof. Toshio sempre repetia nas idas constantes que eu fazia em sua sala com meu desespero dramático natural de rir e ele ria junto, quando me encontrava perdida: *Meu maior desejo como prof. é que meus alunos sejam profissionais de prêmio Nobel, porque aí sim eu saberei que fiz um bom trabalho, e torço para que vocês sejam essas pessoas*. Olha, prof. não sei se a gente consegue chegar tão longe assim, mas hoje o que importou para mim foi caminhar, e ter caminhado ao seu lado sem dúvidas me fez uma pessoa melhor, saudade de não ter podido ficar mais tempo aprendendo contigo.

Ao Prof. Ivo José Triches (*in memoriam*), diretor do Colégio Madalena Sofia, que no começo de 2017 quando lhe disse que começaria o doutorado em outra cidade e precisava que o colégio recebesse minha filha antes das 7h da manhã até 19h, prontamente se colocou à disposição e com sua forma de educar e acolher, nunca me senti insegura de manter minha filha por quase 12h longe, pois ela sempre foi muito feliz no colégio graças ao carinho e confiança do Prof., sempre me recebendo com mãos a postos para me abençoar, um sorriso, um abraço amigo; e como um pai respeitou minha decisão de continuar minha formação sem hesitar.

E coincidentemente ou não, Prof. Toshio e Prof. Ivo nos deixou em 2020, no meu último ano de doutorado e início da pandemia do coronavírus, sem dúvida foram professores, amigos, seres de proteção e acolhimento essenciais para realização deste projeto.

À Ana dos Santos Morais (sogra), Noemia dos Santos Morais, Helena dos Santos Morais e Marta dos Santos Morais (cunhadas) que cuidaram de minha filha e sempre prepararam algo quentinho para meu retorno de Ponta Grossa.

À Dorca dos Santos Morais e Reginaldo Vetillo (cunhados) que também precisaram entender um pouco do projeto e receber algumas compras de materiais ou produtos de laboratório de São Paulo à Curitiba.

À Ester dos Santos Morais (cunhada) que me ajudou com contato de cunhado para localizar um produto químico às vésperas de análise no meio de uma pandemia.

À grande família que fui apresentada pelo Prof. Toshio que com carinho enorme me acolheram desde meu primeiro dia:

Francielli Casanova Monteiro: minha primeira irmã que o Prof. Toshio apresentou, dizendo: Gruda na Fran que para qualquer coisa ela tem a solução e que poderia prontamente me ajudar. Desde então sempre a Fran, rindo desesperada até hoje por essa responsabilidade, foi e é para mim uma grande inspiração de persistência, coragem, força de vontade e resiliência (*you know that's my love, né*).

Ariane Caroline Ribicki: minha segunda irmã apresentada, mais conhecida como nossa chefe, pois sempre foi a mais responsável do laboratório.

Elenice Hass Caetano Lacerda: minha terceira irmã, companheira de risadas e nervoso, e também a mais resolvida, não levava desaforos para casa e resolvia o problema na hora como fosse, mesmo que a solução fosse bastante peculiar (*esfolar a cara do outro no asfalto*), mas nunca fez porque no fundo é toda amor.

Paloma de Jesus Cubas: caçula das irmãs, a mais dedicada; e também mais animada, a mais conversadeira; e com isso a que mais nos mantém atualizados das novidades.

Davi Simão Galvão: irmão para vida toda, sempre ouvidos, paciente e companheiro para todas as horas de laboratório, aulas, almoço, cafés, churras, um exemplo de como lidar com quadruplicatas e curvas de calibração.

Vitor Sena Koseira: irmão de grupo querido que me ensinou como manter a ordem e agilizar os experimentos no laboratório, muito dedicado e um ótimo professor.

Irmãos que chegaram depois: Aline Martins Duboc Natal e Ricardo Guz.

Aos que foram colegas e companheiros de grupo e laboratório e que me fizeram sentir em casa sempre: Renata Martins da Silva (foi adotada como irmã do GDMIT), Joslaine, Pedro, Adolar, Carlos, Cinthia Eloise Domingues, Karine Andréa da Costa, Bruna de Fátima P. Schmite

Aos membros de grupo: GDEM que nem imaginei que ficaríamos tão próximos por termos laboratórios longes, mas que sempre lembravam de nos chamar para almoço no RU, os cafés surpresas e festinhas e/ou comidinhas clandestinas nos laboratórios: Ivelise Dimbarre Lao Guimarães, Rafaela Daiane de Oliveira, Juliane Rutkeviski de Andrade, Flávia Marszaukowski, Cristiane Andréia Erdmann, Dhésmon Lima, Cleverson Siqueira Santos. Que sempre foram uns queridos com a gente, sempre me fizeram me sentir em casa mesmo sendo de grupo diferente do nosso, também me fizeram me sentir seus irmãos.



À Profa. Christiana Andrade Pessoa que como uma mãe acolheu todos do GDMIT, com sua doçura e carinho não hesitou em acreditar nos nossos trabalhos, organizada, planejou reuniões semanais em período tão difícil e nos acompanhou; e ensinou como sermos pesquisadores melhores na área de inorgânica sem deixar escapar nenhum detalhe.

À Prof. Elaine Regina Lopes Tiburtius que entre vários encontros nas viagens de idas e vindas de Ponta Grossa-Curitiba, sempre sendo a grande mãe do grupo GDMIT, acabou se tornou minha coorientadora; e me ensinou muito sobre POA e química analítica, sempre muito atenta, me corrigindo sempre e me ajudando a ser sempre melhor.

A toda equipe do Complexo de Laboratório Multiusuários (C-LABMU) que sempre me atendeu prontamente e com muito carinho todas as vezes que precisei, em especial às técnicas Vanessa, Rachel e Sandra, Silvio, Hudson, Cris, Ive, André e Virginia.

Ao técnico Wilson do Recursos Hídricos que prontamente sempre me atendia para coletas de águas ultrapura e/ou osmose.

Aos professores e técnicos do Departamento e do Programa que sempre me ensinaram e me acolheram tão bem: Profa. Karen, Profa. Bárbara, Profa. Vanessa, Prof. Jarem, Prof. Sérgio Lázaro, Prof. Adriano, Prof. Sandro, Profa. Leila que só fui conhecer no último ano, num momento tão difícil que não encontrava forças para continuar, mas me apresentou o teatro de divulgação científica e me ajudou a persistir mesmo que doesse e não me sentisse capaz; e todos(as) professores(as) que não tive oportunidade de conhecer de perto, mas que fazem o curso e programa de química ser tão valoroso.

Aos alunos de PIBIT e PIBIC com quem pude aprender um pouco mais sobre desenvolver projetos e ensinar: Jefferson Iaconski e Felipe Carneiro Mauda.

Aos amigos que ficaram de lado durante a pesquisa, ao pessoal do trabalho que sempre torceu por mim e me acolheram durante a realização deste estudo: Marcelo Kusma (chefe da COGERH/UTFPR-campus Curitiba), Anelise, Adriane, Bianca, Cinthia (equipe SEBEN-Reitoria/UTFPR, Unimed), Etienne, Priscila, Laís (equipe SIASS-IFPR), Stephanie, Tania, Adilce, Livia, Thiago, Jair, Margareth, Larissa, Carol e Marli (equipe linda COGERH/UTFPR-campus Curitiba).

Aos que acreditaram e confiaram, aos que seguem acreditando e confiando num mundo melhor; e por isso nos acolheu: eu e este projeto, pois nada seria possível sem a contribuição de todos: meu muito obrigada!

“Deus, por que a vida é tão amarga  
Na terra que é casa da cana de açúcar?”  
Emicida, 2020  
(Trecho da letra de música Principia)

## RESUMO

A presente tese aborda o aproveitamento de um resíduo agroindustrial para ser aplicado no tratamento de água, visto que o Brasil é um dos maiores responsáveis pela geração de produtos agroindustriais, tendo nesse setor um dos principais segmentos de sua economia. O bagaço de cana-de-açúcar é um dos resíduos mais produzidos no país, alcançando 83% da produção mundial dessa matéria-prima, o que o torna um grande gerador desse resíduo agroindustrial. No período de 2021/2020, o Brasil contribuiu para produção de 169 milhões de toneladas. Como essa biomassa já apresentou eficiência em relação ao seu potencial de adsorção *in natura*, ativado física ou quimicamente, possibilita também ser aplicada para outros métodos de remoção de contaminantes de água como processos oxidativos avançados (POA). Neste trabalho foi realizada modificação do bagaço de cana-de-açúcar de duas formas: íons de Fe (III) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e os materiais foram aplicados em processo foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea e adsorção na remoção de corante preto reativo 5 (PR5). Os materiais modificados foram caracterizados por meio de análise de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia raios X por energia dispersiva (EDS) acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), Potencial zeta ( $\zeta$ ), Análise de área superficial (BET) e Espectroscopia de reflectância difusa (DRS). As caracterizações possibilitaram observar que os metais foram imobilizados na superfície do bagaço de cana; e tiveram um papel fundamental na eficiência dos processos quando comparados ao bagaço de cana *in natura*. Além disso, foi avaliado o efeito da reutilização dos materiais em até quatro vezes. Os melhores resultados obtidos foram para o material com imersão de 12h na solução de íons de Fe(III) para processo foto-Fenton que expressaram uma diminuição de aproximadamente 100% da banda responsável pelo grupo cromóforo (598nm) e a banda característica do grupo aromático (310nm) apresentou uma redução de aproximadamente 90%, após 60 min, nos espectros. Por outro lado, o melhor rendimento para processo de Fotocatálise heterogênea utilizando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi o material sem tratamento alcalino e presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que apresentou uma diminuição de quase 65% no grupo cromóforo e de aproximadamente 40% no grupo aromático, enquanto para a adsorção expressou remoção sempre abaixo de 50% de remoção do grupo cromóforo e praticamente não houve alteração do grupo aromático. Os resultados demonstraram que bagaço de cana-de-açúcar com metais imobilizados pode ser aplicado tanto como material bioadsorvente como suporte para processos fotocatalíticos em tratamento de efluentes.

**Palavras-chave:** resíduos agroindustriais, processos oxidativos avançados, adsorção.

## ABSTRACT

This thesis is about the use of an agro-industrial residue to be applied in water treatment, Brazil is one of the main responsible for the generation of agro-industrial products, having this sector one of the main segments of its economy. Sugarcane bagasse is one of the most produced residues in the country, reaching 83% of the world's production of this raw material, which makes it a great generator of this agro-industrial residue. In the period 2021/2020, Brazil contributed to the production of 169 million tons. As this biomass has already shown efficiency in relation to its in nature adsorption potential, physically or chemically activated, it can also be applied to other methods of removing water contaminants such as advanced oxidative processes (AOP). In this work, sugarcane bagasse was modified in two ways: Fe(III) and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ions, and the materials were applied in a photo-Fenton process, heterogeneous photocatalysis, and adsorption to remove reactive black dye 5 (RB5). The modified materials were characterized by X-ray Diffraction (XRD) analysis, vibrational absorption spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FTIR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) coupled with scanning electron microscopy (SEM-FEG), Zeta potential ( $\zeta$ ), Surface area analysis (BET) and Diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The characterizations made it possible to observe that the metals were immobilized on the surface of the sugarcane bagasse; and played a fundamental role in the efficiency of the processes when compared to fresh sugarcane bagasse. In addition, the effect of reusing materials up to four times was evaluated. The best results were obtained for the material with a 12h immersion in the Fe(III) ion solution for the photo-Fenton process, which expressed a decrease of approximately 100% of the band responsible for the chromophore group (598nm) and the characteristic band of the aromatic group. (310nm) showed a reduction of approximately 90%, after 60 min, in the spectra. On the other hand, the best yield for the heterogeneous photocatalysis process using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was the material without alkaline treatment and presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, which showed a decrease of almost 65% in the chromophore group and approximately 40% in the aromatic group, while for the adsorption it expressed removal always below 50% removal of the chromophore group and practically no change in the aromatic group. The results showed that sugarcane bagasse with immobilized metals can be applied both bioadsorbent material as a support for photocatalytic processes in effluent treatment.

**Keywords:** agro-industrial residues, advanced oxidative processes, adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Percentual do resíduo sólido gerado pela população brasileira no ano de 2020. ....	25
Figura 2- Dados dos valores do PIB brasileiro ao longo dos anos no setor agropecuário. ....	26
Figura 3- Engenho de Açúcar de Frans Post de 1660, provavelmente da região de Pernambuco. ....	31
Figura 4- Estrutura química da celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c) .....	33
Figura 5- Fluxograma dos sistemas de Processos Oxidativos Avançados .....	34
Figura 6- Esquema ilustrativo da reação foto-Fenton.....	36
Figura 7- Estrutura cristalina de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , os átomos de Fe estão representados em dourado, enquanto os átomos de Cl estão representados de verde e de oxigênio em vermelho. ....	39
Figura 8- Esquema ilustrativo da reação foto-Fenton.....	41
Figura 9- Estrutura cristalina de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , os átomos de Nb estão representados em verde, enquanto os átomos de oxigênio em vermelho. ....	45
Figura 10- Imagem ilustrativa exemplificando sobre a diferença de fenômenos de transferência de massa entre Absorção e Adsorção.....	47
Figura 11- Alguns exemplos de corantes sintéticos e seu conjunto cromogênio .....	54
Figura 12- Estrutura química do corante preto reativo 5 .....	57
Figura 13- Percentual de pesquisas desenvolvidas nos últimos anos sobre o tema PR5 e processos .....	58
Figura 14- (a) Bagaço de cana <i>in natura</i> após lavagem e secagem, (b) Bagaço de cana triturado e (c) Bagaço (B) na granulometria de 100 Mesh .....	62
Figura 15- Filtro de pano para separação do material modificado atuando como um filtro prensa na escala industrial. ....	63
Figura 16- Bagaço de cana de açúcar modificado quimicamente (BNa).....	63
Figura 17- Material modificado sendo macerado para utilização nos experimentos e caracterizações. ....	64
Figura 18- Imagens das 7 lavagens realizadas nos materiais: (a) BT, (b) BS, (c) BD e (d) BV, respectivamente. ....	65
Figura 19- Materiais modificados com íons férricos da esquerda para direita: BV, BD, BS e BT.....	66

Figura 20- Pasta formada pelo Bagaço de cana-de-açúcar com (a) pentóxido de nióbio hidratado, e (b) após secagem na estufa. ....	67
Figura 21- Esquema do reator fotoquímico: 1- Entrada de água de refrigeração, 2- Saída da água, 3- Agitador Magnético, 4- Lâmpada LED afastada 2 cm do reator, 5- Ímã, 6- Recipiente de 250 mL de vidro borossilicato com sistema de refrigeração acoplado.....	70
Figura 22- Imagens do (a) reator fotoquímico de bancada e (b) reator em operação com solução PR5 iniciando processo de foto-Fenton. ....	71
Figura 23- (a) Soluções de corante dispostas dentro da câmara do reator fotoquímico para ensaio de adsorção no escuro e (b) câmara do reator fotoquímico também utilizada para realização da adsorção no escuro .....	72
Figura 24- Imagem de um dos ensaios de adsorção realizado no laboratório .....	73
Figura 25- Difratoograma obtido para bagaço de cana-de-açúcar (B) e após tratamento alcalino (BNa).....	77
Figura 26- Difratoogramas obtidos para materiais imobilizados com $Fe^{3+}$ nos diferentes intervalos de tempo para seguintes materiais: BT (3h), BS (6h), BD (12h), BV (24h), BQ (48h), BN (96h) e BNa.....	77
Figura 27- Espectro de infravermelho obtido para bagaço de cana-de-açúcar (B) e após tratamento alcalino (BNa). ....	78
Figura 28- Solução alcalina com bagaço de cana após 1h30min de aquecimento e agitação.....	80
Figura 29- Espectros de infravermelho obtidos para materiais imobilizados com $Fe^{3+}$ nos diferentes intervalos de tempo: BT (3h), BS (6h), BD (12h), BV (24h), BQ (48h), BN (96h) e BNa. ....	81
Figura 30- Imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida para bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B) com aumento de 1000x (a) e 5000x (b).....	82
Figura 31- Imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida para bagaço de cana-de-açúcar com tratamento alcalino (BNa) com aumento de 1000x (a) e 5000x (b).....	83
Figura 32- Elementos identificados por espectroscopia de energia dispersiva para bagaço de cana-de-açúcar (B)- Espectro 1 e com tratamento alcalino (BNa)- Espectro 2. ....	84
Figura 33- Imagens obtidas para BT 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.....	85

Figura 34- Imagens obtidas para BS 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.....	86
Figura 35- Imagens obtidas para BD 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.....	87
Figura 36- Imagens obtidas para BV 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.....	88
Figura 37- Imagens obtidas para BQ 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.....	89
Figura 38- Imagens obtidas para BT 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.....	90
Figura 39- Imagens da análise quantitativa obtida pelo mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe, sendo os Espectros 1, 2, 3, 4, 5 e 6, dos respectivos materiais: BT, BS, BD, BV, BD e BQ. ....	91
Figura 40- Representação da medida do $\zeta$ : DCE de uma partícula carregada negativamente, é formada pela camada Stern composta por íons opostos carga da partícula (íons positivos, neste caso) e a camada difusa se desenvolve que consiste de cargas negativas e positivas. Durante a eletroforese, a partícula com DCE adsorvida move-se em direção aos eletrodos (eletrodo positivo, neste caso) com o plano deslizante tornando-se a interface entre as partículas móveis e o dispersante. O $\zeta$ medido é o potencial eletrocinético neste plano deslizante. ....	94
Figura 41- Potencial zeta do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B), após tratamento alcalino (BNa) e imerso em tempos diferentes na solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : BT (3h), BS (6h), BD (12h), BV (24h), BQ (48h) e BN (96h).....	95
Figura 42- (a) Estudo preliminar mostrando a cinética e eficiência da degradação do corante PR5 utilizando as amostras de bagaço de cana <i>in natura</i> (B), bagaço imerso por 48h (BQ) na solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e imerso por 96h (BN) conforme estudo de Glugoski et al. (2017), (b) adsorção no escuro durante 24h, (c) e (d) monitoramento espectroscópico da degradação do corante PR5 utilizando BQ e BN, respectivamente. Condições: $[\text{PR5}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6,0; B = 0,2 g, BQ = 0,2 g, BN = 0,2 g; $[\text{H}_2\text{O}_2]=10\mu\text{L}$ (35% v/v), 30 minutos sob irradiação UV/Vis. ....	100
Figura 43- Monitoramento espectroscópico da degradação do corante PR5 utilizando amostras, de bagaço imerso na solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por: (a) 3h-BT, (b) 6h-BS, (c) 12h -BD e (d) 24h-BV, respectivamente, nas condições: $[\text{PR5}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6,0; amostras = 0,2 g, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10\mu\text{L}$ (35% v/v), 60 minutos sob irradiação UV/Vis)	



(e). Comparação dos processos de adsorção no escuro (24h), fotólise (UV/Vis) e foto-Fenton na remoção do corante PR5 utilizando os materiais indicados. ....	101
Figura 44- Dados dos resultados da análise de peróxido residual do BD utilizado no processo foto-Fenton realizado em triplicata. ....	105
Figura 45- Dados dos resultados da análise de fenóis totais do BD utilizado no processo foto-Fenton realizado em triplicata. ....	106
Figura 46- Dados dos resultados da análise de aminas aromáticas do BD utilizado no processo foto-Fenton realizado em triplicata. ....	107
Figura 47- Dados dos resultados da análise de íons Fe (III) do BD utilizado no processo foto-Fenton realizado em triplicata. ....	109
Figura 48- Estudo da reutilização da pastilha (a) e do material granulado (b), Imagens do efluente final após 3 primeiros ciclos das pastilhas (c) e (d) início e final do ciclo das pastilhas. ....	110
Figura 49- Estudo da reutilização da pastilha e granulado de BD: 4 ciclos e 3 ciclos, respectivamente. ....	111
Figura 50- Dados do percentual de remoção do corante PR5 durante os ensaios de adsorção realizados em triplicata com concentração de $[30\text{mg L}^{-1}]$ , $m=0,16\text{g}$ , pH inicial 5,8, $T=25^{\circ}\text{C}$ , 135 rpm ....	112
Figura 51- Monitoramento espectroscópico da adsorção do corante PR5 para os materiais B, BQ e BN após 300 min de ensaio de adsorção. ....	113
Figura 52- Isotherma de adsorção do corante PR5 para material BD. ....	114
Figura 53- Difrátogramas obtidos para os materiais: bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B), bagaço de cana com tratamento alcalino (BNa), bagaço de cana com tratamento alcalino e $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BNaNb), bagaço de cana com $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BNb) e pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ....	116
Figura 54- Espectros de infravermelho obtidos para os materiais: bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B), bagaço de cana com tratamento alcalino (BNa), bagaço de cana com tratamento alcalino e $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BNaNb), bagaço de cana com $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BNb) e pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). ....	118
Figura 55- Imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida para bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B) para os materiais: bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B), bagaço de cana com tratamento alcalino (BNa), bagaço de cana com tratamento alcalino e $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BNaNb), bagaço de cana com $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BNb) e pentóxido de nióbio	

(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) com aumento de 1000x (a), 5000x (b) , 10000x (c) e mapeamento espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Nb (d).....	120
Figura 56- Imagens da análise quantitativa obtida pelo mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Nb para os materiais BNaNb e BNb.....	122
Figura 57- Potencial zeta do bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B), após tratamento alcalino (BNa), bagaço de cana com tratamento alcalino e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (BNaNb) e bagaço de cana com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (BNb). ....	123
Figura 58- Espectro de reflectância difusa do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e valor de band gap.....	126
Figura 59- Espectro de reflectância difusa do BNaNb e valor de band gap. ....	127
Figura 60- Espectro de reflectância difusa do BNb e valor de band gap.....	127
Figura 61-(a) Estudo mostrando a cinética e eficiência da degradação do corante PR5 utilizando as amostras de bagaço de cana <i>in natura</i> (B), bagaço com tratamento alcalino e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (BNaNb) e bagaço com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com e sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b) adsorção no escuro durante 24h, (c) e (d) monitoramento espectroscópico da degradação do corante PR5 utilizando BNaNb com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e sem, respectivamente; e (e) e (f) utilizando BNb. Condições: [PR5] = 30 mg L <sup>-1</sup> ; pH 6,0; B = 0,2 g, BNaNb = 0,2 g, BNb = 0,2 g; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=65 µL (35% v/v), 30 minutos sob irradiação UV/Vis. ....	129
Figura 62- Estudo de degradação de água com bagaço de cana-de-açúcar sem a presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	132
Figura 63- Dados dos resultados da análise de amins, fenóis totais e peróxido de hidrogênio residual utilizando no processo Fotocatálise: (a) BNaNb e (b) BNb. ....	134
Figura 64- Materiais desenvolvidos neste trabalho para conformação do material BD de massa 0,2g.....	135
Figura 65- Dados do percentual de remoção do corante PR5 durante os ensaios de adsorção realizados em triplicata com concentração de V= 167 mL [30mg.L <sup>-1</sup> ], m=0,16g, pH inicial 5,8, T=25°C, 135 rpm.....	136
Figura 66- Isotermas dos processos de adsorção do corante PR5 para material BNaNb (a) e BNb (b).....	137

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Alguns estudos de suportes utilizados para aplicação em foto-Fenton....	37
Quadro 2- Alguns estudos com ou sem suportes utilizados para aplicação em Fotocatálise .....	43
Quadro 3- Alguns estudos de resíduos agroindustriais utilizados para aplicação em Adsorção .....	49
Quadro 4- Informações sobre PR5.....	56
Quadro 5- Alguns estudos de tratamento de corante PR5 e seus parâmetros .....	57
Quadro 6- Parâmetros utilizados nos estudos de foto-Fenton para degradação de corante têxtil .....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dados quantitativos de produção agroindustrial e seus respectivos resíduos no ano de 2021 .....	27
Tabela 2- Dados quantitativos de periódicos disponíveis no Periódico CAPES de acordo com tema deste trabalho .....	28
Tabela 3- Algumas propriedades características do metal de transição Fe. ....	38
Tabela 4- Algumas propriedades características do metal de transição Nb.....	44
Tabela 5- Quantitativo de pesquisas com PR5 e os processos apresentados neste trabalho .....	58
Tabela 6- Modos de vibração obtidos para bagaço de cana <i>in natura</i> na literatura ..	79
Tabela 7- Percentual dos elementos identificados por EDS para bagaço de cana-de-açúcar (B) e com tratamento alcalino (BNa).....	84
Tabela 8- Percentual dos elementos identificados por EDS para bagaço de cana-de-açúcar (B) e com tratamento alcalino (BNa).....	92
Tabela 9- Propriedades texturais das amostras de bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B), após tratamento alcalino (BNa) e imerso em tempos diferentes na solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : BT (3h), BS (6h), BD (12h), BV (24h), BQ (48h) e BN (96h). obtidas por meio da análise de fisiossorção de $\text{N}_2$ . ....	97
Tabela 10- Taxas de degradação obtida pelos materiais: B, BT, BS, BS, BD, BV, BQ e BN nos tempos de 5 a 25 minutos. ....	102
Tabela 11- Concentrações de íons de Fe (III) lixiviados no final das degradações dos materiais: B: bagaço <i>in natura</i> , BT: imerso 3h na solução $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , BS: 6h, BD: 12h, BV: 24, BQ: 48h, BN: 96h, durante 25 min de processo. ....	108
Tabela 12- Propriedades texturais das amostras de bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> (B), após tratamento alcalino (BNa) e bagaço de cana com $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . ....	124
Tabela 13- Dados do planejamento experimental preliminar para material BNB.....	128

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABRELPE: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

CEPEA: Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

CNA: Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

FAO: Food and Agriculture Organization, Organização para Alimentação e Agricultura das Nações Unidas.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

GEE: Gases de Efeito Estufa

PIB: Produto Interno Bruto, somatório de todos os bens e serviços finais produzidos por um país no período de um ano.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	23
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	25
2.1 RESÍDUO AGROINDUSTRIAL .....	25
2.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar .....	28
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	34
2.2.1 Processo foto-Fenton .....	35
2.2.1.1 Ferro.....	38
2.2.2 Processo Fotocatálise .....	40
2.2.2.1 Níóbio .....	44
2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	47
2.4 CATALISADORES HÍBRIDOS.....	51
2.5 CORANTES TÊXTEIS.....	53
2.5.1 Corante PR5.....	56
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	60
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	60
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	60
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	61
4.1 MATERIAIS.....	61
4.2 PREPARO DOS MATERIAIS.....	62
4.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i> .....	62
4.2.2 Tratamento alcalino do bagaço de cana.....	62
4.2.3 Impregnação com íons Fe <sup>+3</sup> .....	64
4.2.3.1 Procedimento preliminar.....	64
4.2.3.2 Otimização do procedimento .....	65
4.2.4 Formação do bagaço como suporte de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	67
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	68
4.3.1 Difração de raios X (DRX) .....	68
4.3.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	68
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão por efeito de campo (MEV-FEG).....	68
4.3.4 Análise de Potencial zeta ( $\zeta$ ) .....	68

4.3.5 Área superficial interna (BET) .....	69
4.3.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) .....	69
4.4 PROCESSO FOTO-FENTON .....	70
4.4.1 Reator Fotoquímico .....	70
4.5 PROCESSO FOTOCATÁLISE .....	72
4.5.1 Ensaio de adsorção no escuro .....	72
4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	73
4.7 AVALIAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO GERADOS .....	74
4.7.1 Peróxido de Hidrogênio Residual .....	74
4.7.2. Determinação de Fenóis totais.....	74
4.7.3 Determinação de Aminas Aromáticas .....	74
4.7.4 Determinação da lixiviação de íons férricos .....	74
4.7.4.1 Espectrometria de absorção atômica (EAA).....	75
4.8 MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO .....	75
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>76</b>
5.1 Avaliação da imobilização de íons férricos (Fe <sup>3+</sup> ) no bagaço de cana .....	76
5.1.1 Caracterização .....	76
5.1.1.1 DRX.....	76
5.1.1.2 FTIR .....	78
5.1.1.3 MEV-FEG .....	82
5.1.1.3.1 <i>Bagaço de cana-de-açúcar e com tratamento alcalino.....</i>	<i>82</i>
5.1.1.3.2 <i>Bagaço de cana-de-açúcar modificado com íons férricos.....</i>	<i>84</i>
5.1.1.4 Potencial zeta (ζ).....	93
5.1.1.5 Análise superficial interna (BET) .....	97
5.1.2 Processo foto-Fenton .....	99
5.1.2.1 Estudo da degradação .....	99
5.1.3 Avaliação dos subprodutos gerados no processo foto-Fenton.....	105
5.1.3.1 Peróxido de Hidrogênio Residual .....	105
5.1.3.2 Determinação de Fenóis totais.....	106
5.1.3.3 Determinação de Aminas Aromáticas .....	107
5.1.3.4 Determinação da lixiviação de íons férricos .....	108
5.1.4 Reutilização do material em forma de pastilha.....	110
5.1.5 Ensaio de Adsorção .....	112
5.2 Avaliação do bagaço de cana-de-açúcar como suporte para Nióbio .....	116

5.2.1 Caracterização .....	116
5.2.1.1 DRX.....	116
5.2.1.2 FTIR .....	118
5.2.1.3 MEV-FEG .....	120
5.2.1.4 Potencial zeta ( $\zeta$ ).....	123
5.2.1.5 Análise superficial interna (BET) .....	124
5.2.1.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) .....	126
5.2.2 Fotocatálise .....	128
5.2.3 Avaliação dos subprodutos de degradação gerados na Fotocatálise .....	134
5.2.4 Reutilização do material em forma de pastilha.....	135
5.2.5 Ensaio de Adsorção .....	136
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>138</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>140</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>141</b>
<b>APÊNDICE A- DIVULGAÇÃO DA PESQUISA EM EVENTOS.....</b>	<b>162</b>
<b>APÊNDICE B- TRABALHOS PUBLICADOS .....</b>	<b>163</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais países responsáveis pela geração de produtos agroindustriais mundial, tendo nesse setor um dos principais segmentos de sua economia, muito importante tanto para o abastecimento interno como para exportação (SPADOTTO e RIBEIRO, 2006 e IPEA, 2012).

O crescimento e desenvolvimento da produção agrícola brasileira gerou um aumento da produção de resíduos agroindustriais que nem sempre tem sido bem aproveitados; e que de acordo com a Lei nº 12.305/10 da Política Nacional de Resíduos Sólidos, deveriam ter estímulo para formulação e reformulação de políticas públicas e programas de desenvolvimento brasileiro, como por exemplo reaproveitamento do resíduo não aproveitado ou apenas subaproveitado como é o caso do bagaço de cana-de-açúcar que é um dos resíduos agroindustriais mais produzidos no país (IPEA, 2012).

A produção nacional de cana-de-açúcar da safra 2020/2021 gerou 166,95 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar, considerando que em 1 tonelada de cana-de-açúcar estima-se cerca de 240-280 Kg de bagaço produzido, e na maioria das vezes, a exploração desse resíduo é para a produção de bioeletricidade- vapor e eletricidade- através da queima, alimentação de bovinos após hidrólise por processo de explosão à vapor; e produção de etanol de segunda geração através de hidrólise ácida ou enzimática (UNICA, 2011; CONAB, 2020 e SANTOS, BORÉM e CALDAS, 2011).

A estrutura química do bagaço de cana-de-açúcar possui muitas hidroxilas e/ou grupos fenólicos que correspondem a uma característica hidrofílica e aos grupos mais reativos; que permitem a modificação química do bagaço para formação de novos compostos com propriedades alteradas (NAVARRO, 1996; YAMAURA, 2015). Existem diversas formas de modificação do bagaço de cana-de-açúcar para aumento da eficiência na remoção de contaminantes como ativação por vapor, tratamento térmico, físico, químico e métodos de impregnação (SANTOS et al., 2012; AHMED et al., 2016; ANASTOPOULOS et al.; 2017).

O método de remoção de contaminantes da água que vem agregando bastante interesse dos pesquisadores são os processos oxidativos avançados (POA), que se caracterizam pela degradação de espécies orgânicas através do radical hidroxila ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) transformando parcial ou totalmente os contaminantes em espécies mais

simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas (ARAUJO et al.; 2016).

O processo foto-Fenton é um dos POA que pode utilizar uma ampla faixa de comprimento de onda, tendo como possibilidade de utilização de luz solar, inclusive, reduzindo os custos econômicos do processo (PAULINO et al.; 2015; LI et al., 2015; ARAUJO et al.; 2016; GLUGOSKI et al., 2017 e XU et al., 2017), mas apresenta limitações na faixa de pH devido a precipitação de íons de ferro acima de pH 3, e em pH abaixo de 2,5. Assim, como alternativa têm-se desenvolvido estudos de processos foto-Fenton heterogêneo por meio da imobilização de espécies com íons férricos em uma matriz orgânica ou inorgânica e possibilitando a reutilização do material imobilizado com o metal (NOGUEIRA et al.; 2007).

Outro POA que tem sido bastante utilizado é a Fotocatálise heterogênea, partindo-se do mesmo princípio de material imobilizado que atua como semicondutor, geralmente o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) sob irradiação UV ou luz visível (ARAUJO et al.; 2016), permitindo a reutilização do material agente no sistema.

Os processos de foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea e a adsorção, esse último já vem sendo bastante estudado com bagaço de cana-de-açúcar, têm se mostrado métodos eficientes para remoção de corantes reativos, principalmente por apresentarem alta seletividade, baixo consumo de energia, ser de fácil aplicação e poder utilizar resíduos agroindustriais para produção de catalisadores heterogêneos. Também são conhecidos como biomateriais, tornando-os técnica e economicamente viáveis de serem aplicados (RAFATULLAH et al., 2010; BACCAR et al., 2012 e NEBOUT et al., 2016).

Diante da possibilidade reaproveitar um dos maiores resíduos da indústria agroindustrial nacional, a proposta deste projeto visa avaliar a aplicabilidade do bagaço de cana-de-açúcar modificado em processos de fotodegradação e adsorção para remoção de contaminantes da água.

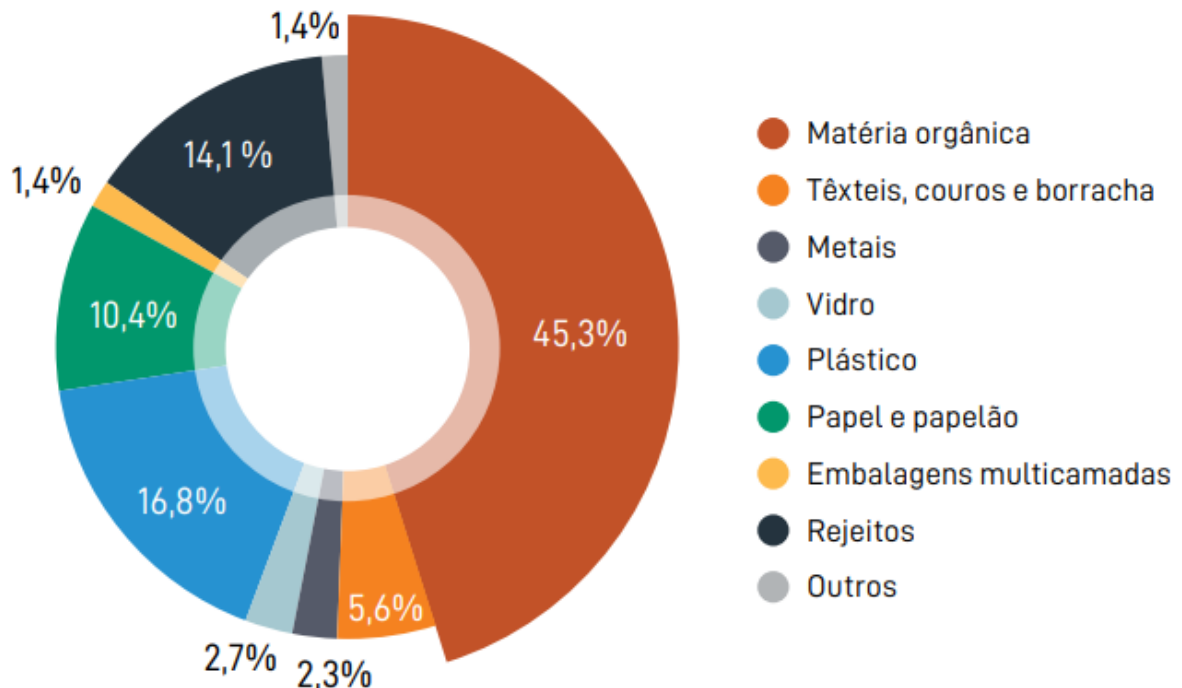
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo (FAO, 2019), o que o torna um grande gerador desse resíduo, comparada a quantidade de resíduo produzido pela população brasileira.

De acordo com estimativas do IBGE (2021) e o panorama da ABRELPE (2021), a população do Brasil era 212 milhões de habitantes no ano de 2021 que teve uma produção média de 170 kg de matéria orgânica descartada por pessoa, totalizando 36 milhões de toneladas produzidas, o que representou 45% do total de resíduos gerados no país. Na Figura 1 é apresentado o gráfico do percentual de resíduos produzidos no Brasil.

Figura 1- Percentual do resíduo sólido gerado pela população brasileira no ano de 2020.

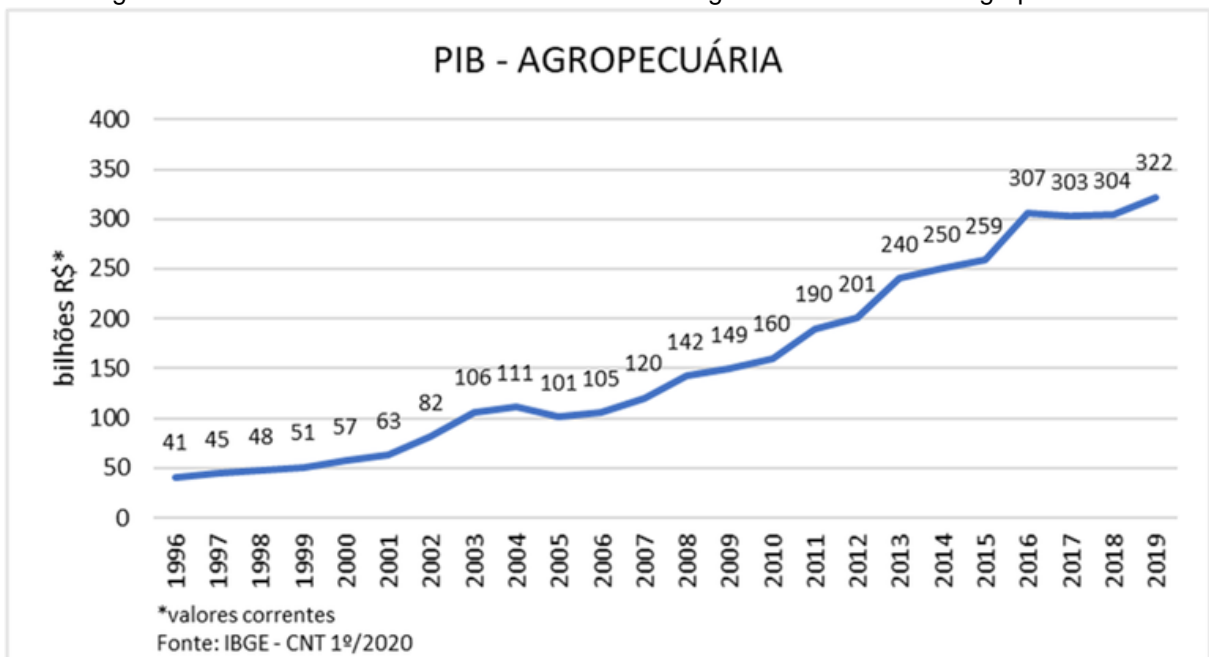


Fonte: Abrelpe (2021)

Enquanto no mesmo ano, apesar do decreto de estado de calamidade publicado no país, devido a pandemia de coronavírus em março de 2020 (BRASIL, 2020), o PIB do setor agrícola brasileiro teve crescimento de 2,5% (IBGE, 2020) e de 24,31%, (CEPEA/CNA, 2020), foi o único setor da economia com crescimento durante

a pandemia no país. Houve no período, aumento de produtividade das lavouras de soja (7,1%) e café (24,4%), gerando uma produção de 257,8 milhões de toneladas de grãos, sendo o segundo maior exportador atrás apenas dos EUA (SALATI, 2021 e G1, 2021). Ou seja, a produção de produtos agrícolas teve crescimento, quando o PIB nacional e mundial reduziu, o PIB nesse setor chegou a quase R\$ 2 trilhões (CEPEA, 2021), e conforme o gráfico da Figura 2, possui perspectiva para manter o crescimento nessa área.

Figura 2- Dados dos valores do PIB brasileiro ao longo dos anos no setor agropecuário.



Fonte: IBGE (2020).

Os principais produtos agroindustriais produzidos no Brasil no ano de 2021 são apresentados na Tabela 1. Como não houve produção de material atualizado sobre percentual de resíduo agroindustrial no país nos últimos anos, foi realizada uma estimativa de acordo com último relatório publicado (IPEA, 2012), tendo como assim uma estimativa atualizada do quantitativo de resíduos dos principais produtos agroindustriais brasileiros.

Tabela 1- Dados quantitativos de produção agroindustrial e seus respectivos resíduos no ano de 2021

Posição da produção	Matéria-prima	Média da produção (10 <sup>6</sup> ton)	Fração de resíduo (%)	Total de Resíduo (10 <sup>6</sup> ton)	Percentual de resíduo (%)
1	Cana-de-açúcar	678,09	0,3	203,43	53,52
2	Soja (em grão)	120,02	0,73	87,61	23,05
3	Milho (em grão) - Total	98,59	0,58	57,18	15,04
4	Mandioca*	19,09	0,5	9,54	2,51
5	Laranja	18,02	0,5	9,01	2,37
6	Arroz (em casca)	10,69	0,2	2,14	0,56
7	Algodão herbáceo*	6,92	0,2	1,38	0,36
8	Banana	6,86	0,5	3,43	0,90
9	Trigo (em grão)	6,08	0,6	3,65	0,096
10	Tomate*	3,93	0,2	0,79	0,21
11	Café (em grão) - Total	3,42	0,5	1,71	0,45
13	Feijão (em grão) - Total	3,00	0,53	1,59	0,42
15	Uva	1,46	0,4	0,58	0,15
21	Cacau (em amêndoa)	0,27	0,38	0,10	0,03
22	Castanha-de-caju	0,14	0,73	0,10	0,03
	Total	976,58		382,25	100,00

Fonte: Adaptado pela Autora (2022) com dados obtidos nos relatórios do CONAB (2021) e IPEA (2012).

\*: dados da fração de resíduo estimada, por não ter dados encontrados na literatura.

Considerando apenas os resíduos de maior potencial quantitativo, a média de resíduos agroindustriais no país durante o ano de 2021 foi de 382,25 milhões de toneladas, quase 11 vezes maior do que a quantidade de matéria orgânica descartada por toda população brasileira no mesmo período (36 milhões de toneladas).

Todo esse resíduo de material orgânico gerado, é considerado fonte de emissões de GEE (ABRELPE, 2020), uma preocupação para setor de resíduos urbanos, e que sem dúvidas precisaria ser atenção para resíduos agroindustriais gerados, visto que o Brasil é um país essencialmente agrícola, cuja receita econômica nesse setor viabiliza quase 30% por ano (CEPEA, 2021), demonstrando a necessidade de implementar a sustentabilidade no ciclo agroindustrial do país.

Apesar do Brasil ser um grande produtor de resíduo agroindustrial, o número de pesquisas desenvolvidas nessa área é menor comparado a outros temas. No recurso de busca de periódicos da CAPES, a procura de palavras chaves relacionadas a resíduos agroindustriais apresenta um número de artigos publicados inferior comparado aos temas relacionados a este trabalho, conforme dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Dados quantitativos de periódicos disponíveis no Periódico CAPES de acordo com tema deste trabalho

	2021	2 anos	5 anos	10 anos	<2010	TOTAL
“agroindustrial waste”	79	174	129	107	61	550
“sugarcane bagasse”	1.485	2.780	2.949	3.005	1.864	12.083
“photo-Fenton”	721	1.475	1.392	1.766	1.318	6.672
“photocatalysis”	10.011	19.083	21.273	21.166	13.058	84.591
“adsorption”	51.937	110.416	142.364	190.440	353.699	848.856

Fonte: Autora (2022), busca periódico CAPES

Os resíduos agroindustriais já vêm sendo investigados em diversas pesquisas, que os utilizam de forma natural ou após alguma modificação física ou química, como adsorvente de baixo custo. Eles são constituídos de uma fonte rica em ligações de carbono que é fundamental para produção de carvão ativado. Com seu baixo teor de cinzas e dureza razoável, formam materiais com características adsorventes econômicos e ecológicos- devido sua disponibilidade em abundância, natureza renovável e baixo custo (BHATNAGARA e SILLANPÄÄ, 2010; IPEA, 2012).

A possibilidade de ressignificar os resíduos agroindustriais, que normalmente são utilizados para a alimentação de gado e caldeiras (IPEA, 2012) como potenciais materiais adsorventes para tratamento de efluentes, é integrar a química verde. Esta faz uso de tecnologia química para formar produtos e processos na promoção da inovação tecnológica para alcançar uma minimização de impactos negativos e a otimização da eficiência de um processo (GHERNAOU, GHERNAOU e NACEUR, 2011 e MELCHERT, REIS e ROCHA, 2012) ao estímulo social e econômico, visto que esses resíduos também possuem grandes oportunidades de investigação também como suporte para catalisador por serem ricos em carbono e silício (KOE et al., 2020), que serão investigadas neste trabalho.

### 2.1.1 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana é um resíduo da cana-de-açúcar após moagem para extração do caldo, e constitui cerca de 22 a 28% de constituição da cana (MITRANI et al., 1999).

A cana-de-açúcar foi uma das primeiras plantações inseridas no território brasileiro na época da ocupação pelos portugueses, como forma de evitar que outros países a colonizassem. A espécie *Saccharum officinarum*, foi trazida para o Brasil no

século XVI, originária da ilha da Papua, da Nova Guiné, no Oceano Índico, onde era utilizada como planta ornamental nos jardins de moradias. Essa espécie se espalhou pelo sudeste asiático até atingir o Vale de Indo na Índia. Sua característica doce para fabricar licores alcóolicos datam mais de 5 mil anos, é também a espécie considerada a mais nobre, pois possui maior quantidade de sacarose no caldo (MIRANDA, 2008; OECD, 2016; CHEAVEGATTI-GIANOTTO et al., 2010).

Os árabes foram os primeiros a aperfeiçoar o cultivo da cana-de-açúcar em escala, no século X. Houveram também tentativas de introdução desse na Europa: Grécia, Itália e algumas regiões da França, mas os fatores climáticos impossibilitaram seu desenvolvimento. Os orientais foram os maiores produtores de açúcar no mundo ocidental até introdução da cana-de-açúcar na Ilha da Madeira, domínio de Portugal, que foi de onde se obteve as mudas de cana que se expandiram para Novo Mundo através das grandes navegações no século XV. Durante centenas de anos a cana-de-açúcar foi considerada uma especiaria extremamente rara e valiosa, comercializada no século XIV por quantias hoje que seriam equivalente a R\$200,00 por quilograma (MIRANDA, 2008).

A tradição canavieira no Brasil está, de acordo com historiadores, integrada à formação da estrutura cultural, social e econômica do país que persiste até os dias atuais:

A cana-de-açúcar começou a ser cultivada igualmente em São Vicente e em Pernambuco, estendendo-se depois à Bahia e ao Maranhão a sua cultura, que onde logrou êxito-mediocre como em São Vicente ou máximo como em Pernambuco, no Recôncavo e no Maranhão-trouxe em consequência uma sociedade e um gênero de vida de tendências mais ou menos aristocráticas e escravocratas. Por conseguinte, de interesses econômicos semelhantes. O antagonismo econômico se esboçaria mais tarde entre os homens de maior capital, que podiam suportar os custos da agricultura da cana e da indústria do açúcar, e os menos favorecidos de recursos, obrigados a se espalharem pelos sertões em busca de escravos-espécie de capital vivo- ou ficarem por lá, como criadores de gado. Antagonismo que à terra vasta pôde tolerar sem queda do equilíbrio econômico. Dele resultaria, entretanto o Brasil antiescravocrata ou indiferente aos interesses da escravidão representado pelo Ceará em particular, e de modo geral pelo sertanejo ou vaqueiro. (FREYRE, 2003, p. 93)

Traz também uma explicação dessa tradição na forma de se desenvolver o país que dificilmente estimula uma autonomia e soberania tecnológica:

A verdade é que a grande lavoura, conforme se praticou e ainda se pratica no Brasil, participa, por sua natureza perdulária, quase tanto da mineração quanto da agricultura. Sem braço escravo e terra farta, terra para gastar e arruinar, não para proteger ciosamente, ela seria irrealizável.

O português vinha buscar era, sem dúvida, a riqueza, mas a riqueza que custa ousadia, não riqueza que custa trabalho. A mesma, em suma, que se tinha acostumado a alcançar na Índia com as especiarias e os metais preciosos. Os lucros que proporcionou de início, o esforço de plantar a cana e fabricar o açúcar para mercados europeus, compensavam abundantemente esse esforço-efetuado, de resto com as mãos e os pés dos negros-, mas era preciso que fosse muito simplificado, restringindo-se ao estrito necessário às diferentes operações.

Não foi, por conseguinte, uma civilização tipicamente agrícola o que instauraram os portugueses no Brasil com a lavoura açucareira. (HOLANDA, 1995, p. 49)

Assim como também descreve essa mesma característica e garante a predominância dessa manutenção no Brasil como fornecedor dessa matéria-prima:

Se vamos à essência da nossa formação veremos que na realidade nos constituímos para fornecer açúcar, tabaco, alguns outros gêneros; mais tarde ouro e diamante; depois, algodão, e em seguida café para o comércio europeu. Nada mais que isto. É com tal objetivo, objetivo exterior, voltado para fora do país e sem atenção e considerações que não fossem o interesse daquele comércio que se organizarão a sociedade e a economia brasileiras. Tudo se disporá naquele sentido: a estrutura bem como as atividades do país. Virá o branco europeu especular, realizar um negócio, inverterá seus cabedais e recrutará a mão de obra que precisa: indígenas ou negros importados. Com tais elementos, articulados numa organização puramente produtora, industrial, se constituirá a colônia brasileira. Este início, cujo caráter se manterá dominante através dos três séculos que vão até o momento em que ora abordamos a história brasileira, se gravará profunda e totalmente nas feições e na vida do país. Haverá resultantes secundárias que tendem para algo de mais elevados, mas elas ainda mal se fazem notar. O “sentido” da evolução brasileira que é o que estamos aqui indagando, ainda se afirma por aquele caráter inicial da colonização. (PRADO JUNIOR, 1961, p. 25-26).

Na Figura 3 é mostrada uma fotografia de um dos quadros mais antigos feitos dessa tradição canavieira no Brasil



Figura 3- Engenho de Açúcar de Frans Post de 1660, provavelmente da região de Pernambuco.



Fonte: ENGENHO de Açúcar. In: ENCICLOPÉDIA Itaú Cultural de Arte e Cultura Brasileira. São Paulo Cultural, 2022. Disponível em: <http://enciclopedia.itaucultural.org.br/obra14453/engenho-de-acucar>. Acesso em: 14 de julho de 2022. Verbetes da Enciclopédia. ISBN: 978-85-7979-060-7.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido da Índia, China, Tailândia, Paquistão e México, respectivamente; o somatório da produção desses cinco países não consegue ultrapassar a brasileira, que alcança sozinho 83% da produção mundial dessa matéria-prima, tornando o país um grande gerador desse resíduo agroindustrial (OECD, 2016; CONAB, 2021).

No período de 2020/2021, o Brasil deve contribuir para produção de 665,1 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, o que equivale a uma produção média de 199,53 milhões de toneladas de bagaço de cana no ano (CONAB, 2021).

Atualmente, o cultivo da cana-de-açúcar acontece através de culturas híbridas de espécies, visto que apesar da espécie *Saccharum officinarum* acumular maior quantidade de sacarose, é mais suscetível a doenças, e a escolha da variedade certa é considerada fundamental para obtenção de matéria-prima adequada ao longo da safra, por isso, no Brasil, existem centros de melhoramento genético da cana-de-açúcar (BARBOSA, 2013).

Normalmente, nas plantações se deseja a espécie de cana com maior eficiência de aproveitamento de açúcar aliada ao melhor controle de praga, adaptação no solo e climática. Assim, as espécies cultivadas no país são específicas para adaptação em cada região; e por isso neste trabalho a espécie em estudo será apresentada com nome genérico *Saccharum spp. hybrids*.

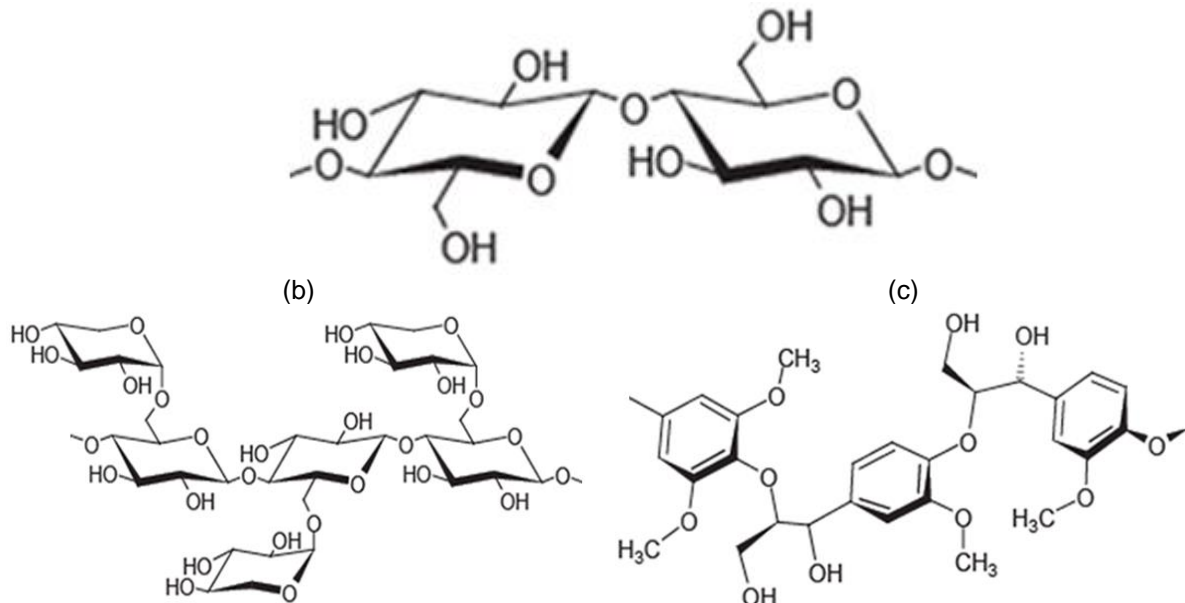
No final do século passado, o setor sucroalcooleiro no Brasil foi ganhando maior ênfase diante de indícios da limitação das fontes energéticas não renováveis e do crescente debate sobre o aquecimento global, o que vem constituindo um novo ciclo da cana-de-açúcar voltado ao desenvolvimento do setor de biocombustíveis. No entanto, para contribuir para ampla sustentabilidade do setor é necessário também pensar o reaproveitamento de todo resíduo gerado (POCHMANN, 2009 e CONAB, 2021).

A maior produção agrícola no estado do Paraná é cana-de-açúcar, o que o classifica como quinto maior produtor do país (5,2%), atrás apenas de São Paulo, maior produtor que representa 54% da produção nacional, Goiás (11%), Minas Gerais (10%) e Mato Grosso do Sul (7%), tendo os demais estados produção menor que 3%.

No ano de 2019/2020, o estado do Paraná produziu 34,3 milhões de toneladas, gerando com isso 10,3 milhões de toneladas de bagaço (CONAB, 2021 e IPARDES, 2020). A presença dessa biomassa abundante, no estado do Paraná e no país, possibilita o aproveitamento para desenvolvimento de novas tecnologias e utilização desse material que não seja tão restrita como tem sido, visto que o bagaço de cana-de-açúcar já apresentou eficiência em relação ao seu potencial de adsorção *in natura*, ativado física ou quimicamente (BERNARDO et al., 1997; JAGUARIBE et al., 2005; BELISÁRIO et al., 2009 e 2011; e PRIMEIRA PEDROZO et al., 2011).

A composição química do bagaço de cana-de-açúcar é principalmente constituída pelos polímeros naturais: celulose (41 a 44%), hemicelulose (25 a 27%) e lignina (20 a 22%). Os demais componentes são compostos como óleos e graxas, cinzas, sílica e resíduos de sacarose, açúcares e polissacarídeos (8 a 15%). Sendo que a celulose  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , apresentada na Figura 4 (a), é o principal componente da parede celular de todas as plantas, tem como característica a insolubilidade em água, solventes orgânicos e soluções alcalinas; e resistência a agentes oxidantes. Já a hemicelulose  $(C_5H_8O_4)_y$ , apresentada na Figura 4 (b), possui solubilidade em solventes e reatividade em ácidos; e as que mais estão presentes no bagaço de cana-de-açúcar são as do tipo D-xilanas. A lignina  $(C_9H_{10}O_3(OCH_3))_n$ , Figura 4 (c), representa o conjunto de polímeros amorfos, reticulares, de alto peso molecular e natureza fenólica (MITRANI et al., 1999 e SENE et al., 2002).

Figura 4- Estrutura química da celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c)  
(a)



Fonte: Adaptado Plant Systems Biology-PSB (2018):

Disponível em: [https://www.psb.ugent.be/images/woboe/Picture2\\_resized.png](https://www.psb.ugent.be/images/woboe/Picture2_resized.png). Acesso: 14 de julho de 2021.

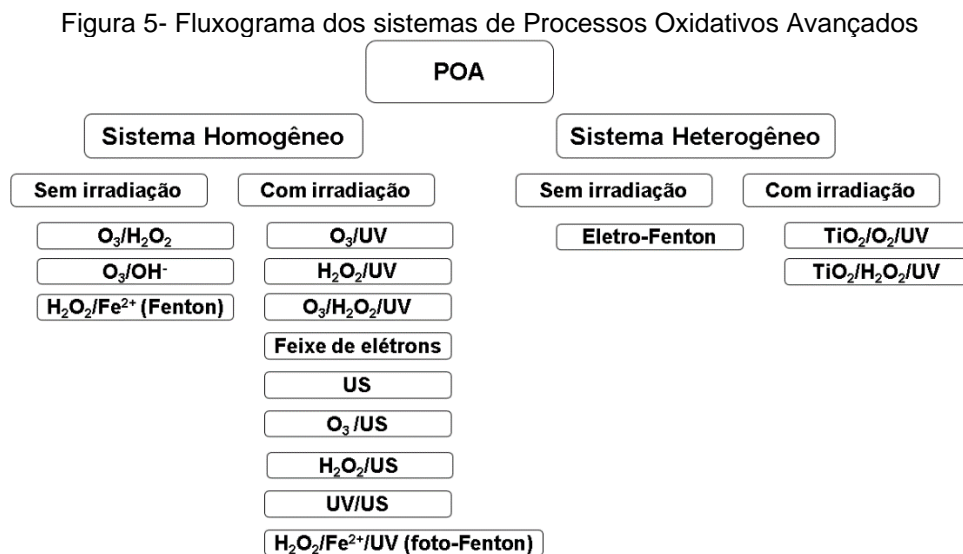
A estrutura química do bagaço de cana-de-açúcar possui muitos grupos hidroxilas e grupos fenólicos que correspondem a uma característica hidrofílica e aos grupos mais reativos; que permitem a modificação química do bagaço para formação de novos compostos com propriedades alteradas (NAVARRO,1996; YAMAURA, 2015). Existem diversas formas de modificação do bagaço de cana-de-açúcar para aumento da eficiência na remoção de contaminantes como ativação por vapor, tratamento térmico, físico, químico e métodos de impregnação (DOS SANTOS et al., 2012; AHMED et al., 2016; ANASTOPOULOS et al.; 2017).

A característica adsorviva do bagaço de cana-de-açúcar para remoção de contaminantes no tratamento de efluentes já é conhecida como descrito anteriormente, e outro método de remoção de contaminantes da água que vem sendo estudado nas últimas décadas por muitos pesquisadores são os processos oxidativos avançados (POA). Dentro deste contexto, esse trabalho pretende avaliar a aplicação de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente assim como suporte de catalisador para POA.

## 2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados-POA são sistemas de tratamentos que atuam na degradação de espécies orgânicas pela ação do radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ). A característica essencial destes processos consiste na transformação parcial ou total de poluentes complexos em moléculas mais simples, menos tóxicas, visando a mineralização dos poluentes, formando dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, essencialmente (HUANG et al., 1993; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ARAÚJO et al., 2016).

Em todos os POA, a presença do radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), o qual possui um elevado potencial padrão de redução (2,8 V), no mecanismo na reação é primordial; e por isso existem diversas formas de obtê-lo dependendo da aplicação do tratamento. Na Figura 5, é possível identificar os principais sistemas de POA que existem: Homogêneo e Heterogêneo.



Fonte: Autora (2021) adaptado de Huang et al. (1993) e Feilstrecker; Kolicheski (2019).

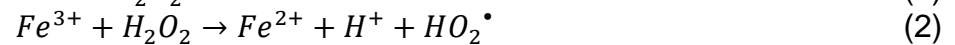
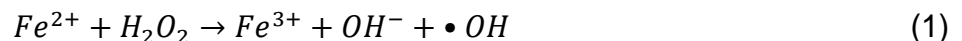
As vantagens de se utilizar POA são: forte poder oxidante, mineralização total dos poluentes, não somente transferindo-os de fase, versatilidade e eficiência, oxidação total de espécies inorgânicas, decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente, sem a necessidade de pré ou pós-tratamento para disposição final, melhora da qualidade organoléptica da água tratada, menor consumo de energia gerando menos custo, possibilidade de tratamento *in situ*; e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ARAÚJO et al., 2016).

### 2.2.1 Processo foto-Fenton

O foto-Fenton é um POA classificado como fotoquímico, pois consiste na associação de irradiação UV/Vis e um agente oxidante forte, como peróxido de hidrogênio, para degradação de espécies orgânicas (ARAÚJO et al, 2016). Ele também pode ser classificado como homogêneo (íons livres de ferro) ou heterogêneo (catalisadores sólidos à base de ferro), de acordo com catalisador utilizado no sistema (GOU et al., 2021).

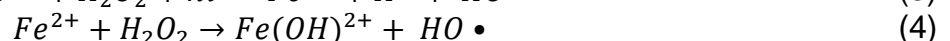
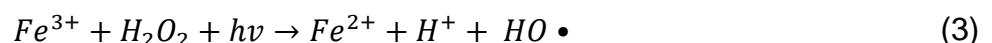
O processo foto-Fenton se originou do conhecimento sobre oxidação de  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , reação Fenton, descoberta em 1894 por H.J.H. Fenton; e que pôde ser melhorada com incidência de irradiação UV/Vis, formando a reação foto-Fenton, que produz radicais  $HO\bullet$  e permite a reciclagem de  $Fe^{2+}$  (BAUER; FALLMANN, 1997 e NOGUEIRA et al., 2007).

Na equação 1 é apresentada a reação de Fenton; e na equação 2, a redução dos íons férricos.



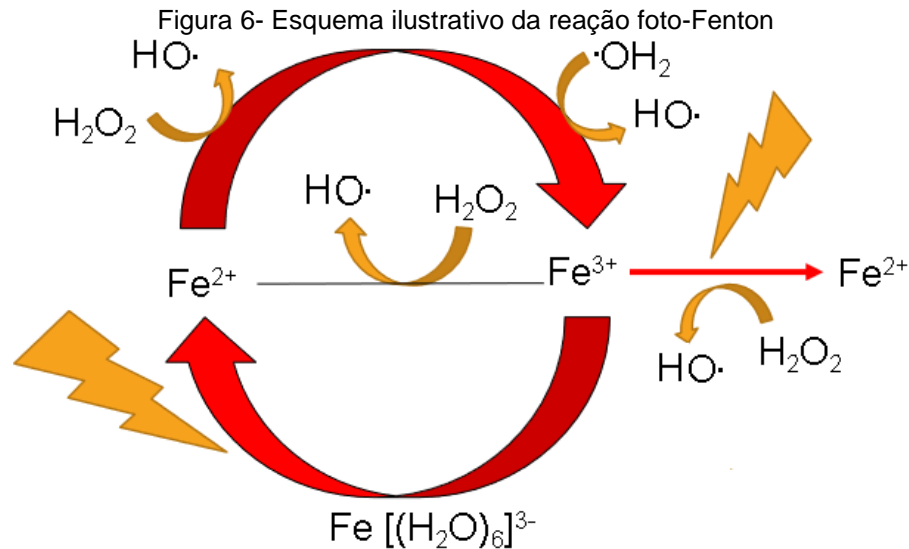
A presença de  $Fe^{3+}$  impede a formação contínua de radicais  $HO\bullet$ , no processo Fenton, levando a uma lenta decomposição de  $H_2O_2$  e geração de radical hidroperoxila ( $HO_2\bullet$ ), que possui um potencial de redução menor do que  $HO\bullet$ , diminuindo assim a eficiência da degradação. O processo Fenton se mostra altamente eficaz em pH ácido, visto que complexos aquosos de ferro são insolúveis em valores de pH elevados e se torna muito fraca em pH acima 4 (GIANNAKIS, 2019 e LIU et al. (2018).

Quando os reagentes de Fenton são irradiados com luz UV ou visível, são denominados como sendo processo foto-Fenton, e nas equações 3, 4 e 5 são representadas:



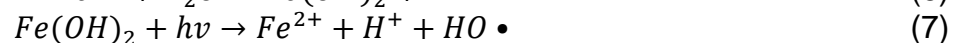
Como se observa na equação (3) com a presença da luz, contribui para o estabelecimento de um ciclo catalítico, de forma que o  $Fe^{2+}$  seja regenerado, com redução de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , garantindo assim a formação de radicais  $HO\bullet$ , dando

prosseguimento à reação. Na Figura 6 é apresentado um esquema da reação para melhor exemplificar:



Fonte: Autora (2019)

De fato, os íons de Fe<sup>2+</sup> estão presentes no meio reacional como aquo-complexos, conforme apresentado na equação (6). Já na equação (7) é apresentada a reação desses complexos de Fe<sup>3+</sup>, produto da hidrólise da equação (6), que ao serem irradiados promovem um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (TCLM), formando radical hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007):



A espécie hidroxilada de Fe(OH)<sup>2+</sup> possui absorvância na região de 300 a 400 nm, permitindo a utilização de irradiação solar para processo foto-Fenton. No entanto, em certas condições há precipitação de oxi-hidróxidos inativos; exigindo que o processo ocorra numa faixa estreita de pH entre 2,8 e 3,5 (CLARIZIA et al, 2017 e NOGUEIRA et al., 2007). Essa limitação do pH é devido a ocorrência de precipitação de Fe<sup>+3</sup> em valores de pH maiores de 3, que diminui a sua interação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e com isso reduz também a produção de HO•. Em pH abaixo de 2,5, a velocidade de degradação é reduzida, pois altas concentrações de H<sup>+</sup> podem sequestrar radicais hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007).

De modo a evitar a adição de agentes complexantes, reagentes acidificantes e neutralização final que geram desvantagens ambientais e econômicas, muitos

estudos vêm sendo realizados com intenção de utilizar o processo foto-Fenton heterogêneo, que consiste na utilização de suportes com ferro imobilizado em membranas, permitindo assim a reutilização do metal e dispensando procedimentos para sua remoção (GOU et al., 2021; NOGUEIRA, 2007).

No Quadro 1 são apresentados alguns exemplos de estudos de suportes que vêm sendo utilizados para processo foto-Fenton nos últimos anos.

Quadro 1- Alguns estudos de suportes utilizados para aplicação em foto-Fenton

<b>Suporte</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Fibra de Poliacrilonitrila (PAN)	Suporte de fibra de poliacrilonitrila (PAN) modificados para degradação de corantes têxteis, com lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W (400-1000 nm) e UV (365 nm), pH 6,0	Zao et al. (2013)
Carvão ativado	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> suportado em fibras de carvão ativado para degradação de corante ácido vermelho B, com lâmpada Xe (150W), pH 3,0.	Lan et al. (2015)
Tecido de algodão	Tecido de algodão modificado e coordenado com íons Fe (III) para degradação de corante, com lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W (420 nm), pH 6,0	Li, Dong e Li (2015)
Filtro de Cigarro	Filtros de cigarro modificados para degradação de corante PR5, lâmpada de vapor de mercúrio (125W), pH 3,0.	Glugoski et al. (2017)
Casca de arroz	Sílica da cinza de casca de arroz modificada para degradação de rodamina B (RhB), com lâmpada UV, (sem indicação de potência e pH da solução).	Fatimah et al. (2018)
Casca de arroz	Sílica amorfa obtida da casca de arroz impregnada com Fe para degradação da lignina, com luz solar e pH 6,0	Arefieva et al. (2021)
Carbono derivado de lodo de estação de tratamento de água	Carbono derivado de lodo de estação de tratamento de água modificado na superfície para degradar ciprofloxacina, com lâmpada de mercúrio (300 W, <420 nm), pH 6,5.	Yu et al. (2021)
Bagaço de malte	Bagaço de malte da indústria cervejeira modificado para degradação de corante rodamina B. irradiação fluorescente (135W, 395-580nm), pH 3, 5 e 7	Leichtweis et al. (2021)
Quitosana	Esferas magnéticas de quitosana como catalisador para degradação do inseticida clordimeform (CDM), lâmpada de mercúrio (80W, 254 nm), pH 3,0	Rezgui et al. (2021)
Argila	Nontronite- mineral argiloso com incorporação do ferro e tratamento térmico para degradação de antibiótico sulfatiazol (STZ), irradiação LED UV/Vis, pH 3,0	Rojas-Mantilla (2021)

### 2.2.1.1 Ferro

O ferro (Fe) é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e o metal mais utilizado de todos, possui uma distribuição ampla, principalmente devido à utilização para fabricação do aço.

A produção média de Fe em 2020 foi 2,4 bilhões de toneladas, sendo atualmente Austrália (37,5%), Brasil (16,7%), China (14,2%) e Índia (9,6%). Os maiores produtores de minério de ferro do mundo, respectivamente, de acordo com dados do Serviços geológicos dos Estados Unidos (USGS-United States Geological Survey) publicado em janeiro de 2021; representando 77,8% de toda produção mundial (USGS, 2021).

As principais características e propriedades do Fe são apresentadas abaixo na Tabela 3.

Tabela 3- Algumas propriedades características do metal de transição Fe.

<b>Número atômico</b>	26
<b>Grupo</b>	8A
<b>Período</b>	4
<b>Configuração eletrônica</b>	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Massa atômica (u.a.)</b>	55,85
<b>Estados de oxidação</b>	II, III, IV, V, VI
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	1.535
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	2.750
<b>Densidade (g.cm<sup>3</sup>)</b>	7,87
<b>Estrutura</b>	Cúbica de corpo centrado (c.c.c.)
<b>Cor</b>	Prateado

Fonte: Dados obtidos de Lee, 1999 e Shriver e Atkins, 2006.

Como apresentado, apesar do Fe possuir mais estados de oxidação, os principais são II e III, sendo Fe<sup>2+</sup> mais estável (em meio ácido) e que existe em solução aquosa. Já o Fe<sup>3+</sup> é ligeiramente oxidante, muito importante na química do ferro, sendo os sais férricos obtidos pela oxidação dos sais ferrosos, essas soluções de sais férricos são frequentemente castanho amareladas.

As espécies de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> em solução aquosa existem como aquo-complexos. Em processos de foto-Fenton e Fenton, os íons férricos formados podem decompor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cataliticamente a H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>, cujos passos são dependentes do pH (NOGUEIRA et al., 2007).

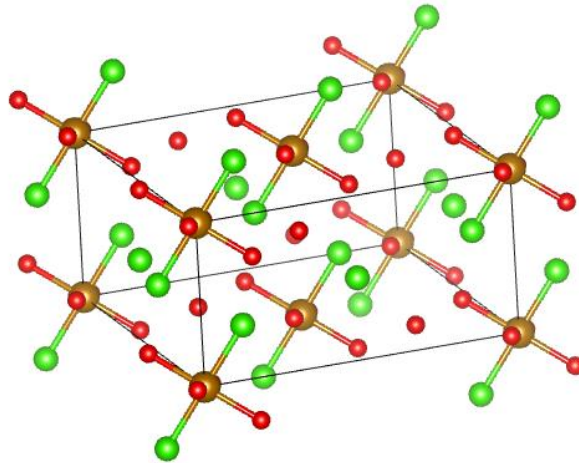
O Fe<sup>3+</sup> forma de preferência complexos com ligante que se coordenam através de átomos de O, o complexo mais comum é o íon hidratado [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, que tende a se hidrolisar em pH 2-3, formando soluções amarelas. Na faixa de pH 4 e 5, o



hidroxicomplexo se dimeriza levando a formação de um sólido castanho, e em pH superior a 5, forma-se um precipitado (LEE, 1999).

O  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é muito solúvel em água, bastante utilizado como agente oxidante, sendo pouco comum essa estrutura, normalmente consiste na estrutura trans  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , apresentada na Figura 7. Como a configuração eletrônica do íon  $\text{Fe}^{3+}$  é  $d^5$ , complexos com ligantes de campo fraco possuem uma configuração de spin alto, com cinco elétrons desemparelhados, assim as transições d-d serão proibidas por spin e as bandas de absorção muito fracas.

Figura 7- Estrutura cristalina de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , os átomos de Fe estão representados em dourado, enquanto os átomos de Cl estão representados de verde e de oxigênio em vermelho.



Fonte: Autora, 2021. Imagem gerada utilizando programa VESTA a partir dos arquivos (30453.cif), disponível em *Inorganic Crystal Structures Database* (ICSD).

Como a absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, pois o pH influencia a formação de espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior absorção no visível para utilização em POA. A espécie  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  apresenta máximo de absorvância em comprimento de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm, o que permite que a irradiação solar seja utilizada na reação foto-Fenton (Nogueira et al., 2007).

Como relatado em alguns estudos como apresentados no Quadro 1, a utilização de complexos orgânicos de ferro na degradação de contaminantes em reações foto-Fenton tem sido vantajosa devido a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos (NOGUEIRA et al, 2007), sendo proposto neste trabalho essa imobilização do Fe (III) em bagaço de cana, com intenção que haja essa possibilidade., além de reuso do material e metal no processo.

### 2.2.2 Processo Fotocatálise

Os estudos de fotocatalise começaram com o trabalho de Fujishima e Honda, em 1972, que descreveram a fotodecomposição da água em eletrodo de  $TiO_2$  irradiado em célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

A fotocatalise heterogênea é um dos POA fotoquímicos, que consiste em uma reação fotoquímica induzida pela absorção de fótons emitida pela radiação solar ou artificial em um material sólido semicondutor (fotocatalisador), que permanece inalterado durante a reação. Os semicondutores mais utilizados são  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $GaP$  e  $ZnS$  (CHONG et al., 2010).

No fotocatalisador existe uma banda de valência (BV-região de menor energia) e a banda de condução (BC-região de maior energia), e entre elas há uma descontinuidade de energia.

Quando a energia de irradiação-fótons ( $h\nu$ ) que excita os elétrons do fotocatalisador é igual ou ultrapassa a energia de *bandgap* (diferença de energia entre as bandas BV e BC), os elétrons são promovidos da BV para a BC, gerando concomitantemente lacunas ( $h_{BV}^+$ ) e formando pares de elétron/lacuna ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ) que podem se recombinar diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo reações de oxidação/redução (ARAUJO et al., 2016).

As reações de oxidação podem acontecer entre a lacuna de BV ( $h_{BV}^+$ ) e os grupos hidroxila ( $OH^-$ ) ou água ( $H_2O$ ) formando radicais hidroxila ( $HO\bullet$ ).

As reações de redução podem ocorrer entre o elétron de BC ( $e_{BC}^-$ ) e o oxigênio ( $O_2$ ), desencadeando reações que ocasionam a geração de radicais hidroxila ( $HO\bullet$ ) quando em contato com as moléculas de água encontradas na superfície do condutor. (CHONG et al., 2010 e ARAUJO et al., 2016).

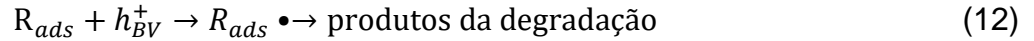
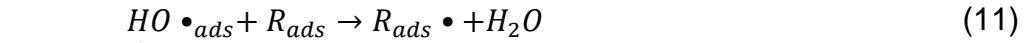
Utilizando-se como exemplo o semicondutor dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) (equação (8)), a reação fotocatalítica, primeiramente, é ativada com energia de irradiação:



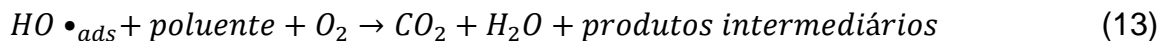
As lacunas ( $h_{BV}^+$ ) geradas na BV com  $H_2O$  ou grupos hidroxilas ( $OH^-$ ) adsorvidos sobre a superfície do semicondutor produzem radicais hidroxilas ( $HO\bullet$ ), equações (9) e (10):



O poluente orgânico ( $R_{ads}$ ) reage com o radical hidroxila  $HO\bullet_{ads}$ , equação (11), ou pode reagir diretamente com as lacunas ( $h_{BV}^+$ ), equação (12):



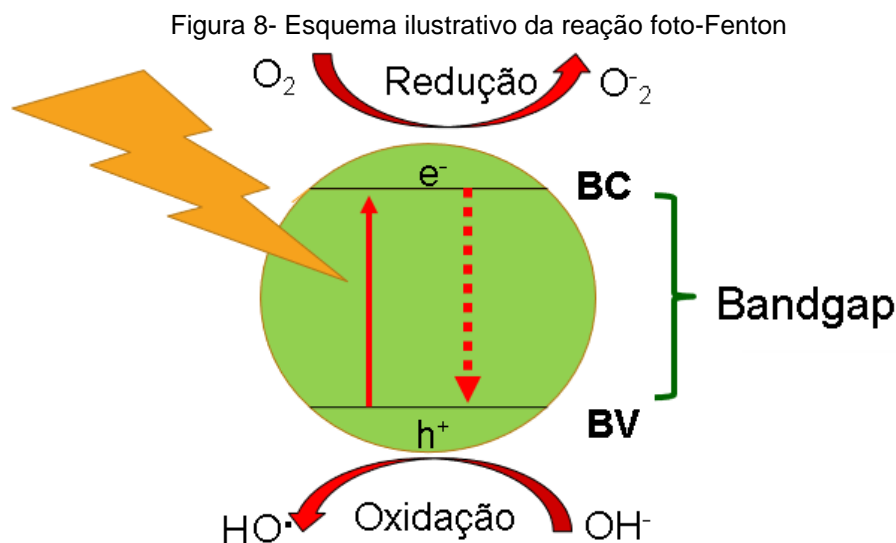
O processo gera sucessivos radicais que são oxidantes, assim a reação de fotocatalise ocorre como a demonstrada na equação (13):



Em síntese, as reações fotocatalíticas ocorrem em cinco (5) etapas independentes:

1. Transferência de massa dos contaminantes orgânicos da fase líquida para a superfície do  $TiO_2$ ,
2. Adsorção dos contaminantes na superfície fotoativada do  $TiO_2$ ,
3. Reação fotocatalítica do contaminante adsorvido na superfície do  $TiO_2$ ,
4. Dessorção do(s) intermediário(s) da superfície do  $TiO_2$ ; e
5. Transferência de massa do(s) intermediário(s) da região de interface para o seio do fluido.

Na Figura 8 é apresentado um esquema de como ocorrem as reações no processo fotocatalise.



Quando as etapas 1 e 5, que se referem à transferência de massa, são muito rápidas em comparação com a reação das etapas 2, 3 e 4, as concentrações de contaminantes são indistinguíveis tanto na fase líquida como na fase sólida; e desse modo as etapas de transferência de massa não são limitantes e não afetam a taxa da reação fotocatalítica (CHONG et al.2010)

Mas se as etapas de transferência de massa são limitantes da taxa, há necessidade de uma mudança na aeração ou condições de fluxo de líquido passando pelo fotocatalisador, pois isso afeta a taxa de reação fotocatalítica. Sendo assim, a adsorção tem um papel importante na adsorção de moléculas ou contato de superfície com o catalisador durante a degradação fotocatalítica (CHONG et al.2010).

O fotocatalisador mais utilizado em estudos de fotocatalise é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). É relativamente barato, não tóxico, e resistente a vários reagentes químicos. Apresenta alta atividade fotocatalítica (energia de bandgap 3,1-3,3eV) pois permite simultaneamente a redução dos prótons,  $E_{\text{red}}(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,0 \text{ eV}$ ; e a oxidação da água  $E_{\text{oxid}}(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ eV}$ , tendo o potencial redox da espécie doadora adsorvida no fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  mais negativo do que o potencial da banda de valência, já que no  $\text{TiO}_2$ , a parte inferior da banda de condução (BC) é formada pelos orbitais 3d de  $\text{Ti}^{4+}$ , enquanto a banda de valência (BV) é formada principalmente pelo sobreposição dos orbitais 2p de oxigênio (DAGHRIR, DROGUI, ROBERT, 2013).

Existem três formas cristalinas diferentes do  $\text{TiO}_2$ : anatase, rutilo e brookita. A mais utilizada na aplicação de processos fotocatalíticos é a anatase, devido sua morfologia, com faces dominantes (011) e (001), muito mais reativa, melhora a estabilidade, as propriedades adsorptivas e as reatividades catalíticas (DAGHRIR, DROGUI, ROBERT, 2013).

A forma anatase absorve radiação até 385 nm, inviabilizando a utilização da radiação solar, que possui uma pequena fração de radiação UV (~4%), assim como dependendo do contaminante a ser degradado pode ocasionar na recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco), dificultando a ocorrência do processo fotocatalítico.

Diante disso, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos, de modo a melhorar a fotoatividade e minimizar a recombinação, como modificações pré e pós-síntese do  $\text{TiO}_2$  (FEILSTRECKER; KOLICHESKI, 2019). Alguns exemplos como: dopagem com heteroátomos (O, N, S, P e B) que gera aumento do momento dipolo, facilitando a cinética de transferência de elétrons de BV para BC, dopagem da

rede cristalina do semicondutor com metais de transição (Fe, Ni, Ti, Zn e Co) ou alcalinos (Li, Na e K), que possibilita ajuste de propriedades como bandgap, nível de Fermi, transporte de carga, densidade de spin, estado eletrônico localizado e características ópticas/magnéticas, formação de estruturas metal-orgânico (MOFs), que exibem baixa eficiência quântica (<1%) e baixa estabilidade fotônica sob luz solar, nanopartículas de ZnO e TiO<sub>2</sub> com MOFs, carbono ou materiais de base orgânica, nanocompósitos ou semicondutores; e outros (YOUNIS e KIM, 2020).

No Quadro 2, são apresentados alguns exemplos de estudos utilizando ou não algum suporte de fotocatalisador que vêm sendo realizados para processo de Fotocatálise nos últimos anos.

Quadro 2- Alguns estudos com ou sem suportes utilizados para aplicação em Fotocatálise

Suporte	Aplicação	Referência
Placa de vidro	Suporte leito fixo de filme fino com TiO <sub>2</sub> imobilizado para degradação de Cr (IV), radiação ultravioleta, sol, lâmpadas germicidas (15W, 250nm), pH 3,0	Pascoal et al. (2007)
Membrana PVDF	Suporte Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) com TiO <sub>2</sub> , degradação PR5 e propriedade antibactericida <i>Escherichia Coliform</i> , radiação UV (UV-C, 15W), não menciona pH, 120min	Damodar, You e Chou (2009)
Sílica fumigada	Suporte sílica fumigada de indústria e resíduo acadêmico com ZnCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>4</sub> , CrCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O, CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, MgCl <sub>2</sub> e AgNO <sub>3</sub> na degradação de Rodamina, paracetamol e diclofenaco, radiação lâmpada de mercúrio (125W, 385nm) B, pH 4,3, 60min	Da Silva et al. (2014)
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (0,05-2 g.L <sup>-1</sup> ) degradação de 10 ppm de PR5, radiação lâmpada UV, pH 7, 150 min.	Chong et al. (2015)
Compósito Zn <sup>+2</sup> , SiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub>	Tricompósito de zinco dopado com TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> e Zn, radiação UV (8 W, 254 nm), degradação de fenol (25 ppm), 150 min, não menciona pH	El-Salamony et al. (2017)
Acetato de celulose (AC)	Suporte acetato de celulose (AC) imobilizando TiO <sub>2</sub> degradação de (100 mg. L <sup>-1</sup> ) sinvastatina, amoxicilina e fluoxetina, lâmpada vapor de mercúrio (125 W), pH 4,0, 6,0 e 8,0, 240 min.	Hrysusk, Tiburtius e Fujiwara (2017)
Nitrogênio	Suporte nitrogênio dopado com TiO <sub>2</sub> degradação de 6ppm de bisfenol A e PR5, radiação UV/VIS (LED; 30 W, 312 nm), 6h, não menciona pH	Kamaludin et al. (2018)
Ferrita de Bismuto	Ferrita de bismuto sintetizada através de método de pechini para degradação de tartrazina (50mg.L <sup>-1</sup> ), lâmpada de vapor de mercúrio (125W), pH 2, 3, e 5, 120 min.	Monteiro et al. (2018)
Argila	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> imobilizado em argila para degradação corante azul reativo 19 (30mg.L <sup>-1</sup> ), lâmpada de vapor de mercúrio (125W), pH 3,0, 5h	Lacerda et al. (2020)
Nanopartículas de óxido de zinco	Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas com flor de roseira e extrato de folha de óleo de palmeira, radiação UV (10 W, 254nm) degradação de 10ppm laranja de metila e azul de metileno, 5h, não menciona pH.	Lau et al. (2020)

### 2.2.2.1 Nióbio

O nióbio (Nb) foi descoberto no começo do século XIX pelo britânico Charles Hatchett, um semicondutor de mais baixa concentração na crosta terrestre, na proporção de 24 partes por milhão, sendo o Brasil responsável por aproximadamente 98% da produção mundial, seguido pelo Canadá e Austrália, que respondem pelo percentual restante (JUNIOR, 2009 e LOPES et al., 2015).

O nióbio possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, ou seja, eles são sempre encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem. Na natureza há mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas, mas as principais fontes de nióbio no Brasil e no mundo são: columbita-tantalita- (Fe, Mn) (Nb, Ta)<sub>2</sub> O<sub>6</sub>, com teor máximo de 76% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e piroclorodas (Na<sub>3</sub>, Ca)<sub>2</sub> (Nb, Ti) (O, F)<sub>7</sub>, com teor máximo de 71% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JUNIOR, 2009).

As principais características e propriedades do Nb são apresentadas abaixo na Tabela 4

Tabela 4- Algumas propriedades características do metal de transição Nb

<b>Posição tabela periódica</b>	41 <sup>o</sup> .
<b>Grupo</b>	5A
<b>Configuração eletrônica</b>	[Kr] 4d <sup>3</sup> 5s <sup>3</sup>
<b>Massa atômica (u.a.)</b>	92,9064
<b>Número atômico</b>	41
<b>Estados de oxidação</b>	-I, 0, I, II, III, IV, V
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	2.468
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	4.758
<b>Densidade (g.cm<sup>3</sup>)</b>	8,57
<b>Estrutura</b>	Cúbica de corpo centrado (c.c.c.)
<b>Cor</b>	Prateado brilhante

Fonte: Lee, 1999 e LOPES et al., 2015

O nióbio possui muitas utilidades tais como: na siderurgia, proporcionando maior resistência em ligas em meios ácidos e em metais alcalinos fundidos, uso em vidros especiais (fabricação de lentes e materiais cerâmicos conferindo propriedades como alto índice de refração, alta constante dielétrica e aumento da transmitância), como componentes de lâmpadas de alta intensidade possibilitando maior resistência à corrosão pelo sódio, baterias: supercondutividade- na aplicação em aceleradores de partículas subatômicas, e no caso deste estudo na utilização em catálise heterogênea (JUNIOR, 2009 e BRUZIQUESI et al., 2019).

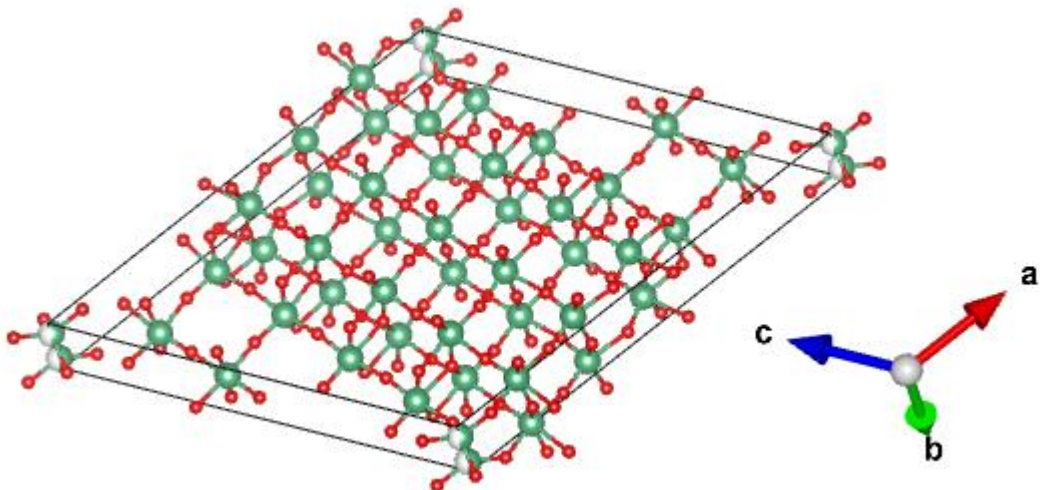
O óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é um semicondutor do tipo “n” com *bandgap* que varia de 3,1 -4,0 eV, apresenta-se como sólido na cor branca dependendo da pureza pode ser encontrado um pouco amarelado, é bastante estável ao ar e insolúvel na

água, com característica anfótero e estrutura cristalina octaédrica. Devido a sua estabilidade química, e versatilidade, este apresenta potencial na aplicação para catálise heterogênea (LOPES et al., 2015).

Ocorrem três fases cristalográficas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de acordo com as diferentes temperaturas: fase T (até  $900^\circ\text{C}$ ) de característica ortorrômica, temperaturas inferiores a T forma a fase TT (pseudo-hexagonal), fase monoclinica: M ( $900$  a  $1100^\circ\text{C}$ ) e H (acima de  $1100^\circ\text{C}$ ) (LOPES et al., 2015 e SU et al., 2021).

Na Figura 9 é apresentada a estrutura cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a fase T-ortorrômica é a mais utilizada comercialmente, apresenta área de superfície específica inferior a  $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , o que proporciona locais ativos restritos e uma alta recombinação de portadores de carga para aplicação em processos de fotocatalise (SU et al., 2021).

Figura 9- Estrutura cristalina de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , os átomos de Nb estão representados em verde, enquanto os átomos de oxigênio em vermelho.



Fonte: Autora, 2021. Imagem gerada utilizando programa VESTA a partir dos arquivos (29.cif), disponível em *Inorganic Crystal Structures Database* (ICSD).

Assim como ocorre com  $\text{TiO}_2$ , existem diversos estudos como alguns indicado no Quadro 2 sendo realizados de forma a melhorar a performance da aplicação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em processos de fotocatalise como: dopagem com carbono, nitrogênio, série de terras raras (Er, Eu, Pr, Tm e Yb), Ag, Fe, Mo, Pd, Sr, W, Y, Zn e Zr para melhorar a capacidade de absorção do material, utilização de metais diversos, óxidos metálicos e sais de metal para síntese de  $\text{M}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , dopagem com óxidos metálicos, sulfetos metálicos, carbonetos metálicos, materiais de carbono, nitreto de carbono ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) e fósforo preto para aumentar sua atividade; e outros (SU et al., 2021).

De acordo com Su et al. (2021), estudos futuros indicam potenciais para materiais que possuem carbono em sua constituição tais como resíduos de plástico e biomassa devido a possibilidade de ativações das ligações C-H ( $sp^3$ ) e ligações C – C são viáveis sobre  $Nb_2O_5$  que exibe potenciais fotoredox adequados sob irradiação de luz, mas que ainda precisam ser aprimoradas pelo projeto da estrutura e dos componentes do catalisador.

Ou seja, a adição de  $Nb_2O_5$  possibilita o aumento da atividade catalítica e aumento da vida do catalisador, trazendo importância da realização deste trabalho com aplicação do  $Nb_2O_5$  com bagaço de cana-de-açúcar, ambos abundantes no país.



### 2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária cujo princípio é a transferência de massa. Esse processo, normalmente, envolve o contato entre uma fase fluida (gás ou líquido) e uma fase sólida que precisa ter em sua superfície alguma propriedade para reter ou guardar algumas espécies contidas no fluido (GREEG e SING, 1982; MASSCHELEIN, 1992 e NASCIMENTO et al., 2014).

A superfície sólida, geralmente estática, que tem a capacidade de adsorver é denominada de adsorvente ou adsorbente ou sorvente. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a espécie fluída, normalmente móvel, que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014 e MASSCHELEIN, 1992).

Os adsorventes geralmente são sólidos com partículas porosas, pois os adsorvatos se concentram sobre a superfície externa do adsorvente, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. (NASCIMENTO et al., 2014). Diferente do processo de absorção, que também é um processo de fenômeno físico ou químico, na absorção há introdução de átomos, moléculas ou íons em alguma outra fase, onde fixam-se. Na adsorção, o fenômeno é apenas na superfície do material, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10- Imagem ilustrativa exemplificando sobre a diferença de fenômenos de transferência de massa entre Absorção e Adsorção



Fonte: Autora (2019)

A adsorção é um processo exotérmico que é classificado de acordo com a natureza das forças envolvidas e sua intensidade, podendo ser de dois tipos: adsorção física e adsorção química (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

Na adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve interação que atribuídas às Forças de Van der Waals, e que podem ocorrer em mono ou multicamada, próxima à superfície sólida ou até altura de três a quatro moléculas, não localizada. Geralmente é um processo rápido e reversível por dependerem de forças intermoleculares fracas, não há formação ou quebra de ligações, assim a natureza do adsorvato não é alterada (CRITTENDEN e THOMAS, 1998 e MASSCHELEIN, 1992).

Na adsorção química ou quimiossorção, ocorre a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química, só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo denominada de localizada, como modifica a estrutura molecular de adsorvente e adsorvato, geralmente é um processo mais lento e irreversível (CRITTENDEN e THOMAS, 1998 e MASSCHELEIN, 1992).

Para determinar a capacidade de um adsorvente pelo adsorvato, realiza-se cálculo através de balanço de massas, pois quando uma determinada quantidade de adsorvente entra em contato com um dado volume de adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (NASCIMENTO et al., 2014). A equação de equilíbrio de adsorção é apresentada na equação 14

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (14)$$

q: capacidade de adsorção;  
 Co: concentração inicial do adsorvato  
 Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio  
 V: volume da solução  
 m: massa do adsorvente

Vários fatores podem influenciar o processo de adsorção, como: área superficial, propriedade do adsorvente, propriedade do adsorvato, temperatura, pH e potencial de carga zero (PZC). Porém, a área superficial interna de um adsorvente é a que mais pode definir sua capacidade de ser mais eficiente ou não.

A área superficial interna varia de acordo com os tamanhos típicos de poros, segundo a IUPAC que podem ser classificados como macroporos (>50 nm), mesoporos, (2,0-5,0 nm) e microporos (< 2,0 nm). No entanto, utilizar um material com grande área superficial não implica diretamente em maior adsorção, pois fatores como impedimento estérico e a presença de sítios não específicos para o adsorvato limitarem o uso do material. Por isso é muito importante, a escolha correta do adsorvente com adsorvato a ser removido; e isso demanda bastante estudos sobre material e sua aplicação (CRITTENDEN e THOMAS, 1998 e NASCIMENTO et al., 2014).

O carvão ativado é o adsorvente mais empregado nos processos de adsorção para tratamento de efluentes, fabricado a partir de material que contenha carbono, é comercializado de duas formas: pulverizados (CAP) e na forma de pó ou granulados (CAG), com área superficial interna que varia de 600 a 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (MUCCIACITO, 2006).

No Quadro 3, são apresentados alguns exemplos de estudos de resíduo agroindustrial, fonte de matéria-prima carbonácea, que vêm sendo utilizados para aplicação em processo de Adsorção nos últimos anos.

**Quadro 3- Alguns estudos de resíduos agroindustriais utilizados para aplicação em Adsorção**

<b>Adsorvente</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Casca de maracujá	Remoção de corante azul de metileno, temperatura ambiente, rotação: 60 rpm por 72h e pH 9,0	Pavan, Mazzocato e Gushikem, 2008
Bagaço de cana	Remoção de metais pesados, temperatura ambiente, rotação 150 rpm por 24, pH 4, 5 e 6 (Pb e Ni, Cd e Cu e Zn, respectivamente)	Homagai, Ghimire e Inoue (2010)
Lodo celulósico do resíduo da indústria papelreira	Remoção de azul de metileno, temperatura ambiente, rotação por 150 min, sem informação pH.	Orlandi et al. (2017)
Fibras lignocelulósicas de coco e bagaço de cana	Remoção de produtos farmacêuticos, coluna fixa, sem informações de temperatura, pH e velocidade. Batelada 1l por vez.	Moro et al. (2017)
Ervas daninhas	Remoção de corante azul de metileno, temperatura ambiente, rotação 150 rpm por 50 min, pH 7,0.	Silva et al. (2019)
Fibra de coco	Remoção de cromo hexavalente, temperatura ambiente, rotação 250 rpm por 300min, pH 2,0.	Franguelli, Tannous e Coppi (2019)
Casca de semente de timbauva	Remoção de azul de metileno, temperatura ambiente, rotação 100 rpm por 6h, pH 8,0.	Alvarenga et al. (2020)
Semente de pitanga	Remoção de azul de metileno, temperatura ambiente, rotação 150 rpm por 180 min e coluna fixa por 840 min, pH 8,0.	Georgin et al. (2020)
Quitosana e palha de milho	Remoção de cromo hexavalente, temperatura ambiente, rotação 540 rpm por 300 min, pH 3,0.	Andrade Neto, Pereira e Morandim-Giannetti (2020)
Casca de coco	Remoção de bisfenol, temperatura ambiente, rotação por 150 rpm por 720 min, pH 7,0	Vidovix et al. (2021)

A maioria desses estudos utilizando resíduos agroindustriais como material adsorvente vem se concentrando na estrutura e composição do adsorvente, no mecanismo de adsorção e modificação de superfície por meio físico ou químico. Verifica-se que também é fundamental o desenvolvimento de pesquisas com adsorventes magnéticos e materiais combinados, híbridos, como acontece com polissacarídeos, amido e ciclodextrinas, que podem empregar um agente de acoplamento, reagindo com grupos hidroxila para construir materiais insolúveis em água. Isso possibilita que os processos para adsorção sejam eficazes no tratamento de água, com controle de resíduos formados e reutilização para melhorar a eficácia e ampliar a aplicação do tratamento (MOA et al., 2018).

Além disso, existem diversos como alguns indicados no Quadro 3 tipos de isotermas de adsorção disponíveis na literatura que estão relacionadas a um tipo de poro do adsorvente, as mais utilizadas são: isotermas de Langmuir e Freundlich. Essas são aplicadas em superfícies completamente homogêneas, supondo ausência de interações entre moléculas adsorvidas ou mesmo desprezando-as, situações ideais (CRITTENDEN e THOMAS, 1998). No caso do material em estudo neste trabalho serão investigadas suas potencialidades como adsorvente, e não se pretende aplicar a otimização de processos de adsorção, nem modelos de isotermas para esse material específico, que demandaria outra abordagem de investigação que não é o caso.

## 2.4 CATALISADORES HÍBRIDOS

Catalisadores são substâncias adicionadas a uma reação, sem serem consumidos, pois podem ser regenerados, cuja composição química contribui para processá-la de forma mais rápida, melhorando assim sua eficiência (SILVA et al., 2008).

Nos processos oxidativos avançados, os catalisadores são conhecidos como fotocatalisadores pois dependem da absorção de fótons para excitação de elétrons. Eles podem ser sintetizados a partir de diferentes elementos categorizados em metais nobres: platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru) e ródio (Rh), metais de transição: titânio (Ti), zinco (Zn) e cobre (Cu); e não metais e metalóides como: nitrogênio (N), argila, grafeno e pontos de carbono (KOE et al., 2020).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), na forma de anatase, é o fotocatalisador mais utilizado para reações fotocatalíticas heterogêneas, um semicondutor com energia de band gap em torno de 3,2 eV, eficaz em radiações até 385 nm, mas inviabiliza a sua utilização sob a irradiação visível; e nem sempre possibilita a rápida recuperação em ambiente aquoso e sua reciclagem (DA SILVA e LANSARIN, 2013; e LONG et al., 2020).

Normalmente, os fotocatalisadores são utilizados em suspensões aquosas, e isso influencia diretamente na taxa de reação da fotocatalise. No entanto, uma quantidade elevada de fotocatalisador suspenso aumenta a saturação (estado de alta turbidez), causando uma diminuição na absorção de fótons e conseqüentemente prejudicando a degradação. Esse excesso também traz problemas associados à lixiviação, sedimentação, flotação e necessidade de separação do catalisador por filtração durante e após tratamento (LONG et al. 2020 e GAO, 2005).

Existem diversos métodos que têm sido utilizados para melhorar a absorção de fotocatalisadores com *bandgap* elevados, de forma a favorecer a atividade fotocatalítica sob luz visível como: dopagem metálicas e não metálicas, acoplamento de semicondutor, sensibilização de superfície, aumento dos defeitos de cristal, deposição de metais; revestimento simples de catalisador sobre vidro, cerâmica e polímeros e utilização de catalisadores imobilizados em algum suporte. O ultra-som, método sol-gel, hidrólise, policondensação térmica e método solvotérmico são alguns exemplos de formas para incorporar o catalisador sobre diversos suportes (CHONG et al., 2010; DA SILVA et al., 2016, KOE et al., 2020)

Muitos pesquisadores já demonstraram que  $\text{TiO}_2$  dopado com elementos não metálicos (carbono, enxofre, flúor, nitrogênio, etc.) mostraram efeitos positivos na região visível e maior atividade fotocatalítica; e que a dopagem com carbono ou nitrogênio permitiu maior atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível, por viabilizar uma maior área de superfície, fornecendo mais sites reativos, promovendo a adsorção de mais poluentes (DAGHRIR, DROGUI, ROBERT, 2013). Isso traz a possibilidade de se investigar biomassas como suporte de catalisadores, por serem ricas em carbono e silício (KOE et al. 2020)

A biomassa como material de suporte é mais favorável do que outros materiais metálicos devido a seu baixo custo, excelente estabilidade química, alta área de superfície e serem ecologicamente correto (“catalisador verde”). Esses materiais à base de carbono são considerados como catalisadores ideais devido às características desejáveis (THOMAS e KOTTAM, 2013, EVARISTO, 2018, KOE et al., 2020).

Os resíduos agroindustriais podem formar matrizes dessa biomassa por possuírem origem de baixo custo, e a aplicação em sistemas de POA heterogêneo poderia impedir o uso de coagulação, floculação ou sedimentação para separação de partículas de catalisador de uma corrente de efluente, gerando benefícios com economia de energia e tamanho do processo de instalação e área necessária de tratamento de efluentes como de indústria têxtil, como o caso deste trabalho.

## 2.5 CORANTES TÊXTEIS

A indústria têxtil no Brasil produziu uma média têxtil de 2,04 milhões toneladas no relatório de dezembro de 2020, faturando R\$185,7 milhões no ano de 2020, o país é o 4º. maior produtor de denim e também o quarto maior produtor de malhas do mundo (ABIT, 2021).

De acordo com o último relatório das Nações Unidas sobre a população mundial, haverá 9,7 bilhões de habitantes até 2050 e 10,9 bilhões em 2100, em comparação com os atuais 7,7 bilhões atualmente (ONU, 2019), existe um consumindo em médio de 11,8 kg de produtos têxtis/habitante, com perspectiva de só aumentar devido demanda populacional crescente (BEZERRA, 2014).

Os corantes são compostos orgânicos, que há 150 anos eram obtidos de fontes naturais: raiz de beterraba, derivados de plantas (pau brasil, por exemplo), insetos/animais e minerais. Em 1857, após Henry Perkin tentar sintetizar quinino, produziu uma nova geração de corantes sintéticos que são hidrossolúveis ou solúveis em óleo, atualmente, os mais utilizados pela indústria têxtil (BENKHAYA, M' RABET e EL HARFI, 2020).

Os corantes têxtis são constituídos por três conjuntos: o cromóforo, o auxocromo e a matriz ou antiauxocromo, formando o cromogênio. Eles podem ser classificados de acordo com sua estrutura química pela presença do grupo cromóforo (azo, antraquinona, triarilmetano, sulfuroso, indigoide, ftalocianina; e outros) ou pela forma como se fixam à fibra têxtil (ZANONI e YAMANAKA, 2016, BENKHAYA, M' RABET e EL HARFI, 2020).

O sítio ativo do corante é o grupamento cromóforo, que contém a localização espacial dos átomos que absorvem a energia da luz, responsável pela coloração do corante, formado por grupos de átomos, os mais comuns são: nitro ( $-\text{NO}_2$ ), azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), tiocarbonil ( $-\text{C}=\text{S}$ ), carbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ), alcenos ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). Esse conjugado de ligações duplas forma uma estrutura química favorável à absorção de luz, assim, os corantes geralmente contêm aminas aromáticas (PIASKOWSKI, ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA e ZARZYCK, 2018, BENKHAYA, M' RABET e EL HARFI, 2020)

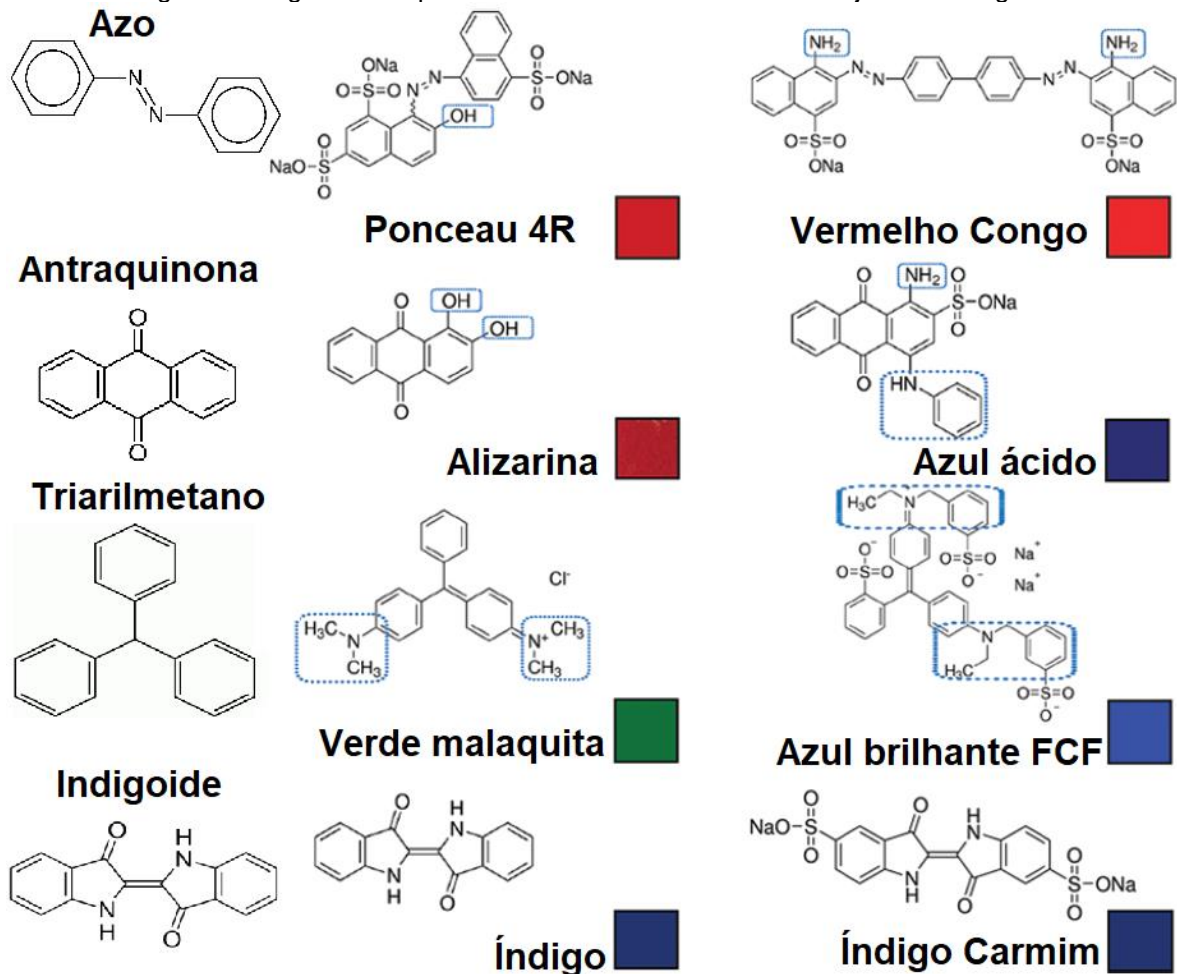
O grupo auxocromo ou doador de elétrons, ligado ao grupamento cromóforo, permite a fixação do corante, aumenta sua solubilidade na água e intensifica sua cor,

pode ser ácido (COOH, SO<sub>3</sub> e OH) ou básico (NH<sub>2</sub>, NHR e NR<sub>2</sub>), geralmente é utilizado como sais de sódio (PIASKOWSKI, ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA e ZARZYCK, 2018).

A terceira parte de composição do corante têxtil é a matriz ou antiauxocromos que são receptores de elétrons e contribuem no deslocamento da absorção do espectro visível do corante (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

Alguns exemplos desses corantes têxteis são apresentados na Figura 11.

Figura 11- Alguns exemplos de corantes sintéticos e seu conjunto cromogênio



Fonte: Adaptado de PIASKOWSKI, ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA e ZARZYCK, 2018

Anualmente, estima-se que  $7 \cdot 10^7$  toneladas de corantes sintéticos são produzidos para indústria têxtil em todo o mundo, representando  $\frac{3}{4}$  do total de corantes mundiais (PAVITHRA et al., 2019). Quase 10% desse total é despejado no meio ambiente como efluente após processamento. (BENKHAYA, M' RABET e EL HARFI, 2020).

De acordo com pesquisas que medem o uso de recursos naturais em todas as indústrias, as fábricas de tingimento e acabamento de têxteis usam



consideravelmente mais água do que a maioria - mais de 200 t de água para cada tonelada de têxteis produzidos (YUSUF, 2018), gerando cerca de 50 a 100 L efluente têxtil por kg de tecido (MADHAV et al., 2018).

Os corantes têxteis por geralmente conterem grupos funcionais, como carboxílicos, grupos amina e azo, dificilmente podem ser tratados com métodos tradicionais ou primários apenas, pois seus efluentes são ricos em:

1. cor, pH, sólidos suspensos (SS), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), metais, temperatura e sais.

Durante os processos de tratamento de efluentes têxteis devido à presença nesses corantes de estruturas químicas bastante estáveis à oxidação e redução, podem permanecer por um grande período de tempo ativos, afetando a função fotossintética em plantas e deixando impacto em organismos aquáticos, além da presença de aminas aromáticas que levam à risco de câncer e mutagênico. Por isso além de investir em tecnologia para tratamento desses efluentes, é importante monitorar e comparar esses parâmetros com os padrões estipulados pelos órgãos ambientais antes descarregar o efluente no corpo receptor. Devendo-se também realizar o monitoramento em relação outros parâmetros, como carbono orgânico total (COT), amônia-nitrogênio ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), nitrato-nitrogênio ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) e ortofosfato-fósforo ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ), como também parâmetros de eco toxicidade quando necessário (YASSEN e SCHOLZ, 2019, PAVITHRA et al., 2019).

A legislação nacional de meio ambiente (BRASIL, 2011) determina limite para lançamento de efluentes no país:

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis: I - condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a  $40^\circ\text{C}$ , sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a  $3^\circ\text{C}$  no limite da zona de mistura;
- c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) óleos e graxas: 1. óleos minerais: até 20 mg/L; 2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;
- f) ausência de materiais flutuantes; e
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a  $20^\circ\text{C}$ ): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de

existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;  
 Art. 17. O órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público.  
 Art. 18. O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

Com alguns padrões de lançamento de efluentes importantes para monitoramento de efluentes têxtil que será necessário para análise neste trabalho, conforme Tabela I dessa mesma legislação: Nitrogênio amoniacal total: 20,0 mg/L N, Sulfeto: 1,0 mg/L S, Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina): 0,5 mg/L C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH e Ferro dissolvido: 15,0 mg/L Fe.

### 2.5.1 Corante PR5

O corante preto reativo 5 (PR5) faz parte do grupo de corantes sintéticos e se classifica como reativo aniônico, formado pelo grupamento reativo: vinil sulfona que é eletrofílico, capaz de formar ligações covalentes com as fibras e grupo cromóforo: um ou mais grupo azo (-N = N-) ligados a sistemas aromáticos. (BEGUM et al., 2012; FORGACS et al., 2004, LIU et al., 2011 e KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002).

Os nomes comerciais do corante PR5 são: Reactive Black 5 (RB5), Preto Remazol B (Remazol black B), Preto Remazolo GF (Remazol Black GF) e Preto Diamira B (Diamira Black B), algumas informações importantes de sua classificação são encontradas no Quadro 4:

Quadro 4- Informações sobre PR5

<b>Fórmula Molecular</b>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>19</sub> S <sub>6</sub>
<b>Massa Molecular (g/mol)</b>	991,82
<b>Tamanho da molécula (nm)</b>	77,9
<b>Número de indexação da cor (C.I.)</b>	20505
<b>Estrutura Molecular</b>	Classe de duplo azo
<b>Classificação</b>	Reativo
<b>Comprimento de onda (nm)</b>	595-598

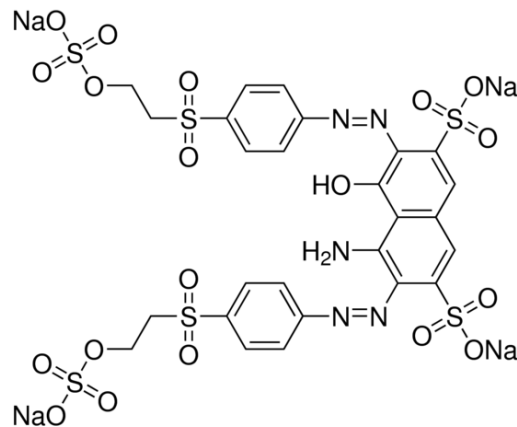
Fonte: Autora (2021) dados de KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002; LIU et al., 2011.

Devido ao baixo custo, cerca de R\$ 4,18/g (SIGMA; 2021); e alto poder de tingimento e estabilidade química, o PR5 é amplamente utilizado na indústria têxtil,

estima-se que quantidade de corante reativo produzido e consumido anualmente é de 80.000 t. (BENKHAYA, M' RABET e EL HARFI, 2020).

O PR5 possui alta solubilidade em água devido à presença de uma molécula poliaromática, como mostrado na Figura 12, e resistência à biodegradação em condições aeróbicas, o que torna as águas receptoras desse efluente prejudicial para a vida aquática e humana, porque a sua estrutura química pode formar substâncias cancerígenas e tóxicas (LIU et al., 2001 e PEIXOTO et al., 2013)

Figura 12- Estrutura química do corante preto reativo 5



Fonte: SIGMA ALDRICH, 2021. Disponível em:  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306452?lang=pt&region=BR>

O corante PR5 por sua característica estrutural o faz pertencer à categoria de poluentes orgânicos tóxicos e persistentes, tornando-o um poluente de bastante interesse para pesquisas, como apresentado no Quadro 5.

Quadro 5- Alguns estudos de tratamento de corante PR5 e seus parâmetros

Parâmetros	Técnicas utilizadas	Referência
99,18 mg. L <sup>-1</sup> , temperatura ambiente, pH 5,0, 250	Degradação usando oxidação Fenton e foto-Fenton	Lucas e Peres (2006)
100 mg. L <sup>-1</sup> , temperatura ambiente, pH 12,0, 300 min	Degradação fotocatalítica usando catalisador de SrTiO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	Song et al. (2007)
25 a 125 mg. L <sup>-1</sup> , pH 3,4 e 6,9, temperatura ambiente, 240min	Degradação em reator com membrana fotocatalítica	Damodar e You (2010)
50 mg. L <sup>-1</sup> , temperatura ambiente, pH 7,0, 120 min	Degradação fotocatalítica usando nanopartículas magnéticas com TiO <sub>2</sub>	Lucas et al. (2013)
25 mg. L <sup>-1</sup> , temperatura ambiente, pH 2,5, 3,5, 4,5, 5,5, 7,0, 9,0 e 10,5, 150 min	Degradação fotocatalítica usando nanopartículas ferrita de bismuto	Soltani e Entezari (2013)
10mg.L <sup>-1</sup> , pH 11, temperatura ambiente, 5h	Degradação fotocatalítica usando TiO <sub>2</sub> imobilizado em nanopartículas de vidro	Sugiyana et al. (2014)
10, 20,30 e 50 mg. L <sup>-1</sup> , pH 2,6,9 e 12, temperatura ambiente, 6h	Degradação e geração de eletricidade através de sistema potocatalítico solar	Khalik et al. (2017)
40 a 100 mg. L <sup>-1</sup> , pH: 2,5,3,0,3,5 e 4,0, temperatura ambiente 180min	Degradação foto-Fenton com Fe imobilizado em zeólita	Domènec-Gonzalez et al. (2019)
100 a 1000 mg. L <sup>-1</sup> , pH 2,0, temperatura ambiente, 180 min	Degradação fotocatalítica com TiO <sub>2</sub> imobilizado em carvão ativado	Belayachi et al. (2019)

100 mg. L <sup>-1</sup> , temperatura ambiente 5h	Degradação Eletroquímica usando configuração de reatores	usando Droguett et al. (2020)
---	--	-------------------------------

Apesar de grande parte das pesquisas desenvolvidas com PR5 serem na área de adsorção, cerca de 10% das pesquisas conforme levantamento nos periódicos da Capes realizado; e apresentada na Tabela 5. Verifica-se que ainda demandam estudos sobre outros tratamentos como os POA.

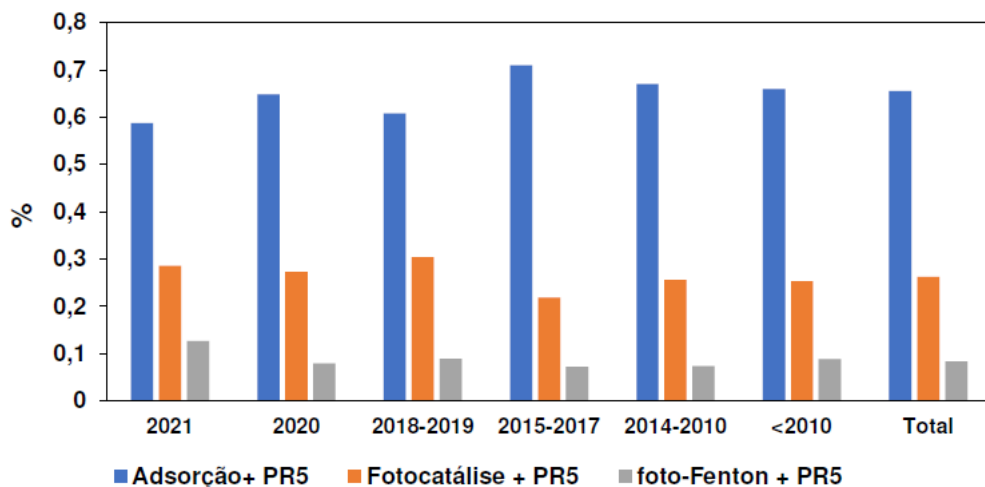
Tabela 5- Quantitativo de pesquisas com PR5 e os processos apresentados neste trabalho

Período	Adsorção+ PR5	Fotocatálise + PR5	foto-Fenton + PR5	PR5
2021	37	18	8	77
2020	57	24	7	115
2018-2019	102	51	15	286
2015-2017	117	36	12	940
2014-2010	136	52	15	2071
<2010	60	23	8	3475
<b>Total</b>	<b>509</b>	<b>204</b>	<b>65</b>	<b>6964</b>

Fonte: Autora (2021) dados Periódico Capes

Na Figura 13 é apresentado o percentual de pesquisa com processos e o PR5, consolida o processo de adsorção com PR5 com mais de 50% das pesquisas nos últimos anos, mantendo uma média de produção de pesquisas nessa área, enquanto que pesquisas com esse corante e fotocatalise dificilmente ultrapassa 30%, e dificilmente alcançando 10% nas pesquisas com processo foto-Fenton.

Figura 13- Percentual de pesquisas desenvolvidas nos últimos anos sobre o tema PR5 e processos



Fonte: Autora (2021) dados coletados Periódico Capes

Diante disso, o bagaço de cana-de-açúcar por suas propriedades como: capacidade de troca iônica, presença de carbonos, área superficial específica,

abundância, baixo custo e possibilidade de imobilização como suporte para remoção e degradação desse corante têxtil, constitui um material alternativo para tratamento de efluente têxtil contendo PR5.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver a partir de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* suportes para atividade fotocatalítica e bioadsorventes, para aplicação na degradação e remoção de azocorantes, respectivamente.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Modificar quimicamente o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e utilizar para: impregnação íons Fe (III) e formação de compósito utilizando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
2. Caracterizar os materiais através das técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia raios X por energia dispersiva (EDS) acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), Potencial zeta ( $\zeta$ ), análise de área superficial (BET) e Espectroscopia de reflectância difusa (DRS);
3. Realizar ensaios POA e adsorção do corante preto reativo 5 (PR5) com os materiais modificados.
4. Verificar eficiência do POA por meio das análises: peróxido residual, fenóis totais, amins aromáticas e metal lixiviado.
5. Avaliar o potencial do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e modificado para degradação de azocorantes utilizando corante preto reativo 5 como referencial.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

- Bagaço de cana de açúcar adquirido de fornecedor de caldo de cana-de-açúcar localizado no Hospital das Nações na cidade de Curitiba-PR
- Hidróxido de Sódio p.a.; marca Neon;
- Ácido Sulfúrico, 95-99%, marca Vetec;
- Cloreto de ferro hexahidratado, P.A., marca Synth;
- Pentóxido de nióbio, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM);
- Corante Azul Preto-Reativo 5, marca Sigma Aldrich;
- Peróxido de Hidrogênio (35%) marca Vetec;
- Bissulfito de Sódio, P. A., marca Biotec;
- Oxalato de sódio, P.A., marca Sigma Aldrich;
- Metavanadato de amônio, P.A., Neon;
- Permanganato de potássio, P.A., marca Synth;
- Tartarato de sódio, P.A., marca Synth;
- Carbonato de sódio, P.A., marca Biotec;
- Reativo Follin & Ciocalteu, P.A., marca Sigma Aldrich;
- Fenol, P.A., Biotec;
- Ácido Oxálico, P.A., marca Chenco;
- Alfa-naftol, P.A., marca Sigma Aldrich;
- Ácido Clorídrico, P.A., marca Biotec;
- Álcool Etilico, 99,5% P.A., marca Biotec;
- Nitrito de sódio, P.A., marca Neon;
- Hidroquinona, P.A., marca Biotec;
- Citrato de sódio, P.A., marca Biotec;
- O-Fernantrolina, P.A., marca Synth;
- Padrão de ferro –  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , P.A., marca Synth;
- Padrão ferro-1000ppm, marca Alphatec.

## 4.2 PREPARO DOS MATERIAIS

### 4.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

O bagaço de cana-de-açúcar foi lavado em água corrente, e seco em estufa a  $60 \pm 10^\circ\text{C}$  por 48 h. Após seco, foi moído e triturado, para em seguida ser realizada a granulometria e demais caracterizações.

Utilizou-se peneira da marca BERTEL do departamento de Engenharia de Materiais da UEPG, campus Uvaranas, para padronizar a granulometria de 100 *Mesh* de acordo com Di Bernardo e Sabogal (2008) é o tamanho usual de material adsorvente em estações de tratamento de água. Na Figura 14 é apresentado o bagaço de cana *in natura* de granulometria de 100 *Mesh* após procedimento descrito, que neste trabalho foi denominado como B.

Figura 14- (a) Bagaço de cana *in natura* após lavagem e secagem, (b) Bagaço de cana triturado e (c) Bagaço (B) na granulometria de 100 Mesh



Fonte: Autora (2019).

### 4.2.2 Tratamento alcalino do bagaço de cana

Para ativação do bagaço de cana-de-açúcar, separou-se 52 g de B em 1 litro de solução alcalina utilizando o procedimento de GLUGOSKI, CUBAS, FUJIWARA (2017) para filtros de cigarro contrabandeados. No agitador magnético da marca TECNAL modelo TE-0851, B foi aquecido em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH (*Neon*) à temperatura de  $90^\circ\text{C}$  por 1h30min, após foi lavado com solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e água deionizada até pH neutro.

Conforme apresentado na Figura 15, B com pH neutralizado foi filtrado utilizando-se filtro de pano e depois seco em estufa a  $60 \pm 10^\circ\text{C}$ .



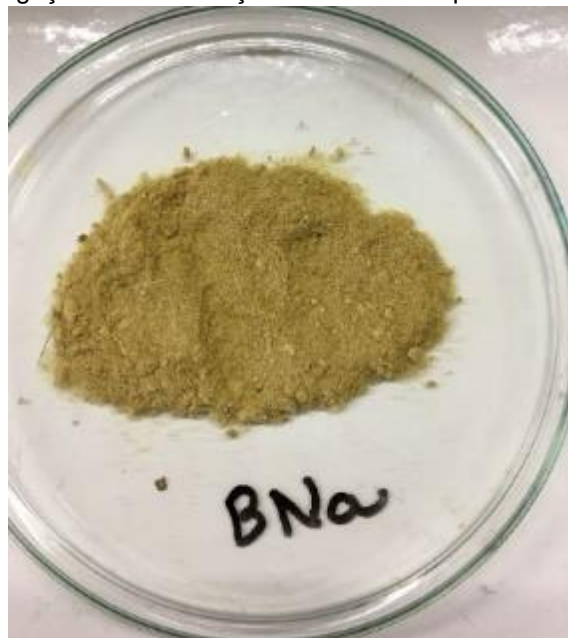
Figura 15- Filtro de pano para separação do material modificado atuando como um filtro prensa na escala industrial.



Fonte: Autora (2019).

A Figura 16 é apresentado o material após secagem, denominado de BNa para este trabalho.

Figura 16- Bagaço de cana de açúcar modificado quimicamente (BNa)



Fonte: Autora (2019).

### 4.2.3 Impregnação com íons $\text{Fe}^{+3}$

#### 4.2.3.1 Procedimento preliminar

O bagaço modificado quimicamente (BNa) foi separado em duas partes, ambas deixadas em repouso em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Synth*), uma por 2 dias e outra por 4 dias, denominadas respectivamente como BQ (referente a **Q**uarenta e oito horas) e BN (referente a **N**oventa e seis horas). Em seguida, foram lavados para retirada do excesso da solução de ferro com água destilada e secos em estufa à temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

Essa modificação preliminar foi realizada para verificar se haveria interferência ou não para boa eficiência dos processos de remoção dos contaminantes com a redução do tempo de imersão do material na solução de ferro, e também se haveria influência na lixiviação do metal. Para melhor aproveitamento da área superficial dos materiais nos processos e caracterizações, eles sempre foram macerados com almofariz e pistilo conforme apresentado pela Figura 17.

Figura 17- Material modificado sendo macerado para utilização nos experimentos e caracterizações.



Fonte: Autora (2019).

#### 4.2.3.2 Otimização do procedimento

Verificadas as modificações preliminares, foram realizados os mesmos procedimentos variando-se o tempo de imersão do material na solução de ferro nos seguintes intervalos: 3 (**Três** horas), 6 (**Seis** horas), 12 (**Doze** horas) e 24 (**Vinte e quatro** horas), sendo os materiais denominados de BT, BS, BD e BV, respectivamente

De modo que não houvesse interferência nos comprimentos de onda entre 200 e 300 nm na espectrometria no UV-VIS devido à presença de ferro lixiviado. Foram realizadas lavagens dos materiais modificados com água destilada num volume de 250 mL (total de 7 vezes), até que fosse observada a eliminação da cor. Na Figura 18 é observada a cor da água de lavagem de cada um desses materiais.

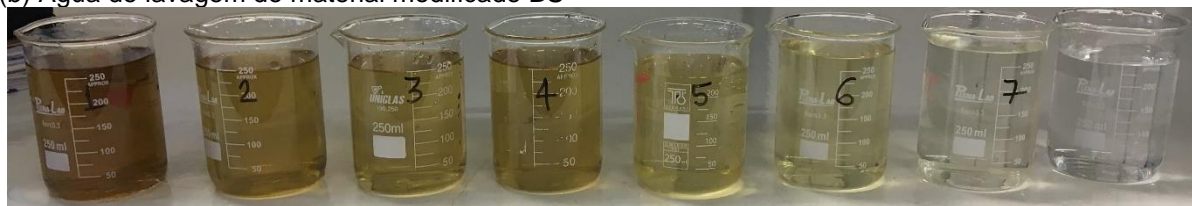
Figura 18- Imagens das 7 lavagens realizadas nos materiais: (a) BT, (b) BS, (c) BD e (d) BV, respectivamente.



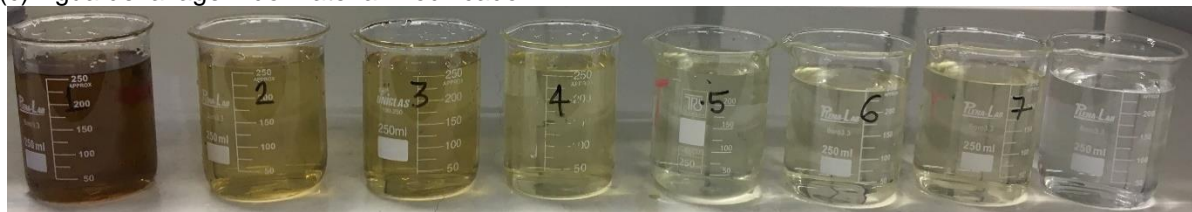
(a) Água de lavagem do material modificado BT



(b) Água de lavagem do material modificado BS



(c) Água de lavagem do material modificado BD

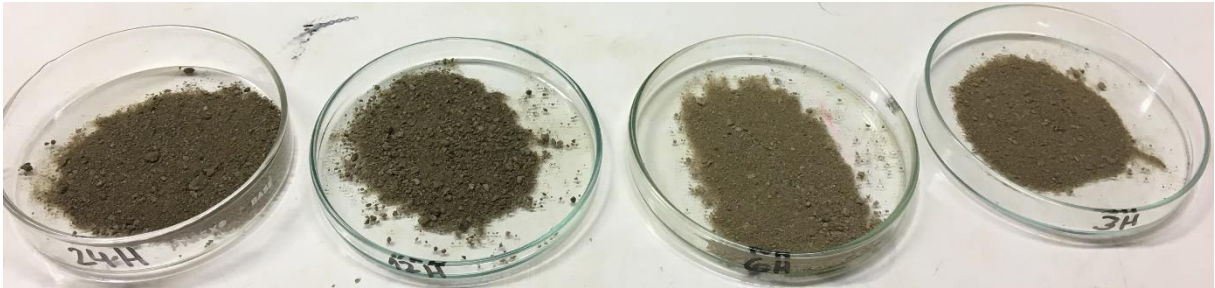


(d) Água de lavagem do material modificado BV

Fonte: Autora (2019).

Após lavados, esses materiais foram novamente secos em estufa à temperatura de 60°C, macerados para uso nos experimentos e devidas caracterizações; e armazenados. Na Figura 19 é apresentado aspecto visual dos materiais modificados:

Figura 19- Materiais modificados com íons férricos da esquerda para direita: BV, BD, BS e BT.



Fonte: Autora (2019).

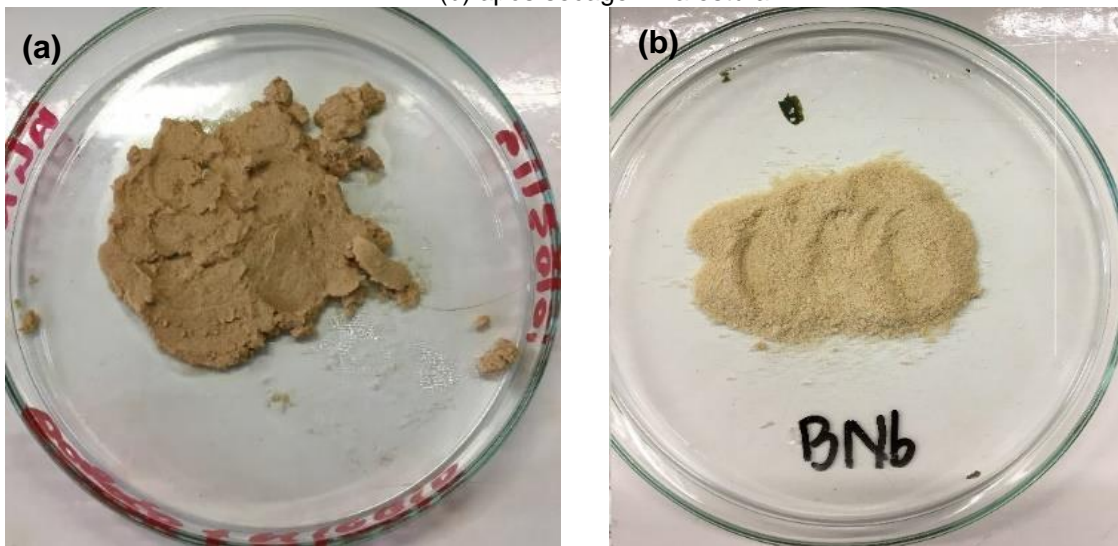
#### 4.2.4 Formação do bagaço como suporte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Esse procedimento foi adaptado de PAIVA et al (2008), TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO (2008) e LACERDA et al. (2017) que obtiveram argilas bentonitas como suporte para óxidos de nióbio utilizadas para catálise de oxidação. No presente caso, ao invés de se ter a argila como suporte, propôs-se para atuação desse, o bagaço de cana *in natura*(B) e com tratamento alcalino (BNa).

Desse modo, B na granulometria de 100 *Mesh* foi colocado na quantidade de 0,1 g em um béquer de 50mL e nesse foi adicionado lentamente água destilada na quantidade de 25 mL até inchamento por 24h.

Após sob agitação magnética e aquecimento à 60°C, quando houve estabilização da temperatura foi adicionado 0,1 g de pentóxido de nióbio hidratado doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), permanecendo até que houvesse evaporação da água e formação de uma pasta entre o bagaço com óxido. Na Figura 20 é apresentada a (a) estrutura de pasta formada e (b) após secagem na estufa a 60°C, denominado BNb.

Figura 20- Pasta formada pelo Bagaço de cana-de-açúcar com (a) pentóxido de nióbio hidratado, e (b) após secagem na estufa.



Fonte: Autora (2019).

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.3.1 Difração de raios X (DRX)

As análises das estruturas cristalinas que constituem os materiais foram realizadas pelo equipamento da marca RIGAKU, modelo ULTIMA IV, pertencente Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As condições experimentais para análises foram: radiação Cu K $\alpha$  operando a 40 kV e 30mA, varredura contínua com passo de 0,02 $^\circ$ , velocidade 1 $^\circ$ /min e ângulo de varredura de 5 $^\circ$  a 120 $^\circ$ .

### 4.3.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorbância na região do infravermelho dos materiais foram realizados em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo IR PRESTIGE-21, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As análises foram realizadas na faixa de 400 e 7800 cm $^{-1}$ , com número de scan de 64, e resolução 4 cm $^{-1}$ , utilizando-se pastilhas com 1,0 mg de amostras e 100 mg de KBr.

### 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão por efeito de campo (MEV-FEG)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas medidas de aproximação de 1,0 KX e 5,0 KX, nas amostras recobertas com ouro.

Foi utilizado equipamento da Marca TESCAN, Modelo VEGA 3 pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

### 4.3.4 Análise de Potencial zeta ( $\zeta$ )

As amostras dos materiais foram maceradas e pesadas em balança analítica com massa de 0,1 g cada, colocadas em tubos falcon de 50mL e adicionado volume de 10 mL de água destilada. Foram ajustados para cada amostra os seguintes pH 3,0; 5,0; 7,0 e 10. Após serem homogeneizados, as amostras foram encaminhadas para análise do equipamento Marca MALVERN, Modelo NANO ZS90 pertencente ao

Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG); e os dados verificados através do programa Zetasizer Nano Z90.

#### 4.3.5 Área superficial interna (BET)

A determinação da área superficial interna dos materiais foi determinada utilizando método BET (Brunauer et al., 1938) através de Analisador de área superficial, marca NOVATOUCH TM, modelo QUANTACHROME INSTRUMENTS, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

#### 4.3.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

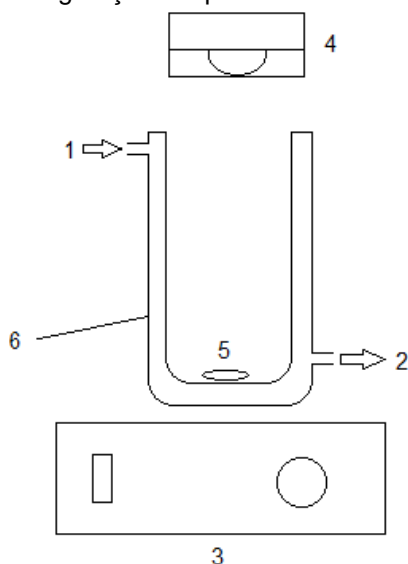
Para determinação do *band gap* dos materiais foram obtidos espectros de reflectância difusa (DRS) na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) no equipamento Varian 300, na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, equipado com esfera integradora e utilizando BaSO<sub>4</sub> como padrão de reflectância.

## 4.4 PROCESSO FOTO-FENTON

### 4.4.1 Reator Fotoquímico

Os ensaios de degradação dos processos foto-Fenton e de fotocatalise do corante PR5 foram realizados em reator fotoquímico convencional de bancada com capacidade de 250 mL, equipado com agitador magnético da marca HANNA INSTRUMENTS modelo HI190M, refrigeração com água e com lâmpadas posicionadas à distância aproximada de 2 cm do reator. Na Figura 21, é apresentado o esquema do reator fotoquímico utilizado.

Figura 21- Esquema do reator fotoquímico: 1- Entrada de água de refrigeração, 2-Saída da água, 3- Agitador Magnético, 4- Lâmpada LED afastada 2 cm do reator, 5- Ímã, 6- Recipiente de 250 mL de vidro borosilicato com sistema de refrigeração acoplado.



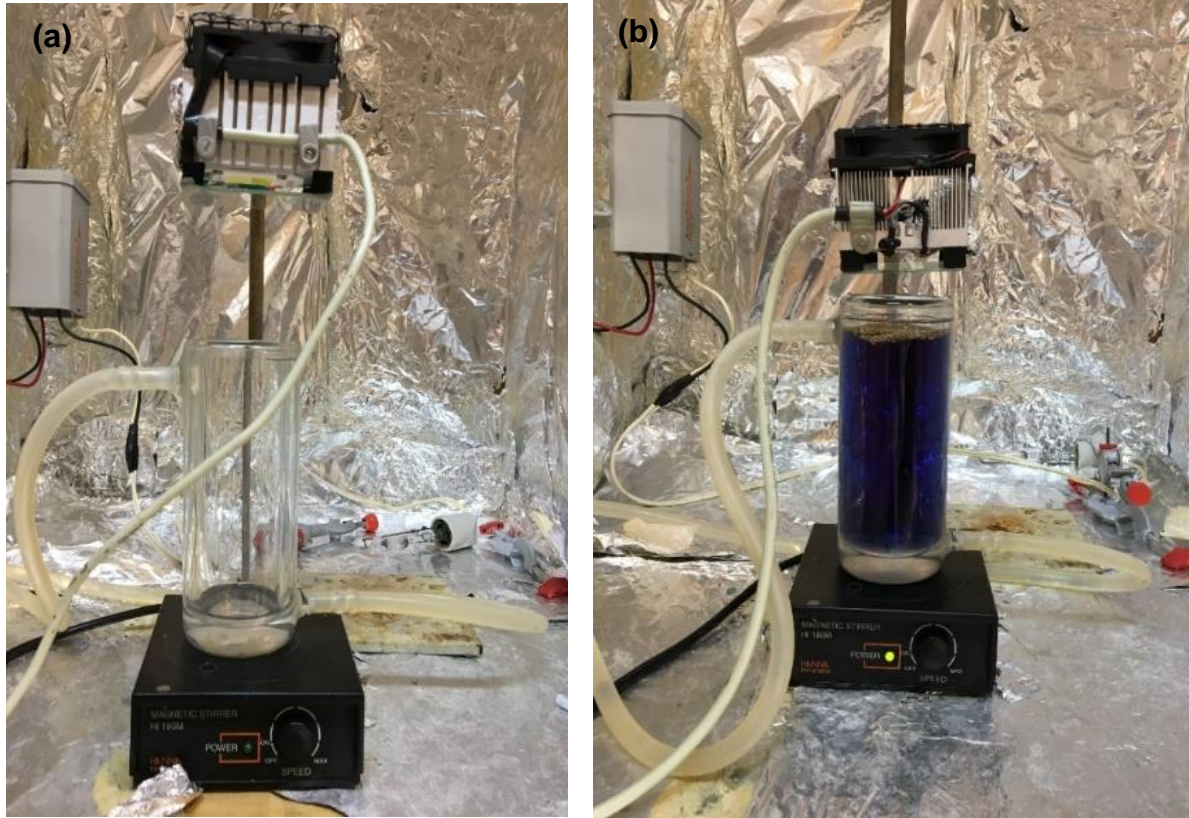
Fonte: Autora (2019)

Para degradações de processo foto-Fenton foi utilizada radiação por LED (*light emitting diode*) emissor na região da luz visível (280 a 700 nm) e potência de 50W.

A concentração de PR5 foi  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , não tendo sido realizado nenhum ajuste no pH dessa solução durante os ensaios (5,8-6,2), adicionando-se 0,2 g de material impregnado com Fe (III). Os ensaios de foto-Fenton foram realizados na presença e ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%v/v). Após padronização, utilizando método da permanganometria (SKOOG et al, 2006), sendo utilizado para cada ensaio a concentração de peróxido de  $28,78 \text{ mg L}^{-1}$  ( $10 \mu\text{L}$ ). Na Figura 22 são apresentadas imagens do reator fotoquímico utilizado.



Figura 22- Imagens do (a) reator fotoquímico de bancada e (b) reator em operação com solução PR5 iniciando processo de foto-Fenton.



Fonte: Autora (2018).

Alíquotas de 5 mL foram coletadas em tempos pré-determinados, para processo foto-Fenton em 5 min até completar 30 min (6 amostras). Todas as alíquotas foram armazenadas em frascos âmbar de vidro de 10 mL. Para o processo foto-Fenton foi também adicionado 10% do volume coletado de  $\text{NaHSO}_3$  ( $10,4 \text{ g L}^{-1}$ ) para interromper a ação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Foram filtradas em filtro de acetato de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$  da marca UNIFIL e monitoradas por espectrofotômetro UV-VIS.

#### 4.5 PROCESSO FOTOCATÁLISE

Para o processo de Fotocatálise foi utilizado mesmo reator como apresentado nas Figuras 25 e 26, com lâmpada LED emissor na região da luz ultravioleta (375 a 380 nm), potência de 50W, 250 mL de PR5 (30 mg L<sup>-1</sup>), 0,2g de B ou BNa com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para processo de Fotocatálise com presença e ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (22,16 mg L<sup>-1</sup>, volume utilizado: 65 µL).

Alíquotas de 5 mL foram coletadas de 30 em 30 min até completar 180 min (6 amostras), filtradas em filtro de acetato de celulose de 0,45 µm da marca UNIFIL, monitoradas por espectrofotômetro UV-VIS.

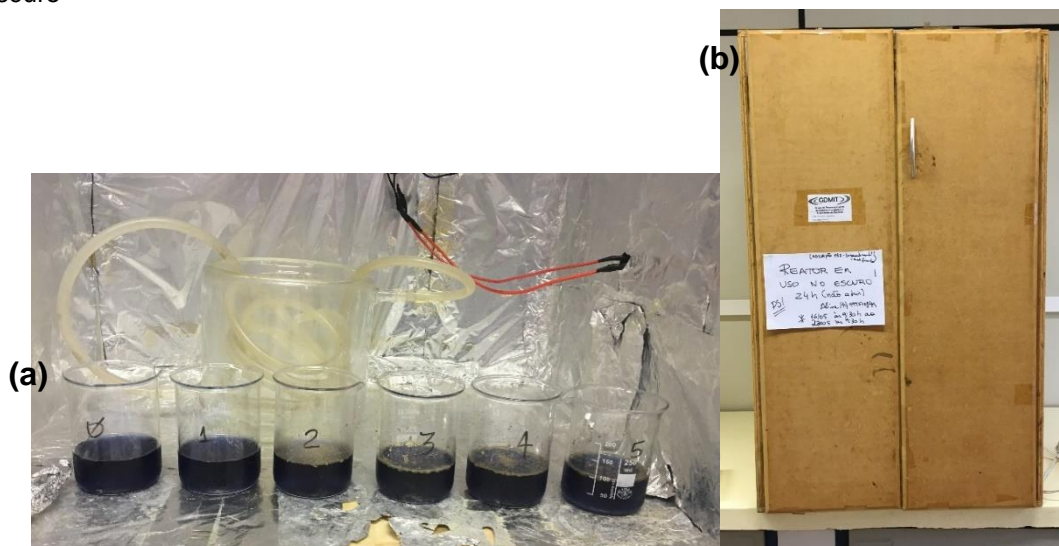
##### 4.5.1 Ensaio de adsorção no escuro

Dentro do mesmo suporte do reator fotoquímico utilizado para os dois POA, foi realizado para a adsorção no escuro dos materiais de ambos processos.

Conforme Figura 23, soluções de 100 mL de corante PR5 (30 mg L<sup>-1</sup>) foram colocadas em béquer de 250 mL, com 0,1g de cada material, mantendo pH inicial da solução de corante PR5 (pH=5,80). Após agitação por 1min, foram mantidas em repouso numa câmara escura no período de 24h, sendo coletadas alíquotas antes e após o período para monitoramento,

As medidas de pH dessas soluções também foram monitoradas antes e após os ensaios em pHmetro da marca METROHM modelo 827.

Figura 23- (a) Soluções de corante dispostas dentro da câmara do reator fotoquímico para ensaio de adsorção no escuro e (b) câmara do reator fotoquímico também utilizada para realização da adsorção no escuro



#### 4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em agitador do Modelo SP 222, Marca Labor, apresentado na Figura 24, com temperatura controlada a  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , velocidade de 135 rpm, em erlenmeyer de 250 mL utilizando-se um volume de 167 mL de solução de corante PR5 na concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  e 0,13 g de cada material. As amostras foram coletadas no volume de 6,0 mL em frascos âmbar de vidro de 60 em 60 min até tempo de 360 min.

Figura 24- Imagem de um dos ensaios de adsorção realizado no laboratório



Fonte: Autora (2019)

Os valores de pH das soluções foram monitorados antes e após os ensaios em pHmetro da marca METROHM modelo 827, e a taxa de retenção foi realizada por meio da equação (15):

$$q = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100\% \quad (15)$$

Sendo:

- q: quantidade de adsorbato adsorvida (%);
- $C_i$ : concentração inicial do adsorbato ( $\text{mg. L}^{-1}$ );
- $C_f$ : concentração final do adsorbato ( $\text{mg. L}^{-1}$ )

## 4.7 AVALIAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO GERADOS

As alíquotas coletadas para análise dos subprodutos de degradação foram conforme indicam as metodologias, de tempo em tempo para cada POA.

### 4.7.1 Peróxido de Hidrogênio Residual

A determinação do peróxido de hidrogênio residual foi realizada utilizando-se a metodologia de Nogueira et al. (2005) através da reação com metavanadato de amônio, nas absorvâncias medidas no comprimento de onda 446 nm. Devido a diferença na concentração de peróxido de hidrogênio utilizada nos POA, foram realizadas duas curvas analíticas: I) faixa linear de 0,5 a 8 mg L<sup>-1</sup> com coeficiente de correlação de 0,997, limite de detecção 0,367 mg L<sup>-1</sup> e quantificação de 1,233 mg L<sup>-1</sup>; e II) faixa linear de 10 a 70 mg L<sup>-1</sup> com coeficiente de correlação de 0,999, limite de detecção 0,0026 mg L<sup>-1</sup> e quantificação de 0,4076 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.7.2. Determinação de Fenóis totais

A determinação de fenóis foi realizada através do procedimento descrito pela NBR 10740/89 (ABNT, 1989), nas absorvâncias medidas no comprimento de onda 700 nm, utilizando curva analítica na faixa linear de 2 a 50 mg L<sup>-1</sup> com coeficiente de correlação de 0,993, limite de detecção 1,357 mg L<sup>-1</sup> e quantificação de 4,525 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.7.3 Determinação de Aminas Aromáticas

A determinação de aminas aromáticas foi realizada utilizando-se método espectroscópico baseado no estudo de Pielesz et al., 2002, nas absorvâncias medidas no comprimento de onda 520nm, utilizando curva analítica na faixa linear de 0,1 a 1 mg L<sup>-1</sup> com coeficiente de correlação de 0,994, limite de detecção 0,0246 mg L<sup>-1</sup> e quantificação de 0,784 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.7.4 Determinação da lixiviação de íons férricos

A determinação de íons férricos foi realizada através da metodologia desenvolvida por HARRIS (2001) e ATKINS (1975), nas absorvâncias medidas no comprimento de onda de 508 nm, e também devido a diferença na concentração de íons férricos nos materiais, foram realizadas duas curvas analíticas: I) faixa linear de 0 a 4 mg L<sup>-1</sup> com coeficiente de correlação de 0,993, limite de detecção 0,367mg L<sup>-1</sup>

e quantificação de 1,233 mg L<sup>-1</sup>; e II) faixa linear de 0 a 2,5 mg L<sup>-1</sup> com coeficiente de correlação de 0,999, limite de detecção 0,0026 mg L<sup>-1</sup> e quantificação de 0,04076 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.7.4.1 Espectrometria de absorção atômica (EAA)

A quantificação dos íons férricos lixiviados do BCM<sub>4</sub> e BCM<sub>2</sub> foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica em chama, marca VARIAN, modelo AA240FS, equipado com lâmpada de ferro ( $\lambda=258,3\text{nm}$ ) e chama oxidante de ar/acetileno. O método utilizado foi a metodologia padrão APHA-AWWA (1998).

Para curva de calibração dos íons férricos foram realizadas diluições de padrão de ferro de 100 mg L<sup>-1</sup> para 10 mg L<sup>-1</sup> e a partir dessa última, para concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 7,5 no volume de 50 mL.

### 4.8 MONITORAMENTO ESPECTROSCÓPICO

O monitoramento das degradações e adsorções do corante PR5 foi realizado em espectrofotômetro UV-VIS, marca VARIAN, modelo CARY 50, pertencente ao Laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, na faixa de 200 a 800 nm, considerando 598 nm o pico para corante PR5 tendo como referência água destilada.

Para as determinações das análises do efluente após POA foi utilizado espectrofotômetro UV-VIS, marca SHIMADZU, modelo MultiSpec-1501, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

O método utilizado seguiu a metodologia padrão APHA-AWWA (1998). Para cálculo da porcentagem de degradação foi calculada utilizando-se a seguinte equação (2):

$$\% \text{ degradação} = (1 - a_f/a_i) \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

$a_f$ : absorvância da solução inicial;

$a_i$ : absorvância da solução final das amostras em um tempo reacional qualquer.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados será dividida em 2 partes, de acordo com o metal utilizado na preparação do bagaço de cana-de-açúcar para imobilização e/ou suporte: Ferro (5.1) e Nióbio (5.2), respectivamente.

### 5.1 Avaliação da imobilização de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) no bagaço de cana

Neste tópico serão apresentadas as características físico-químicas do material preparado, os resultados dos ensaios do processo foto-Fenton e adsorção, análise dos subprodutos de degradação e reutilização do bagaço de cana-de-açúcar com íons férricos imobilizados.

#### 5.1.1 Caracterização

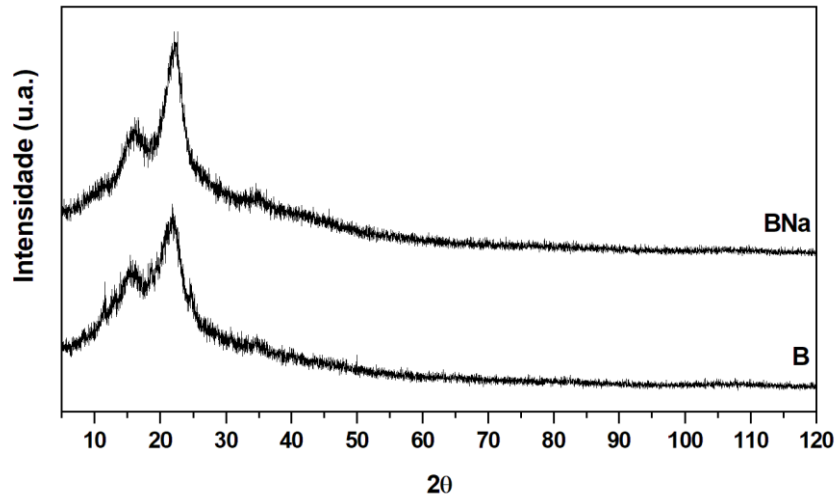
##### 5.1.1.1 DRX

Os difratogramas obtidos para bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B) e o bagaço após tratamento alcalino (BNa), Figura 25, apresentaram característica de material amorfo conforme descreve a literatura referente às frações de hemicelulose e lignina (PHINICHKA e KAENTHONG, 2018).

Os picos de difração observados são referentes à cristalinidade da celulose, na faixa de  $10^\circ$  a  $18^\circ$ , devido a presença de celulose I, pico mais largo; e entre  $22,2^\circ$  e  $22,7^\circ$  pico mais agudo, referente às formas cristalinas de celulose (MOUTTA et al., 2013, PHINICHKA e KAENTHONG, 2018, PEREIRA et al., 2011).

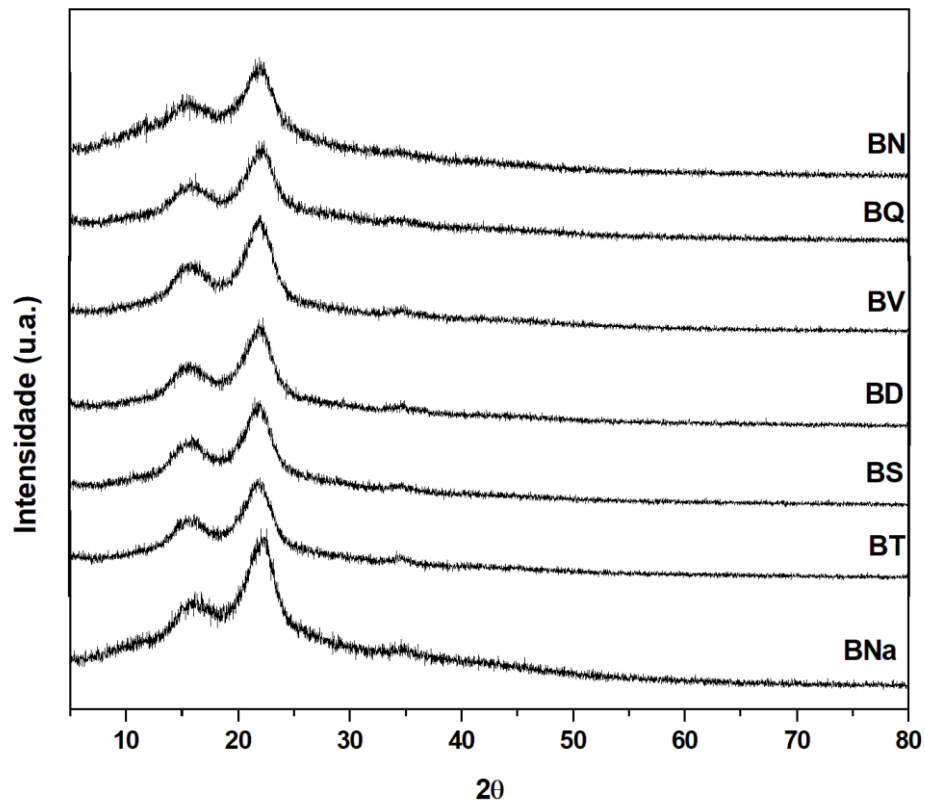
Quando ocorre o tratamento alcalino há a remoção de lignina e hemicelulose. Pode-se observar que no difratograma obtido para BNa um pico mais acentuado do que em B, evidenciando que provavelmente tenha prevalecido a presença de celulose no material, pela remoção de lignina e/ou hemicelulose.

Figura 25- Difratoograma obtido para bagaço de cana-de-açúcar (B) e após tratamento alcalino (BNa)



Na Figura 26 são apresentados os difratogramas obtidos para materiais imersos na solução de ferro em diferentes intervalos de tempo. Como a partir do ângulo de  $80^\circ$  não houve diferença no espectro devido à característica amorfa da hemicelulose e da lignina (CARVALHO et al., 2011), esta região foi desconsiderada para a construção do gráfico.

Figura 26- Difratoogramas obtidos para materiais imobilizados com  $\text{Fe}^{3+}$  nos diferentes intervalos de tempo para seguintes materiais: BT (3h), BS (6h), BD (12h), BV (24h), BQ (48h), BN (96h) e BNa.

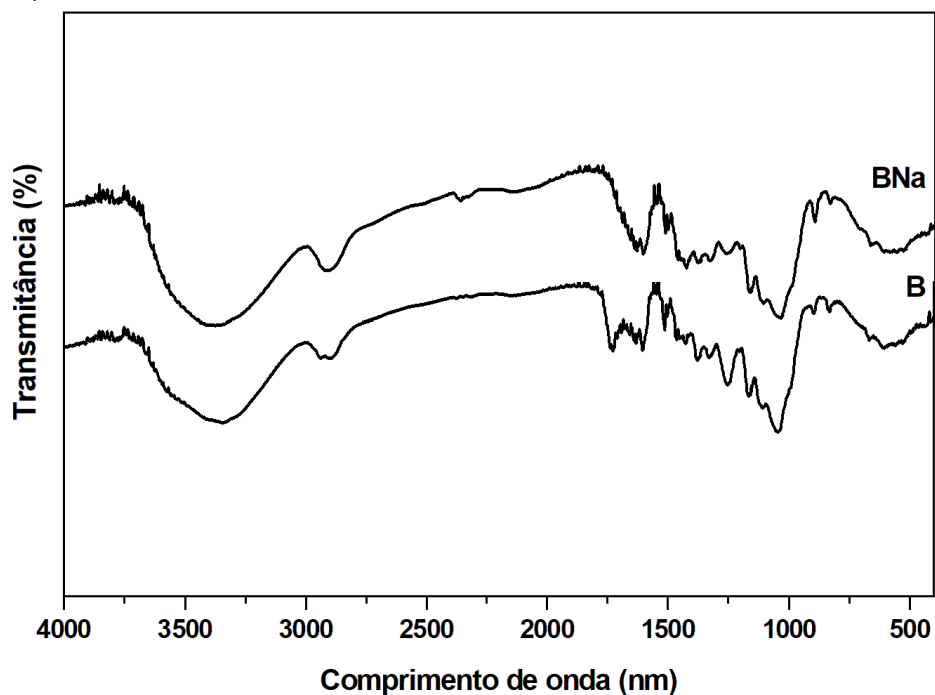


Os difratogramas obtidos não revelaram alterações significativas na estrutura da celulose presente e predominante no bagaço de cana-de-açúcar, indicando que provavelmente a maioria dos íons Fe (III) foram adsorvidos apenas na superfície do material, sendo por isso necessário outras técnicas de caracterização para contribuir na discussão dos resultados encontrados nesta análise.

#### 5.1.1.2 FTIR

Os espectros de absorbância na região do infravermelho (FTIR) obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B) e o bagaço após tratamento alcalino (BNa), Figura 27, apresentaram característica de material amorfo conforme descreve a literatura referente às frações de hemicelulose e lignina.

Figura 27- Espectro de infravermelho obtido para bagaço de cana-de-açúcar (B) e após tratamento alcalino (BNa).



De acordo com a literatura os números de onda compreendidos entre 3600 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  são responsáveis pela identificação dos grupos mais comuns e entre 1200 e 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a impressão digital de identificação dos compostos (HOLLER et al., 2009). Os valores de número de onda mais comuns encontrados na literatura para bagaço de cana *in natura* são apresentados na Tabela 6.



Tabela 6- Modos de vibração obtidos para bagaço de cana *in natura* na literatura

Tipos de ligação	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Especificação da ligação	Referências
O-H	3396	Estiramento dos grupos presentes na lignina e carboidratos	MOUTTA et al. (2013) e CORRALES et al. (2012)
C-H	2920	Vibrações	MOHOMANE et al. (2017)
O-CH <sub>3</sub>	2852	Vibrações de grupos presentes na lignina	MOUTTA et al. (2013) e CORRALES et al. (2012)
C=O	1722	Deformação de Estiramento devido presença de ácido carboxílico na hemicelulose	MOHOMANE et al. (2017) e REZA e AHMARUZZAMAN (2016)
C=C	1607	Vibração de deformação angular do anel aromático de ligninas e hemiceluloses	GUILHERME et al. (2015) e PHINICHKA e KAENTHONG (2018)
C=C	1553	Vibração de deformação angular do anel aromático de ligninas e hemiceluloses	GUILHERME et al. (2015) e PHINICHKA e KAENTHONG (2018)
C-O	1242	Deformação axial dos ácidos carboxílicos, correspondente composição da celulose	MILANI et al. (2018) e PEREIRA et al. (2011)
O-H	1051	Estiramento vibracional de grupos primários e secundários presentes presentes na estrutura da celulose e lignina	MOUTTA et al. (2013), CORRALES et al. (2012) CARVALHO et al. (2011)
C-O-C	789	Deformação angular atribuído a ligações entre monossacarídeos	CORRALES et al. (2012)
C-H	573	Estiramento anel aromático	HOLLER et al. (2009)

Comparando o bagaço antes e após o tratamento alcalino, observou-se um deslocamento das bandas na faixa de 3500 a 2000 cm<sup>-1</sup> e de 1500 a 400 cm<sup>-1</sup>. Além disso, fica evidente uma diminuição da banda em torno de 1730 cm<sup>-1</sup>, que pode ser decorrente da quebra das ligações do ácido carboxílico da hemicelulose ou mesmo da lignina (BARTOS et al, 2009).

O tratamento alcalino da celulose pode causar alterações em sua composição química (SUN e CHENG, 2002 e SILVA et al, 2009). Embora Taha et al. (2007) afirmam que a composição da lignina permanece constante, foi possível observar no presente trabalho o aparecimento de coloração marrom durante a realização do tratamento alcalino, conforme Figura 28, que é uma possível evidência da remoção de outros materiais que não a celulose.

Figura 28- Solução alcalina com bagaço de cana após 1h30min de aquecimento e agitação



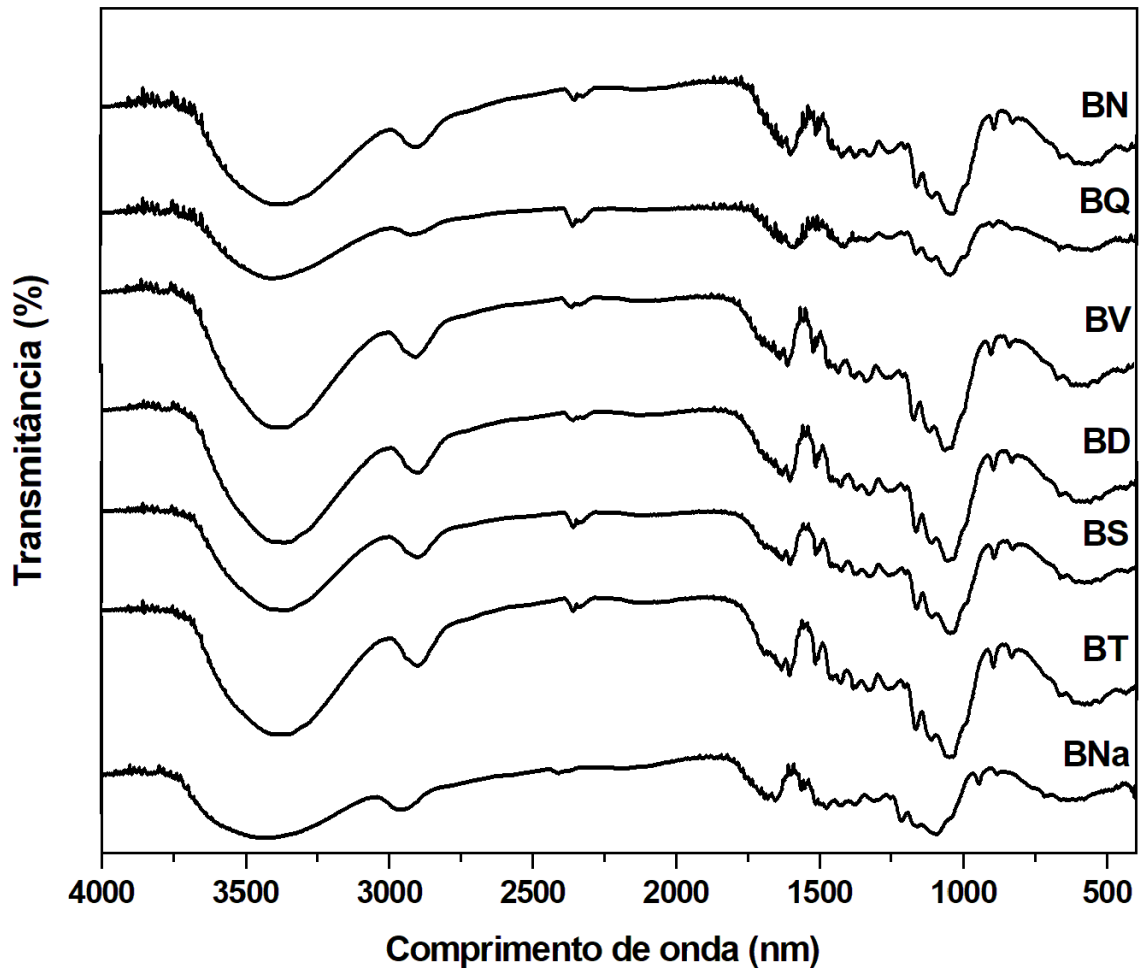
Fonte: Autora (2019)

A concentração da solução alcalina e o tempo de imersão são parâmetros importantes que podem controlar a cristalinidade do material conforme descrevem diversos estudos como Liu e Dai, 2007; SAWPAN, PICKERING e FERNYHOUGH, 2011; MWAIKAMBO e ANSELL, 2006; DAS e CHAKRABORTY, 2006; GASSAS e BLEDZKI, 1999 e OUSHABI et al., 2017. Tais autores observaram que essas partes amorfas das fibras, principalmente hemicelulose, lignina e ceras, são dissolvidas em diferentes extensões e a alteração da composição química também pode levar a alteração de propriedades.

Pode-se considerar que, neste estudo, a solução alcalina possibilitou a remoção de materiais amorfos e lignina, que tem a característica de ser hidrofóbica e amorfa, devido à quebra da ligação éster. Alguns autores descrevem que tais materiais estão presentes principalmente próximos à camada superficial do bagaço, promovendo assim, após o tratamento, um aumento da porosidade e da superfície interna (MWAIKAMBO e ANSELL, 2006; KUMAR SINHA, NARANG, e BHATTACHARYA, 2017, MUKHERJEE, GANGULY e SUR, 1993; VIJAV et al., 2019).

Na Figura 30 são apresentados os espectros de absorvância na região do infravermelho (FTIR) obtidos para materiais imersos na solução de ferro em diferentes intervalos de tempo. Após a imersão em diferentes tempos do BNa em solução de cloreto de ferro, não foram observadas alterações significativas nos espectros, o que representa que as bandas características da celulose prevaleceram.

Figura 29- Espectros de infravermelho obtidos para materiais imobilizados com  $\text{Fe}^{3+}$  nos diferentes intervalos de tempo: BT (3h), BS (6h), BD (12h), BV (24h), BQ (48h), BN (96h) e BNa.



As bandas de absorção em  $3396$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de alongamento das ligações O-H e C-H nos polissacarídeos, o primeiro ocorre devido à vibração de alongamento do grupo hidroxila, envolvidos nas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares na celulose (GLUGOSKI et al., 2016) e em  $2920\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento C-H dos grupos da lignina (De OLIVEIRA et al., 2013 e CORRALES et al., 2012), assim como as bandas típicas atribuídas à celulose foram observadas na região de  $1607 - 1051\text{ cm}^{-1}$ , conforme descrito na Tabela 6.

Os resultados de FTIR e DRX não mostraram alterações significativas na estrutura da celulose, que é predominante no bagaço da cana-de-açúcar. Portanto, provavelmente a maioria dos íons  $\text{Fe}(\text{III})$  foram adsorvidos apenas na superfície do material.

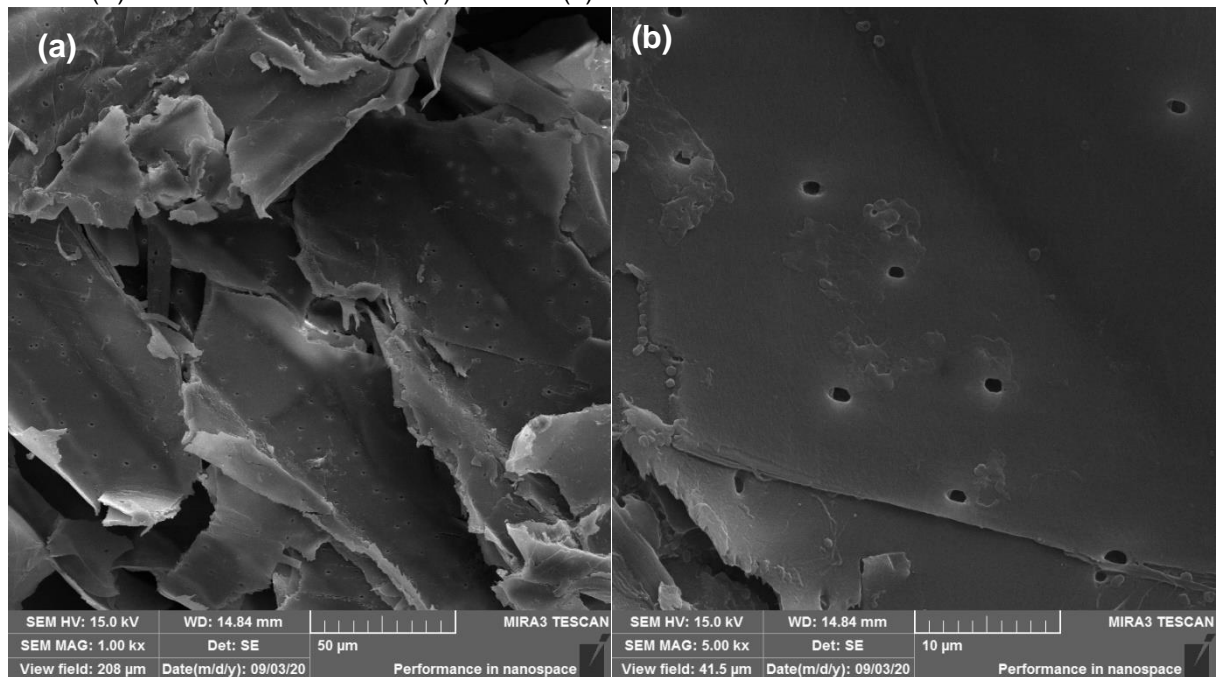
### 5.1.1.3 MEV-FEG

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para verificar alguma diferença morfológica entre o bagaço de cana-de-açúcar e os materiais modificados, assim como também foram realizadas análises elementares pontuais por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) em três pontos diversos de cada material para cálculo da média de composição química.

#### 5.1.1.3.1 Bagaço de cana-de-açúcar e com tratamento alcalino

As imagens obtidas para bagaço de cana-de-açúcar (B) com aumento de 1000x (a) e 5000x (b), apresentadas na Figura 30, mostraram que existe uma superfície lisa composta por uma distribuição de tamanho de poros característicos de macroporos (diâmetro de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ ) na superfície do material, corroborando com resultados encontrados nos estudos de Almeida et al. (2016), Ribeiro et al. (2014), Silva e Oliveira (2012), Belisário et al. (2011), Rezende et al. (2011) e Silva et al. (2007).

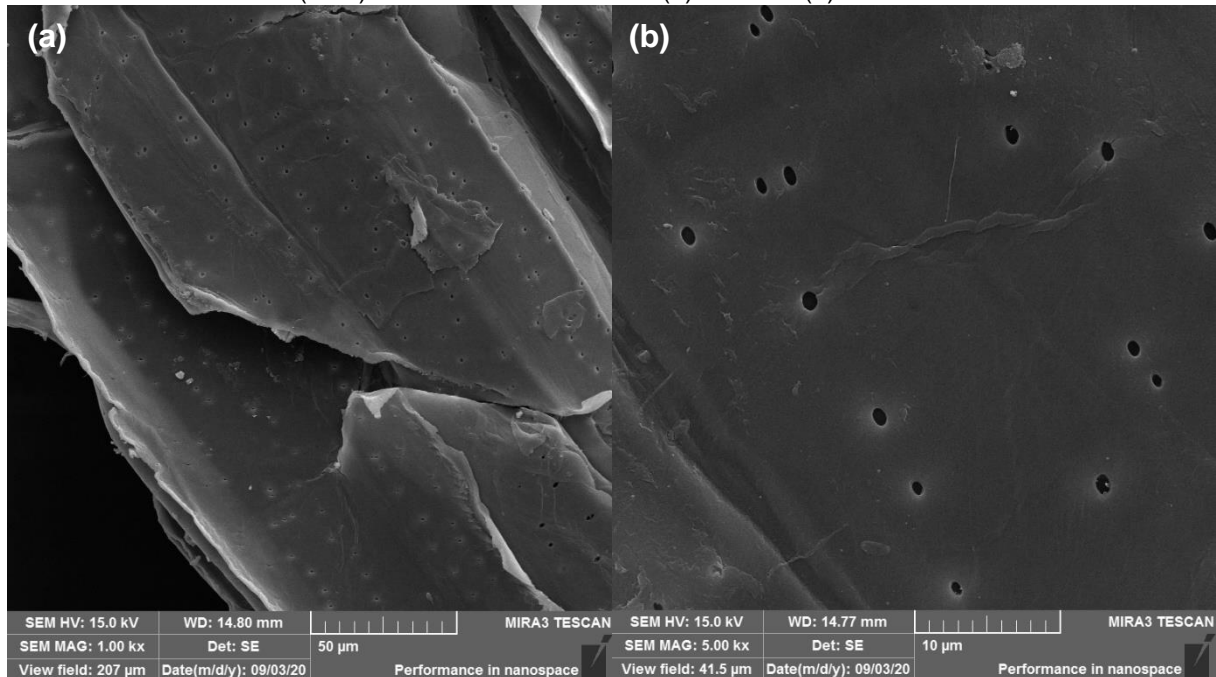
Figura 30- Imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida para bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B) com aumento de 1000x (a) e 5000x (b).



Na Figura 31, as imagens obtidas para bagaço de cana-de-açúcar com tratamento alcalino (BNa) mostraram características similares ao do bagaço sem

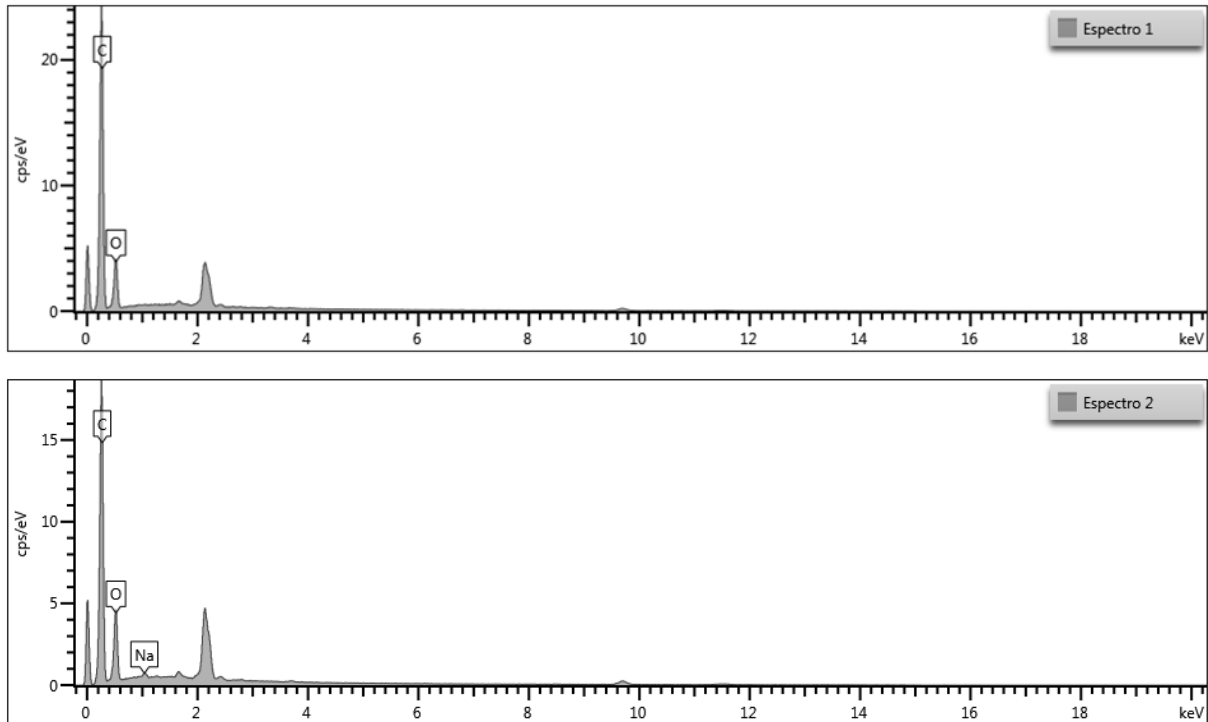
tratamento, trazendo evidências de que não se observam modificações da morfologia na superfície do material.

Figura 31- Imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida para bagaço de cana-de-açúcar com tratamento alcalino (BNa) com aumento de 1000x (a) e 5000x (b).



A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é apresentada na Figura 32; indicando que praticamente não houve identificação de metais na superfície do material e que os átomos de Na são observados apenas quando há tratamento alcalino, inexistindo presença significativa de outros elementos detectados no EDS no bagaço de cana e com tratamento alcalino. Os outros picos que aparecem são referentes aos átomos de ouro (Au), pois os materiais foram recobertos com esse metal para melhor visualização da superfície pelo equipamento.

Figura 32- Elementos identificados por espectroscopia de energia dispersiva para bagaço de cana-de-açúcar (B)- Espectro 1 e com tratamento alcalino (BNa)- Espectro 2.



A composição química dos elementos identificados pelo EDS é apresentada na Tabela 7; e há predominância de carbono e oxigênio, com pouca representação de átomos de sódio do tratamento alcalino no material BNa, correspondendo com as imagens obtidas sem muita alteração na morfologia do bagaço, como praticamente não houve desvio padrão nas composições quantitativas, estas não foram indicadas.

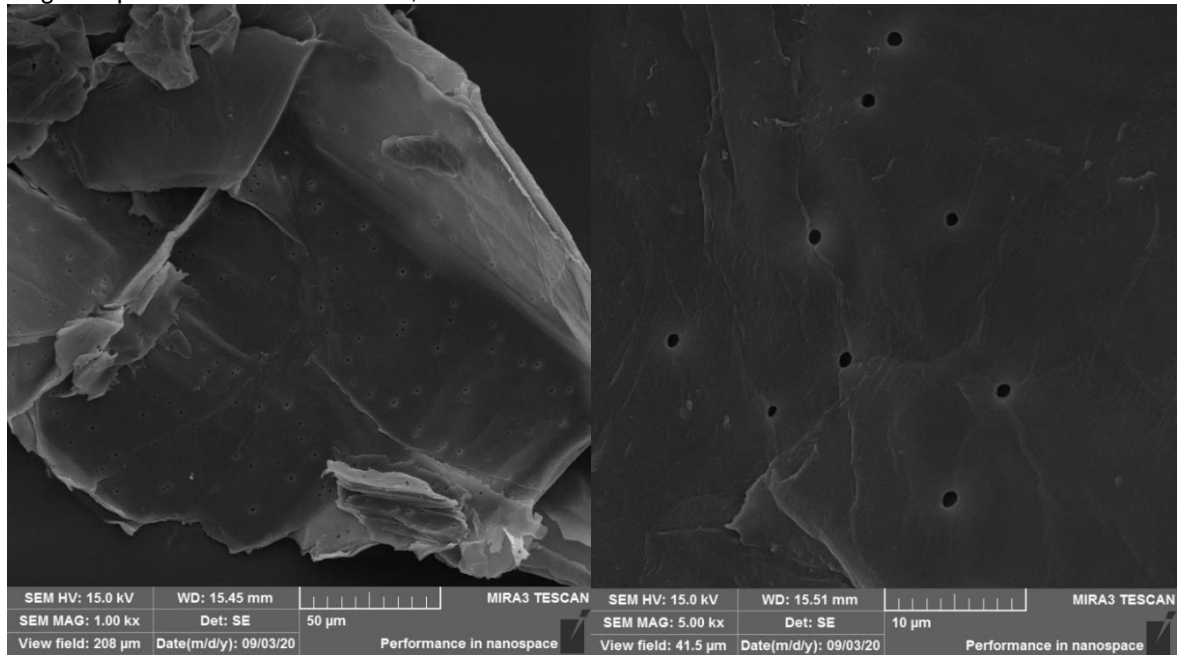
Tabela 7- Percentual dos elementos identificados por EDS para bagaço de cana-de-açúcar (B) e com tratamento alcalino (BNa).

Elemento	B (%)	BNa (%)
C	72,71	72,61
O	27,29	27,23
Na	-	0,16
Total:	100	100

#### 5.1.1.3.2 Bagaço de cana-de-açúcar modificado com íons férricos

Os MEV com aumento de 1000x (a) e 5000x (b) obtidos para materiais imersos na solução de ferro em diferentes intervalos de tempo são apresentados nas Figuras 33 a 38; e respectivo mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva indicado com letra (c).

Figura 33- Imagens obtidas para BT 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.



(c)

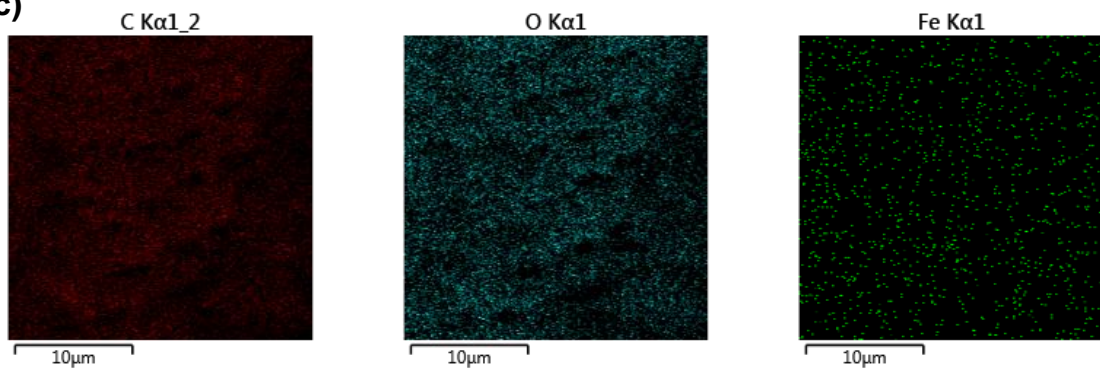


Figura 34- Imagens obtidas para BS 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.

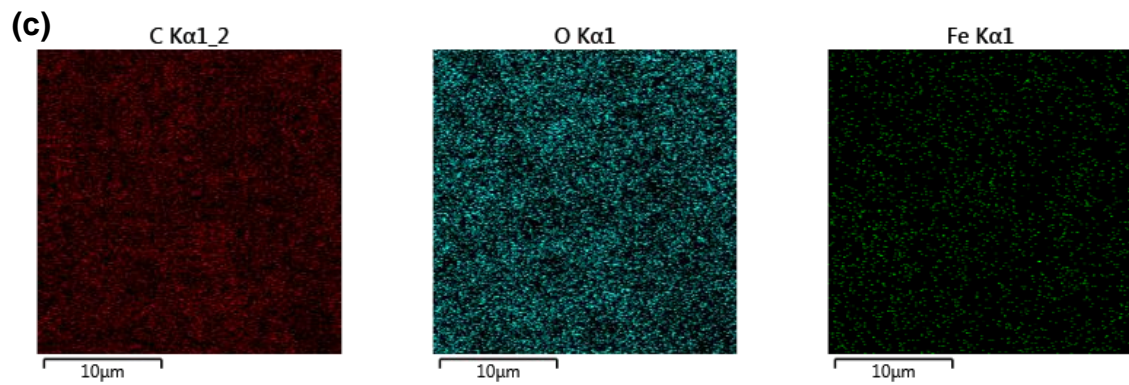
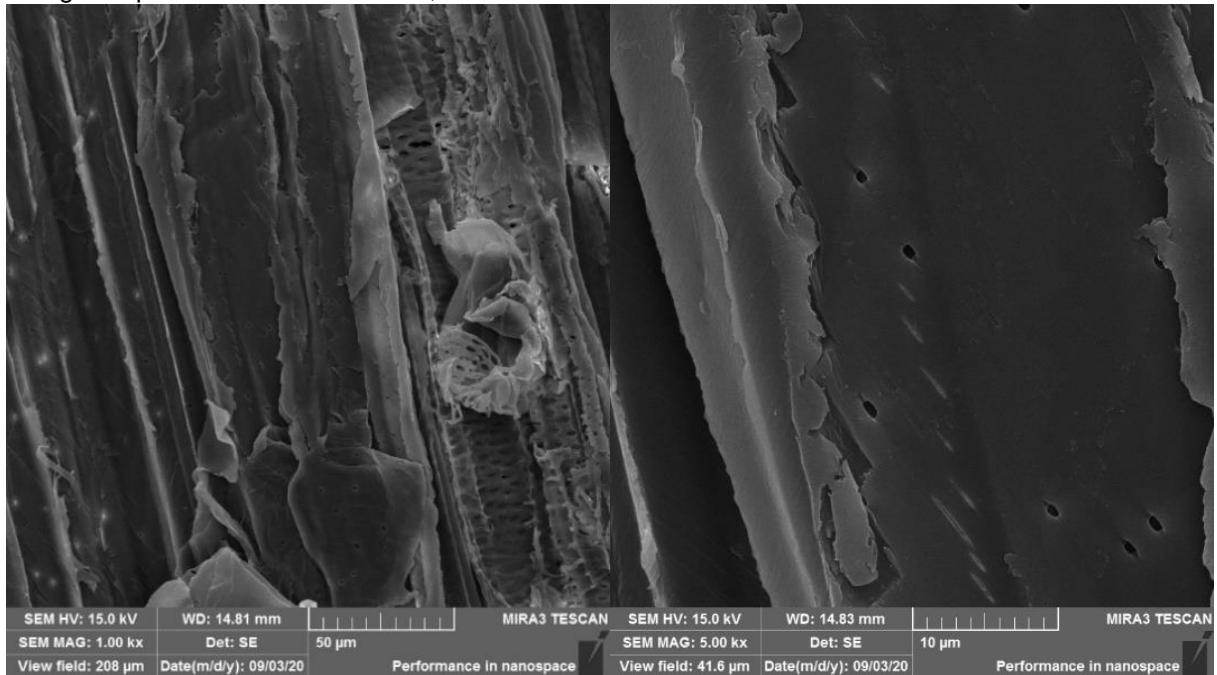
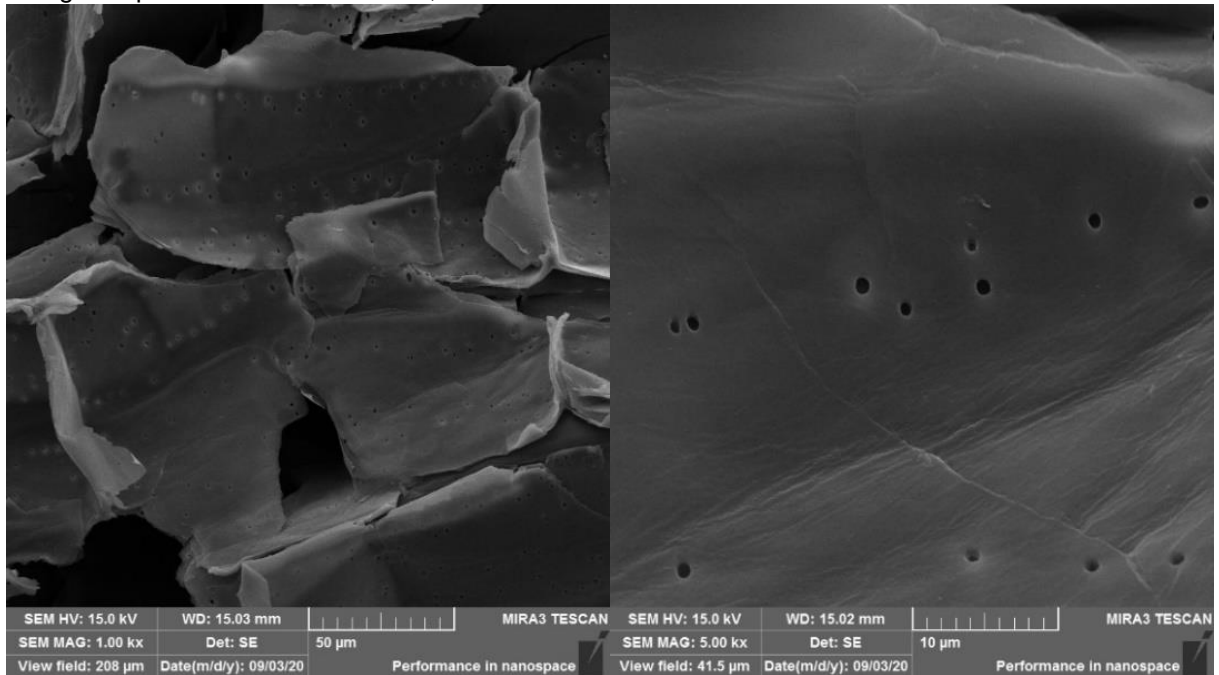




Figura 35- Imagens obtidas para BD 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.



(c)

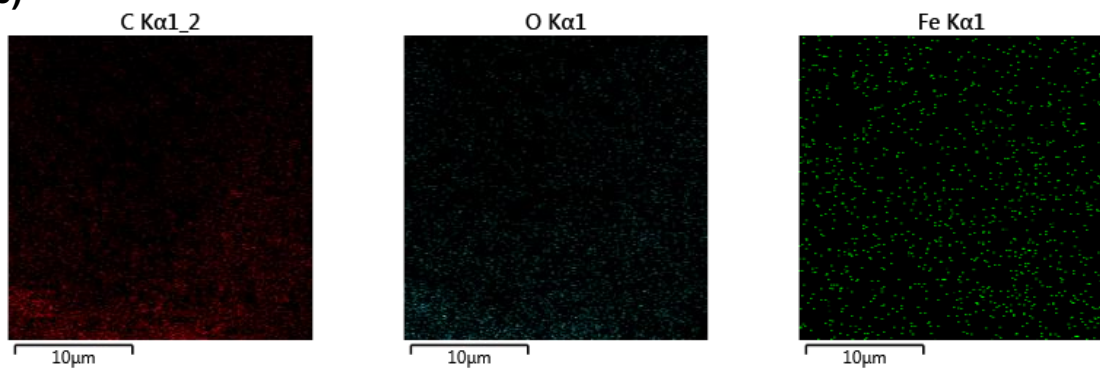


Figura 36- Imagens obtidas para BV 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.

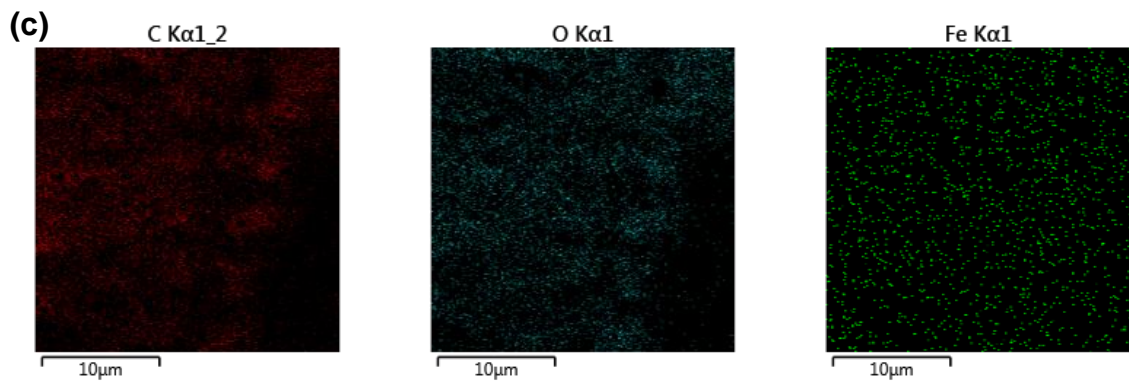
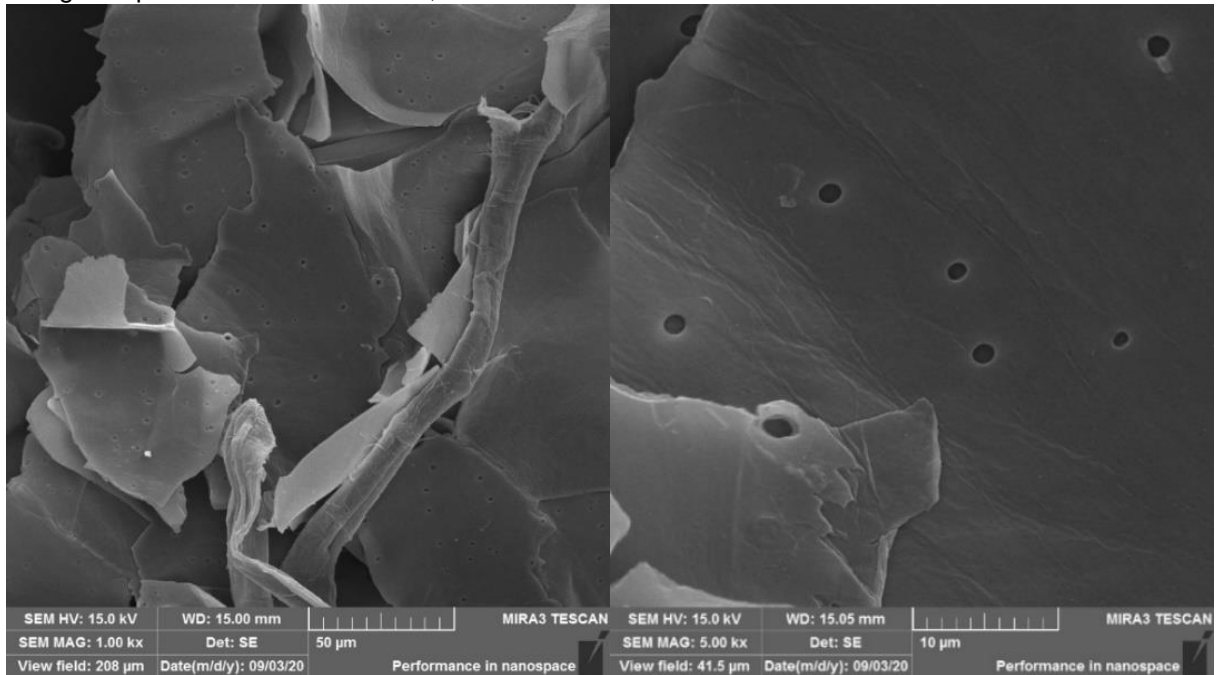
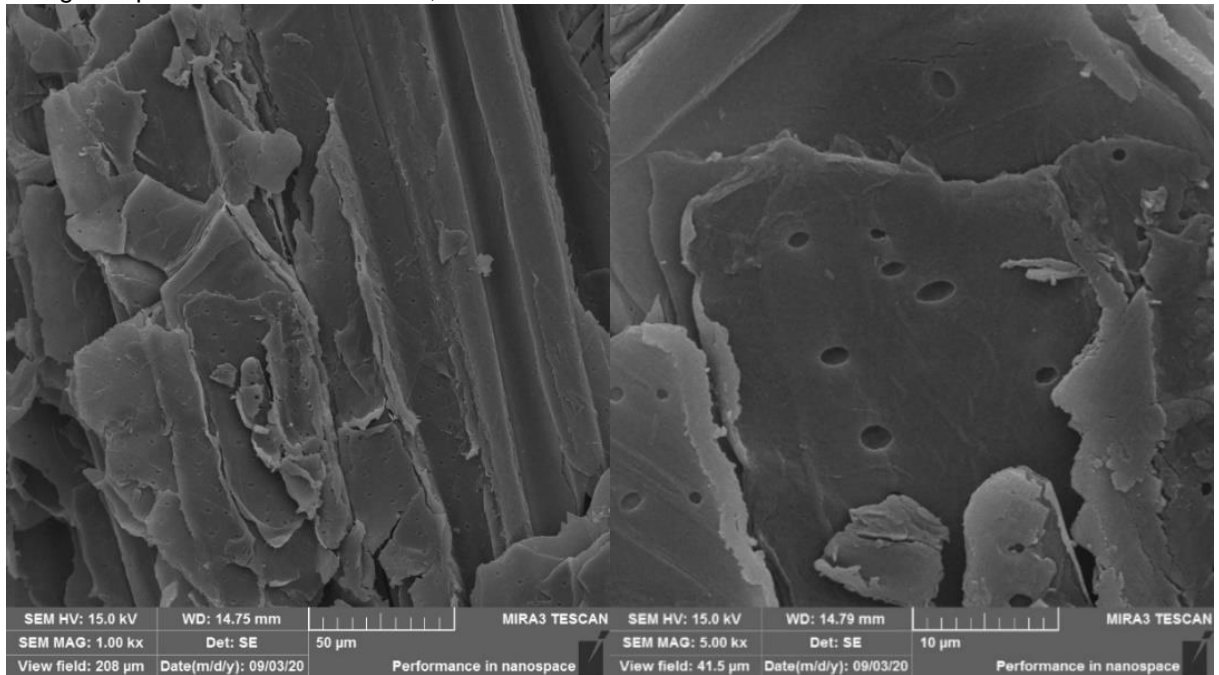


Figura 37- Imagens obtidas para BQ 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.



(c)

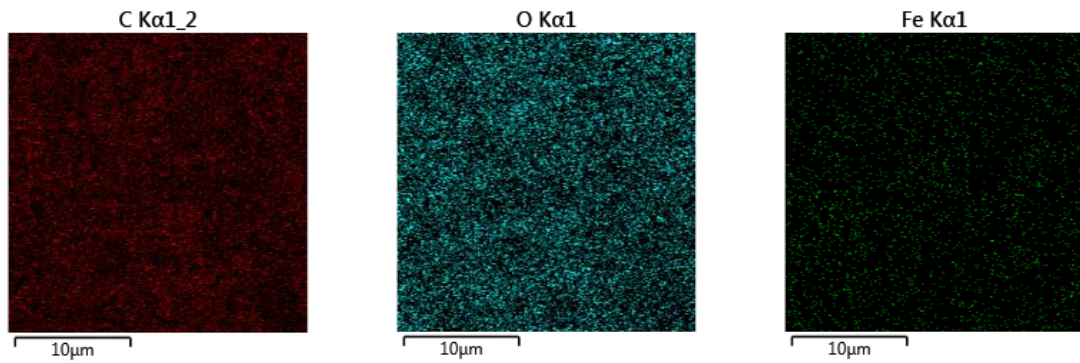
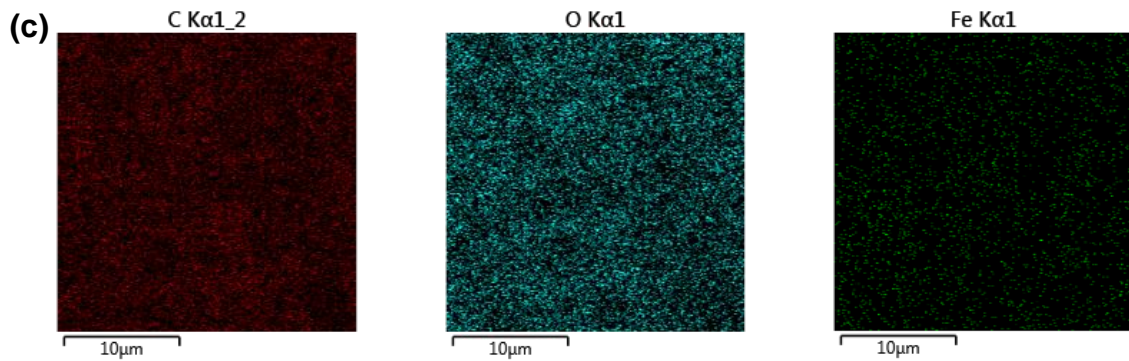
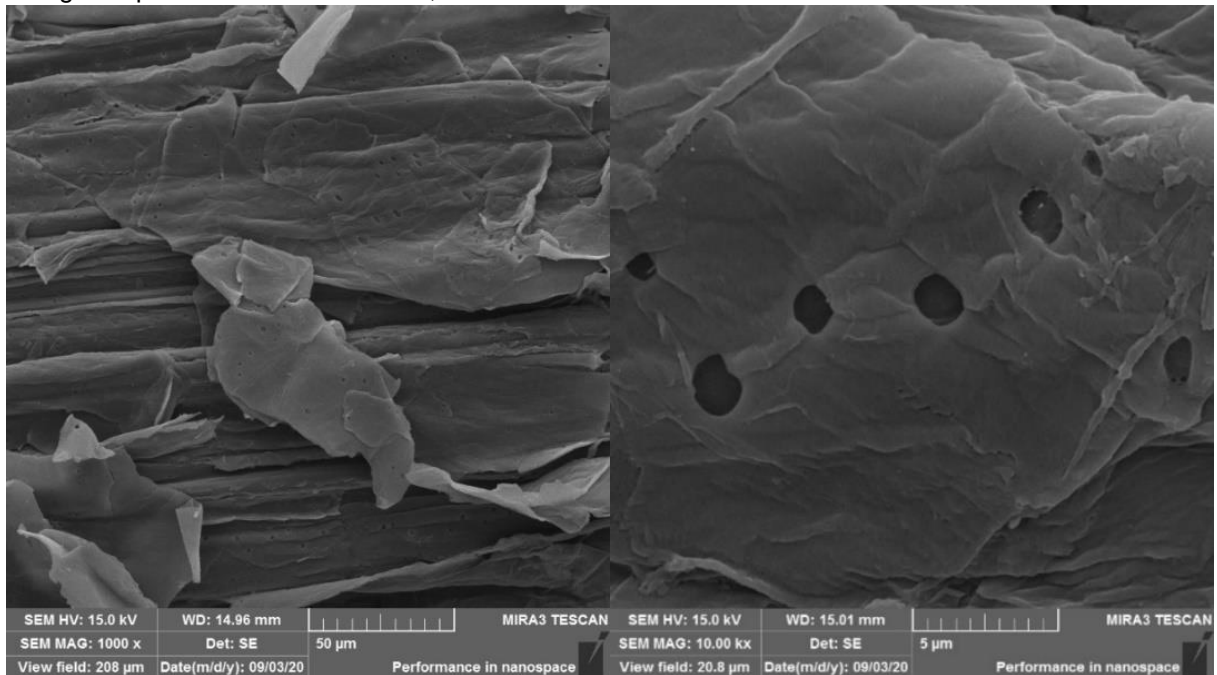
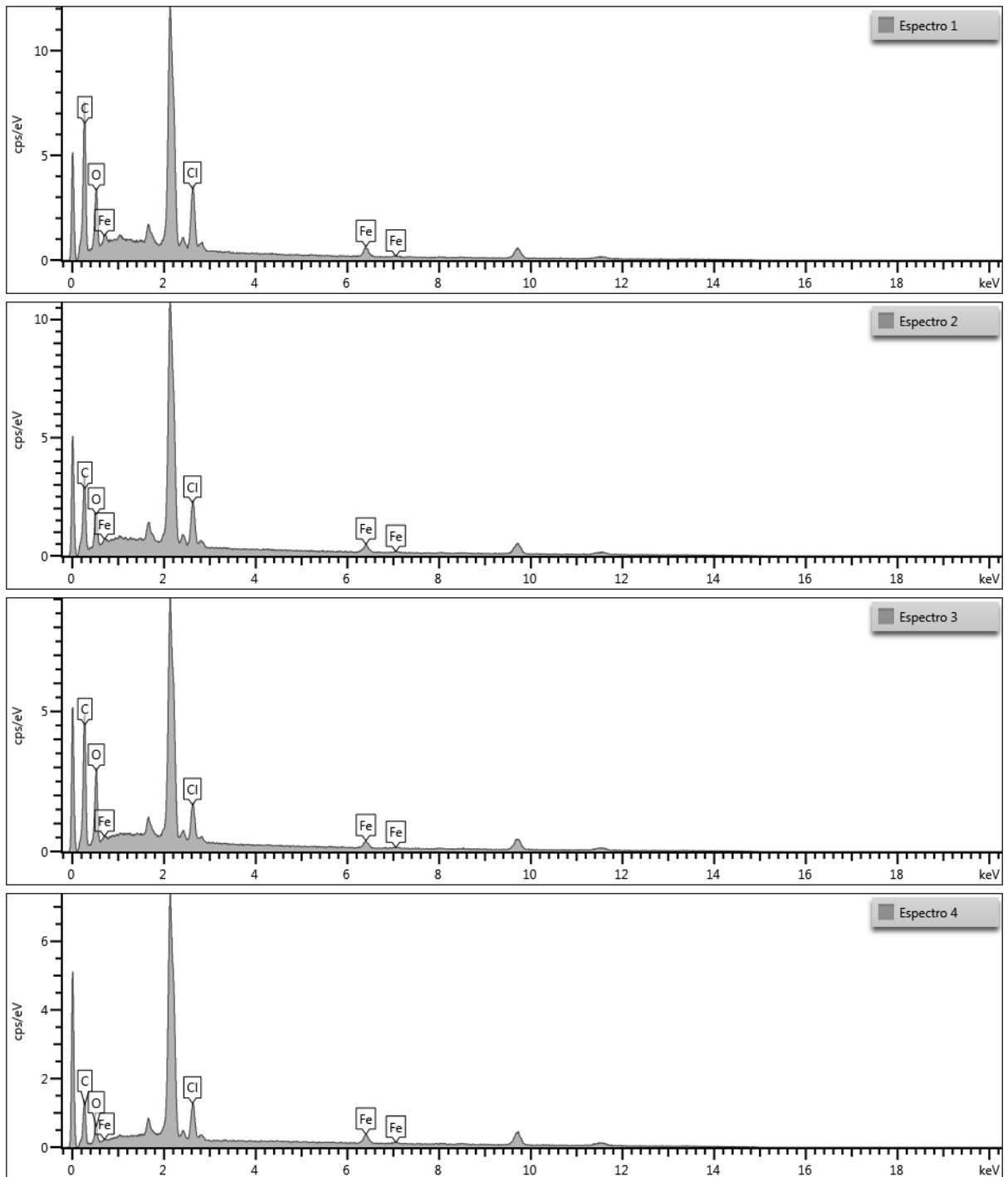


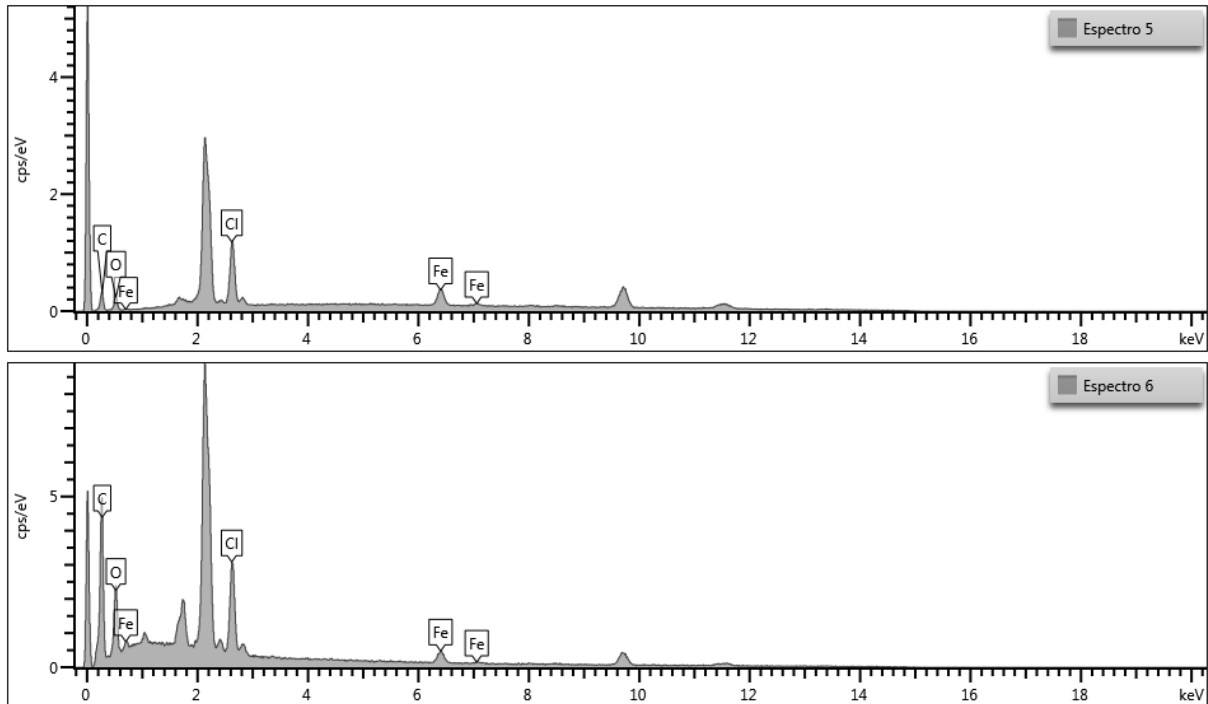
Figura 38- Imagens obtidas para BT 1000K(a), 5000K (b) e (c) mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe.



A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é apresentada na Figura 39; indicando que diferente do espectro do B e BNa agora há identificação de metal na superfície do material e que os átomos de Na não significativos, apenas os átomos de Cloro (Cl).

Figura 39- Imagens da análise quantitativa obtida pelo mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Fe, sendo os Espectros 1, 2, 3, 4, 5 e 6, dos respectivos materiais: BT, BS, BD, BV, BD e BQ.





A composição química dos elementos identificados pelo EDS é apresentada na Tabela 8. Há predominância de carbono e oxigênio, com pouca representação de átomos de sódio do tratamento alcalino no material BNa, correspondendo com as imagens obtidas sem muita alteração na morfologia do bagaço. Como praticamente não houve desvio padrão nas composições quantitativas, estas não foram indicadas, evidencia-se com esses dados que maior é a porcentagem de Fe (III) imersos no bagaço quanto maior o tempo de imersão.

Tabela 8- Percentual dos elementos identificados por EDS para bagaço de cana-de-açúcar (B) e com tratamento alcalino (BNa).

Elemento	BT (%)	BS (%)	BD (%)	BV (%)	BQ (%)	BN (%)
C	57,22	62,06	61,72	59,49	59,57	60,17
O	33,54	25,93	24,44	25,03	18,06	16,52
Cl	4,7	6,61	8,1	8,23	9,74	10,12
Fe	4,54	5,39	5,75	7,25	12,63	13,19
Total:	100	100	100	100	100	100

#### 5.1.1.4 Potencial zeta ( $\zeta$ )

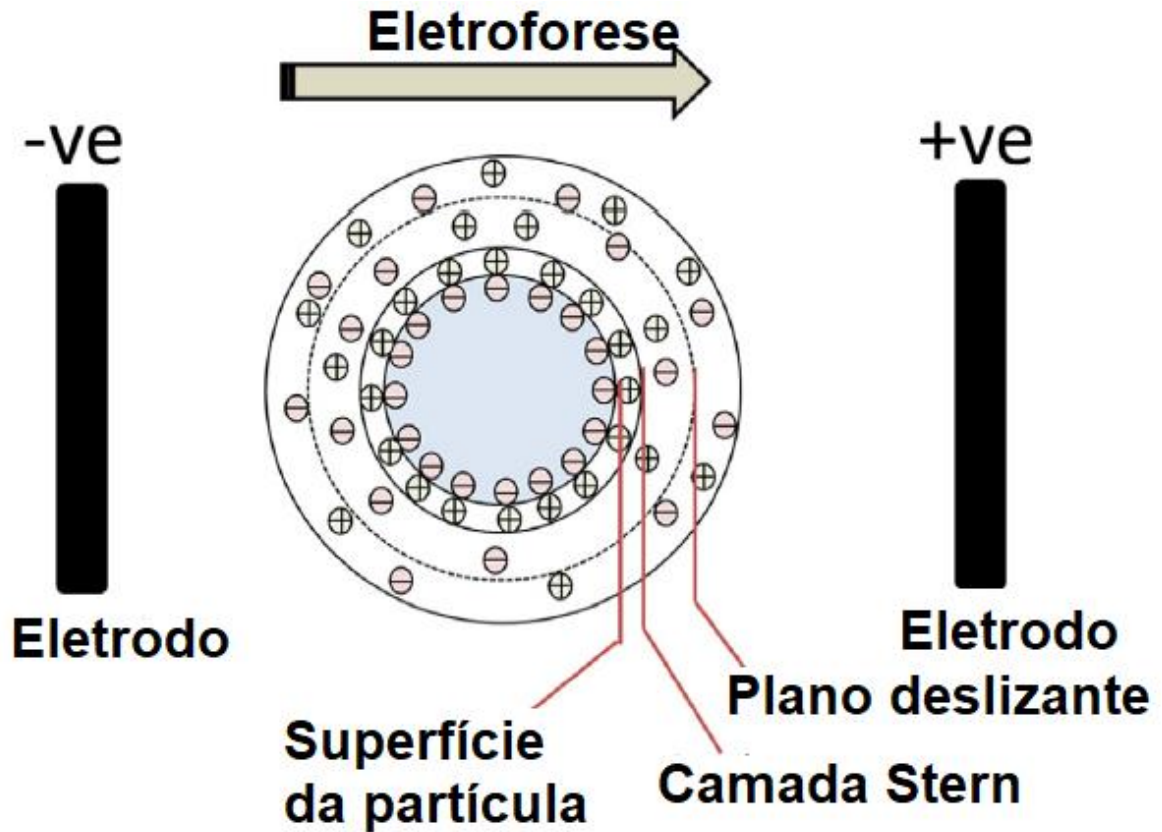
O potencial  $\zeta$  ou potencial eletrocinético foi determinado para verificar a influência do pH da solução na carga superficial dos materiais para aplicação nos ensaios de adsorção e no processo foto-Fenton.

O potencial  $\zeta$  é um indicador da carga superficial que reflete a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica de partículas móveis eletroforicamente e a camada do dispersante ao redor delas no plano de deslizamento, avaliando assim o potencial repulsivo entre as partículas detectado na camada de Stern (RIBEIRO et al., 2011 e BHATTACHARJEE, 2016).

A medida do potencial zeta é efetuada da seguinte forma: quando uma partícula carregada é dispersa em uma solução, forma-se na sua superfície uma dupla camada adsorvida: na parte interior mais próxima à superfície da partícula predominam íons/moléculas com carga oposta à da partícula, conhecida como camada Stern, e na parte mais externa à de Stern fica a camada de efeito eletrostático devido à carga superficial das partículas que diminuem de acordo com Lei de Debye. Esse conjunto de camadas é denominado dupla camada elétrica (DCE). Assim, ao se aplicar um campo elétrico na dispersão, as partículas carregadas se movem em direção ao eletrodo oposto (eletroforese). Dentro desta camada difusa existe um plano hipotético (plano de deslizamento/cisalhamento) que atua como a interface entre o movimento de partículas e a camada de dispersante em torno dela durante a eletroforese, e é esse plano medido,  $\zeta$ , na interface partícula-fluido (BHATTACHARJEE, 2016).

Para melhor exemplificar como é realizada a medida do potencial zeta é apresentada a Figura 40.

Figura 40- Representação da medida do  $\zeta$ : DCE de uma partícula carregada negativamente, é formada pela camada Stern composta por íons opostos carga da partícula (íons positivos, neste caso) e a camada difusa se desenvolve que consiste de cargas negativas e positivas. Durante a eletroforese, a partícula com DCE adsorvida move-se em direção aos eletrodos (eletrodo positivo, neste caso) com o plano deslizante tornando-se a interface entre as partículas móveis e o dispersante. O  $\zeta$  medido é o potencial eletrocinético neste plano deslizante.



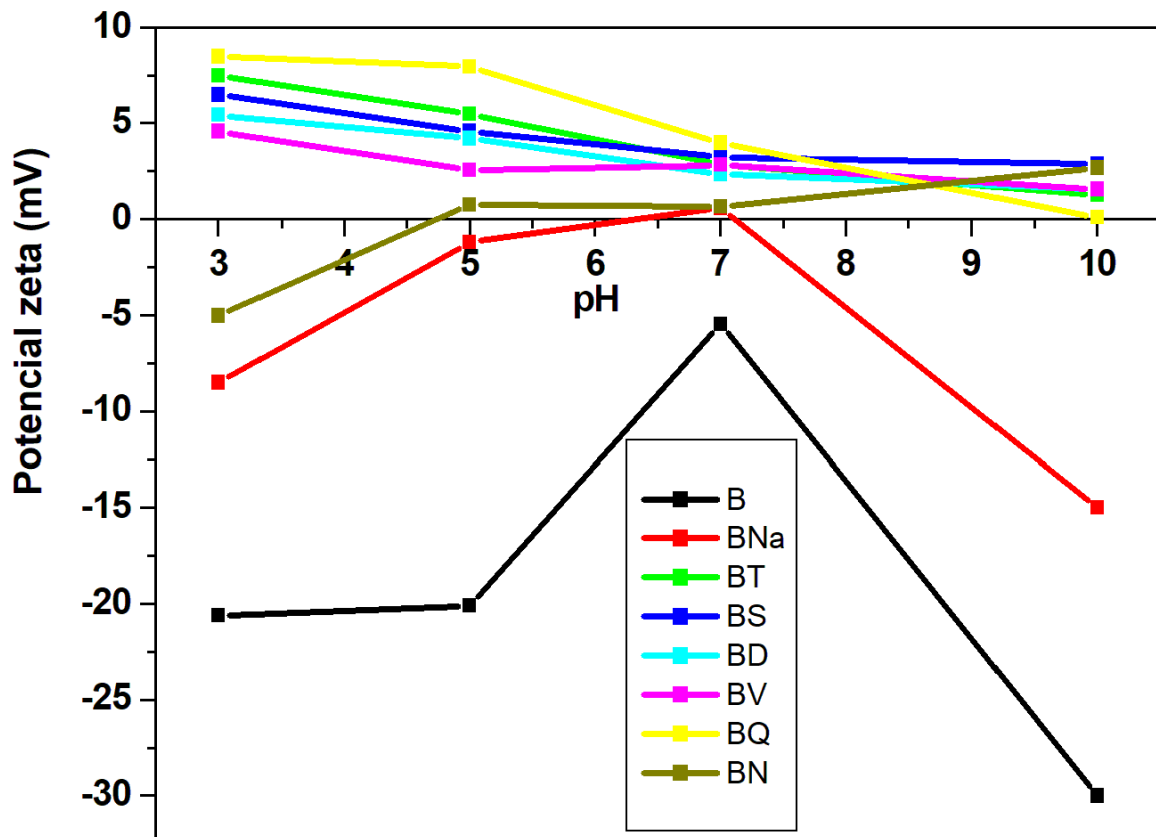
Fonte: BHATTACHARJEE, 2016.

A lei de Debye depende da força iônica, portanto, com o aumento da presença iônica (por exemplo, adição de eletrólitos) a dupla camada elétrica (DCE) é comprimida e faz o potencial zeta diminuir. Assim os fatores que influenciam o potencial zeta são pH, força iônica e concentração, mas geralmente o pH é o parâmetro mais influente nas medições de potencial zeta, tornando-o mais positivo (magnitude) em pH ácido; e mais negativo (magnitude) em pH básico (BHATTACHARJEE, 2016).

Os resultados das medidas do potencial zeta dos materiais são apresentados no gráfico da Figura 41.



Figura 41- Potencial zeta do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B), após tratamento alcalino (BNa) e imerso em tempos diferentes na solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : BT (3h), BS (6h), BD (12h), BV (24h), BQ (48h) e BN (96h).



Os resultados obtidos por meio da análise de potencial zeta apresentados na Figura 41 mostraram que o bagaço de cana *in natura* (B) possui um valor potencial zeta negativo (em magnitude mais negativo em pH básico), que se mantém para diferentes faixas de pH, indicando que possui características aniônicas (LIU et al, 2001 e LUCAS e PERES, 2006).

As características aniônicas sugerem um maior caráter hidrofílico, o que se deve à presença de grupos hidroxilas e carboxilatos no material (LIU et al., 2017).

Após o tratamento alcalino, o valor absoluto do potencial zeta do BNa diminuiu comparado ao valor absoluto do potencial zeta do B. Esses resultados são semelhantes aos de Lee *et al.* (2018) e encontrado por Nie *et al.* (2018) que realizaram tratamento alcalino de amostras de bagaço de cana, e constataram que quanto maior a concentração da solução alcalina utilizada, maior a diminuição do valor absoluto do potencial zeta devido a conversão da celulose I em celulose II, e que essa última possui polaridades opostas, conferindo a evidência de que houve mudança na superfície do material com tratamento alcalino realizado.

Após o bagaço ser imerso em tempos diferentes na solução de  $\text{FeCl}_3$ , os valores potenciais de zeta tornaram-se positivos, o que permite verificar uma evidência da presença de íons  $\text{Fe (III)}$  na superfície.

De acordo com a curva da análise do potencial zeta de BN verifica-se que em pH ácido da solução apresentou tendência de comportamento similar ao BNa, isso pode ter se dado por uma nova modificação decorrido no tempo de imersão entre  $\text{FeCl}_3$  e bagaço de cana, como apresentaram estudos de Zhang et al (2017) e Zhang et al (2018) identificaram que essa solução alcalina possibilita maior remoção de hemicelulose e potencialização da hidrólise enzimática da celulose, o que pode ter causado essa alteração na curva da análise do potencial zeta em BN.

O azo corante PR5 é aniônico devido à presença de grupos sulfônicos, portanto, cargas opostas de superfície possibilitam aumento da taxa de adsorção e com isso melhora na eficiência do catalisador (ASHAR et al, 2020). Como a superfície dos materiais imersos em solução de  $\text{FeCl}_3$ , conforme indica o gráfico da Figura 43, estão carregadas positivamente, isso permite que haja direcionamento da migração de elétrons fotoinduzidos para aumentar a concentração de radicais  $\text{HO}^\bullet$ , esse processo também pode inibir a recombinação.

De modo que fosse garantida a interação do corante PR5 com a superfície, verifica-se que será favorecida em pH quase neutro, já que as cargas do corante e do material que interfeririam no processo, não necessitando de alteração no pH da solução do corante PR5 que ficou em torno de 5,8 e 6,2 para degradação. Outros estudos de degradação do corante PR5 como Lucas e Peres (2006), Kazeminezhad e Sadollahkhani (2016) e Ashar et al. (2020) também identificaram que a taxa de degradação foi mais eficiente em pH acima de 3,0 e principalmente mais próximo ao meio neutro.

Desse modo, esses resultados sugerem que a imobilização do  $\text{Fe (III)}$  na superfície do bagaço da cana-de-açúcar afetou a carga superficial, e pressupõe que a realização das degradações deste trabalho possa ser mantida em pH da solução de corante uma vez que o potencial zeta é sempre positivo para o material em estudo.

### 5.1.1.5 Análise superficial interna (BET)

Por meio da análise de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> obtidas por isotermas BET foram determinadas a área superficial dos materiais que podem ser observadas na Tabela 9, cujas características apresentadas permitem classificá-los como do Tipo V para maioria das amostras, de acordo com a classificação IUPAC, indicando a presença de microporos hidrofóbicos e mesoporos adsorventes (THOMMES et al., 2015).

Tabela 9- Propriedades texturais das amostras de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B), após tratamento alcalino (BNa) e imerso em tempos diferentes na solução de FeCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O: BT (3h), BS (6h), BD (12h), BV (24h), BQ (48h) e BN (96h). obtidas por meio da análise de fisiossorção de N<sub>2</sub>.

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
B	1,2776	0,0018	1,6604
BNa	0,0059	0,0006	19,240
BT	1,1065	0,0025	1,6547
BS	0,0231	0,0003	19,945
BD	2,1827	0,0034	1,6522
BV	0,8508	0,0020	1,6562
BQ	21,0049	0,0023	1,6478
BN	24,2591	0,0255	1,6599

Os resultados da área de superfície interna dos materiais obtidos demonstram que não houve alteração significativa da área de superfície na comparação do bagaço de cana *in natura* com os materiais BT, BD e BV, prevalecendo a presença de microporos. Além disso, não foram observadas diferenças significativas em relação aos diâmetros dos poros, que apresentou tamanhos na escala nanométrica.

O material BS apresentou o mesmo comportamento do BNa, apresentando diminuição da área superficial e maior diâmetro dos poros em relação às demais amostras, o que é característico para materiais mesoporosos.

Houve um aumento significativo na área superficial para os materiais BQ e BN, que permaneceram um maior tempo imerso na solução de FeCl<sub>3</sub>, o que conforme estudos da utilização de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O para remoção de hemicelulose possa ter possibilitado esse aumento significativo.

Na análise de FTIR na região de 1607 e 1553 cm<sup>-1</sup> demonstra características da hemicelulose que para esses materiais ficaram com intensidade menor comparado aos outros espectros, o que pode evidenciar essa provável remoção da hemicelulose

nesses materiais possibilitando maior área superficial interna, portanto os resultados de BET para o BQ e BN podem ser explicados a partir dos espectros de FTIR dos materiais BQ e BN, os quais demonstraram um decréscimo das bandas na região característica da hemicelulose (de 1607 e 1553  $\text{cm}^{-1}$ ), evidenciando a remoção da mesma e conseqüente aumento da área superficial.

### 5.1.2 Processo foto-Fenton

Uma das formas de melhorar a eficiência do processo de POA é evitar o uso de fotocatalisadores em pó, pois isso dificulta a penetração da radiação no sistema de tratamento, dificultando também a recuperação do catalisador podendo gerar aumento do custo do processo (CASANOVA MONTEIRO et al, 2018).

Dessa forma, esta primeira etapa do trabalho propõe o uso de fotocatalisadores na forma imobilizada íons de Fe (III) no bagaço de cana-de-açúcar em tamanho de granulometria padrão usado para carvão granulado em estações de tratamento de água e reutilização do material em forma de pastilha.

Primeiro foi realizado estudo preliminar de degradação. No segundo momento, foi verificada a otimização do processo verificando se um menor tempo de imersão na solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mantinha a eficiência no processo e em seguida verificada a reutilização em forma de pastilhas do material com melhor desempenho.

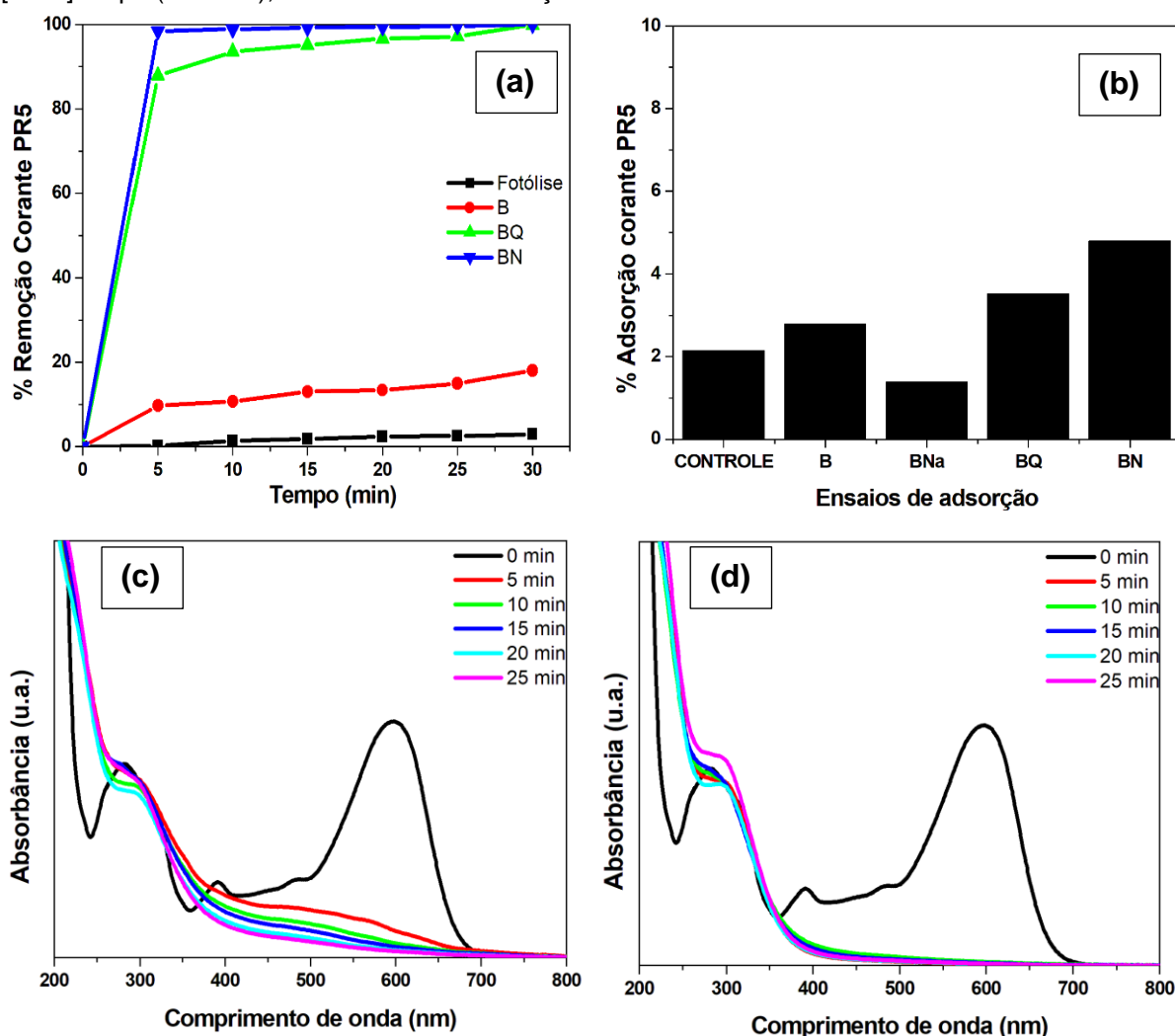
#### 5.1.2.1 Estudo da degradação

Estudos preliminares foram realizados a fim de verificar o desempenho fotocatalítico dos materiais preparados BQ e BN, frente a degradação do corante PR5, de acordo com metodologia do estudo de Glugoski et al. (2017).

Os estudos foram realizados em pH 5,8-6,2, pH da solução aquosa do corante PR5. Foram utilizados separadamente 0,2 g de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B), 0,2 g de BQ e 0,2 g de BN, sendo possível a comparação do desempenho fotocatalítico dos materiais sob irradiação de luz UV/Vis. Assim como também foram realizadas análises de adsorção no escuro no período de 24h com o mesmo volume e concentração de solução de corante PR5 sem alterar o pH; e mesma quantidade de material utilizados nos testes de degradação.

A Figura 42 (a) mostra as cinéticas de degradação do corante PR5 sob as condições descritas, e a variação da eficiência apresentada para cada material utilizado. A Figura 42 (b) apresenta os resultados da adsorção no escuro dos materiais. Já as Figuras 42 (c) e (d) mostram o monitoramento espectroscópico da degradação do corante PR5 utilizando BQ e BN, respectivamente, indicando uma diminuição da banda referente aos grupos cromóforos (~598 nm) como alteração na banda referente aos agrupamentos aromáticos (~260 e 312 nm) da estrutura do corante.

Figura 42- (a) Estudo preliminar mostrando a cinética e eficiência da degradação do corante PR5 utilizando as amostras de bagaço de cana in natura (B), bagaço imerso por 48h (BQ) na solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e imerso por 96h (BN) conforme estudo de Glugoski et al. (2017), (b) adsorção no escuro durante 24h, (c) e (d) monitoramento espectroscópico da degradação do corante PR5 utilizando BQ e BN, respectivamente. Condições:  $[\text{PR5}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6,0; B = 0,2 g, BQ = 0,2 g, BN = 0,2 g;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \mu\text{L}$  (35% v/v), 30 minutos sob irradiação UV/Vis.

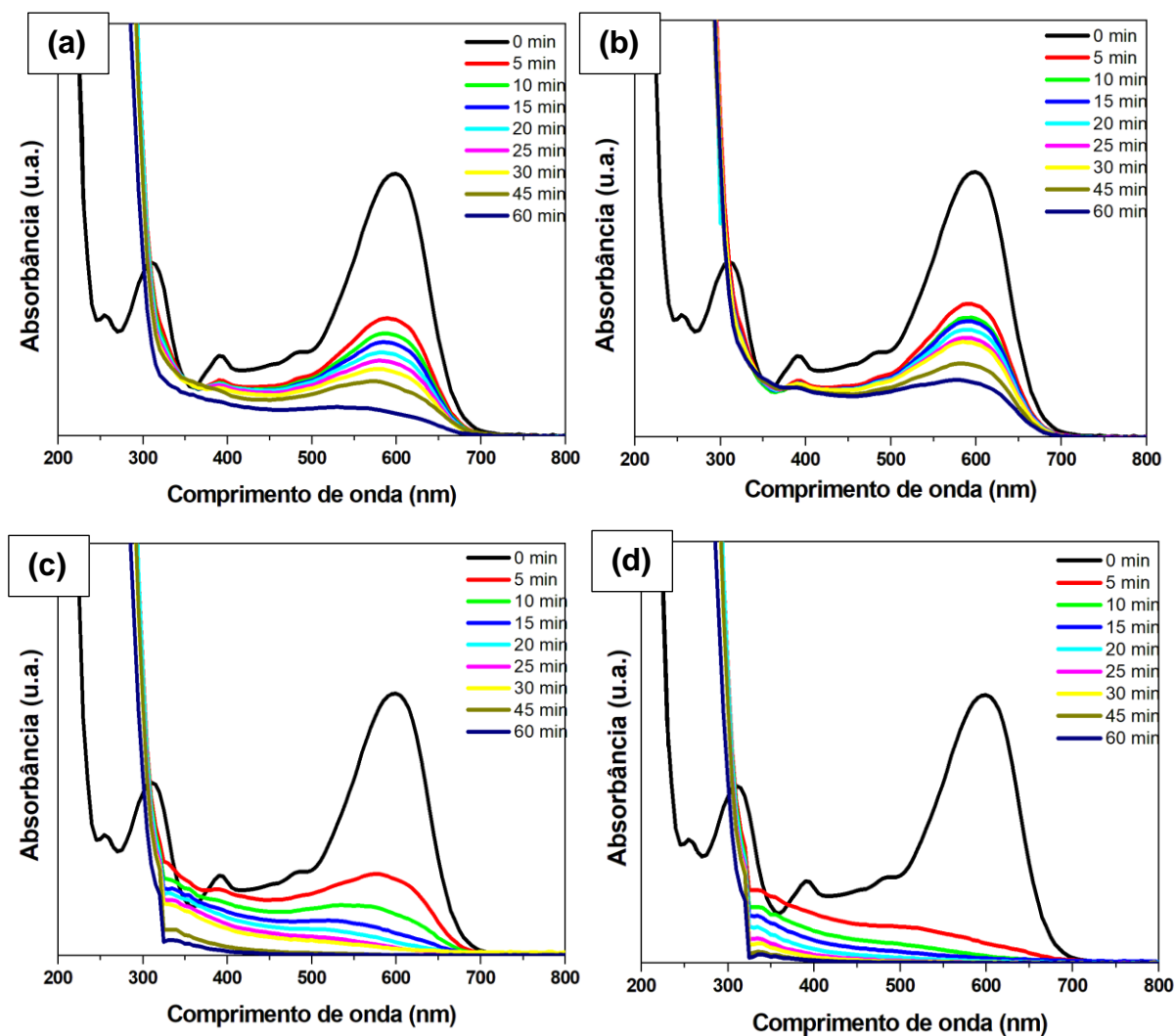


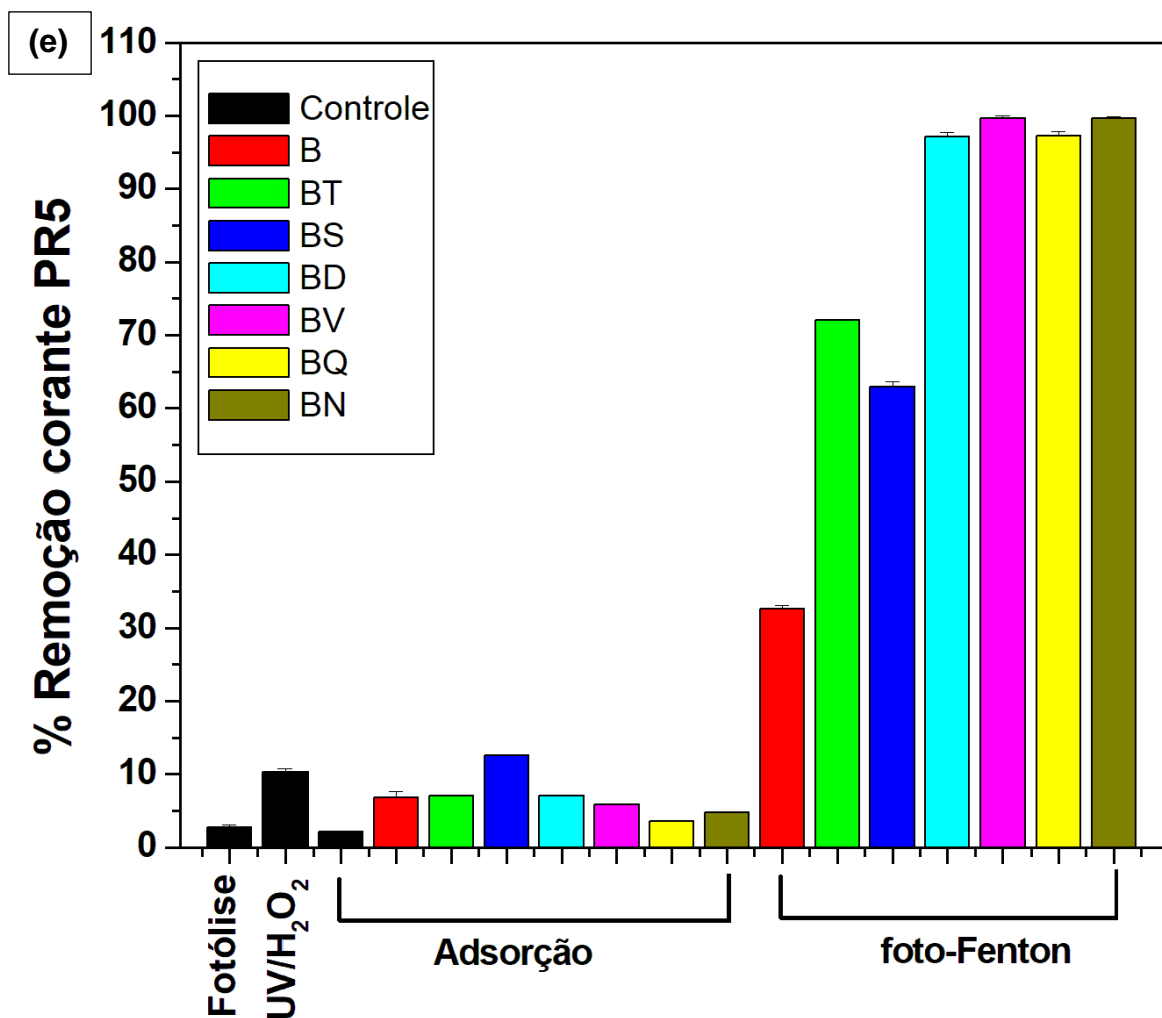
Conforme observado na Figura 42 (a), em 5 minutos obteve-se uma eficiência de degradação de 10%, 88% e 98% para B, BQ e BN, respectivamente (houve uma redução principalmente da banda em aproximadamente em 595 nm). Sendo assim, a cinética de degradação do corante PR5 utilizando íons de Fe (III) imobilizado possibilita uma redução do tempo de imersão sem interferir na eficiência do processo, já que são 2 dias a menos para o preparo do material, que permite uma mesma eficiência na degradação após 30 min de processo.

Esses resultados evidenciaram que os íons Fe (III) ficaram imobilizados no bagaço de cana-de-açúcar e que pode ser um promissor fotocatalisador cujas condições de produção e aplicação ainda podem ser melhoradas.

Diante disso, foram realizadas redução no tempo de imersão para preparo do material: 3h (BT), 6h (BS), 12h (BD) e 24h (BV) que são apresentadas na Figura 43 (a), (b), (c) e (d), respectivamente (e) triplicata dos processos.

Figura 43- Monitoramento espectroscópico da degradação do corante PR5 utilizando amostras, de bagaço imerso na solução de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  por: (a) 3h-BT, (b) 6h-BS, (c) 12h -BD e (d) 24h-BV, respectivamente, nas condições:  $[\text{PR5}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 6,0; amostras = 0,2 g,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \mu\text{L}$  (35% v/v), 60 minutos sob irradiação UV/Vis) (e). Comparação dos processos de adsorção no escuro (24h), fotólise (UV/Vis) e foto-Fenton na remoção do corante PR5 utilizando os materiais indicados.





De modo a avaliar a eficiência dos processos foram analisadas triplicatas no tempo de degradação conforme Tabela 10.

Tabela 10- Taxas de degradação obtida pelos materiais: B, BT, BS, BS, BD, BV, BQ e BN nos tempos de 5 a 25 minutos.

Materiais	Tempo (min)				
	5	10	15	20	25
B	21,11 ± 0,21	16,91 ± 0,13	36,20 ± 0,23	12,47 ± 0,15	32,65 ± 0,43
BT	55,85 ± 0,17	61,24 ± 0,17	64,63 ± 0,18	68,86 ± 0,24	72,07 ± 0,08
BS	49,44 ± 0,18	54,83 ± 0,16	56,21 ± 0,11	59,73 ± 0,08	62,85 ± 0,72
BD	71,22 ± 0,14	84,27 ± 0,54	90,87 ± 0,25	94,48 ± 0,23	97,06 ± 0,68
BV	92,87 ± 0,12	97,28 ± 0,63	98,26 ± 0,21	99,29 ± 0,16	99,69 ± 0,32
BQ	88,16 ± 0,22	92,90 ± 0,28	95,51 ± 0,24	96,35 ± 0,52	97,19 ± 0,67
BN	98,02 ± 0,07	98,32 ± 0,12	98,62 ± 0,17	99,21 ± 0,34	99,61 ± 0,34



A Figura 43 mostra os resultados da porcentagem de degradação do corante PR5 após 25 minutos para quatro amostras diferentes de bagaço de cana-de-açúcar modificada (a), (b), (c) e (d), enquanto a Tabela 4 mostra os resultados de degradação percentual obtidos a cada 5 min durante o processo foto-Fenton.

Comparando os resultados obtidos após 25 min utilizando os materiais BD, BV, BQ e BN (Tabela 10), é possível afirmar que as taxas de degradação do PR5 atingiram quase 100%, não sendo observada diferença significativa na comparação desses materiais. Esses resultados mostraram que uma imersão de até 12 h do bagaço da cana-de-açúcar em soluções de Fe (III) foi suficiente para atingir a capacidade máxima de imobilização do ferro na superfície do bagaço. Na verdade, as diferenças mais significativas foram observadas comparando-se B, BT e BS com as amostras BD, BV, BQ e BN.

Os resultados obtidos pelo material BD mostraram que o pré-tratamento do material (BD) foi importante para a imobilização do Fe (III) e, conseqüentemente, promoveu maior eficiência de degradação do PR5, visto que obteve uma taxa de degradação 50% maior foi observada comparando os resultados obtidos para o material BD com os valores correspondentes observados para os materiais BT e BS. Isso indica que os valores de área superficial não foram significativos para os resultados de melhor eficiência na degradação, uma vez que os materiais BQ e BN (de maiores áreas superficiais) apresentaram taxas de degradação semelhantes quando comparados a BD e BV.

Outros processos, tais como adsorção, fotólise e processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da Figura 45 (e) podem contribuir para a remoção do corante, porém os resultados mostram que predomina o processo foto-Fenton. A baixa fotólise observada (<3%) provavelmente ocorreu devido à fonte de radiação, que é uma lâmpada LED UV-Vis (50W) que fornece radiação na faixa de 280 nm a 580 nm, com emissão máxima de luz em 584 nm. Porém, quando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado à solução, a taxa de degradação do PR5 aumentou em torno de 7%. Apesar da absorvidade molar do peróxido de hidrogênio em 280nm ser baixa, esse comportamento sugere uma pequena contribuição dos radicais hidroxilas formados a partir do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A adsorção no escuro do corante PR5 era esperada, uma vez que estudos anteriores relataram a aplicação do bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente para corantes azo (TUKARAM BAI et al., 2020). No entanto, a baixa taxa de remoção

(<7%) da adsorção evidenciou mais uma vez que o processo foto-Fenton foi predominante durante a degradação do PR5.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com a literatura, conforme apresentado no Quadro 5 (Introdução) e Quadro 6; despertando atenção para a baixa concentração de peróxido de hidrogênio, catalisador e potência de irradiação utilizada para degradação do corante PR5, o que torna o material viável de aplicação inclusive com utilização de energia solar.

Quadro 6- Parâmetros utilizados nos estudos de foto-Fenton para degradação de corante têxtil

Estudos	Corante (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	Fe <sup>+2</sup> /Fe <sup>+3</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Irradiação luminosa (W)	Eficiência (%)
Justino et al. (2019)	200-1400	5,0	50	525	360	irradiação solar	67%.
Galvão (2018)	50 (PR5)	7,0	15 FCM*	1000	45	lâmpada de vapor de mercúrio (125 W)	77,4%
Glugoski et al (2017)	50 (PR5)	3,0	1	100	60	lâmpada de vapor de mercúrio (125 W)	99,09%.
Martins et al. (2011)	71,15 (preto biozol)	3,0	75	1.500	120	lâmpada de vapor de mercúrio (80 W)	95,4%
Salgado et al (2009)	20 (índigo alcarmim e vermelho congo)	3,0	15 mg	210	5	lâmpada de vapor de mercúrio (8W)	99%

\*filtro de cigarro modificado

Diante dos resultados obtidos para material foi realizada a avaliação da geração de subprodutos durante a cinética de degradação e viabilidade de reutilização do material BD, que apresentou melhor aproveitamento na eficiência da degradação; e otimização para possível viabilidade da aplicação do material.

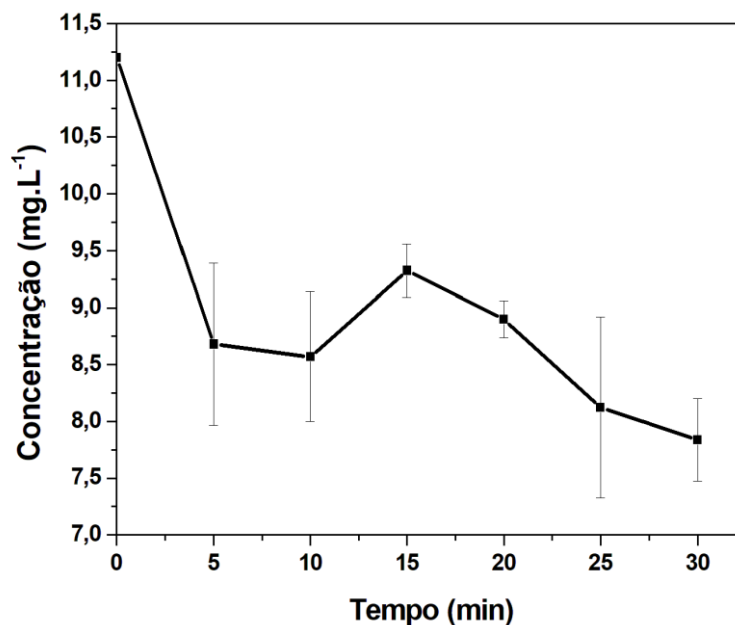
### 5.1.3 Avaliação dos subprodutos gerados no processo foto-Fenton

De modo a verificar se os subprodutos gerados na degradação do corante PR5 foram degradados, foram realizados alguns ensaios tendo como parâmetro a legislação do CONAMA (430/2011) para lançamento de efluentes.

#### 5.1.3.1 Peróxido de Hidrogênio Residual

Um componente bastante importante para processo foto-Fenton é o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), quando decomposto é responsável pela geração de radicais hidroxilas ( $HO\bullet$ ), essencial para ocorrência do processo foto-Fenton. Uma quantidade em excesso pode fazer com que a cinética da reação diminua pelo fato de o peróxido reagir com radicais hidroxilas ( $HO\bullet$ ) e formar o radical hidroperoxil ( $HO_2\bullet$ ) e água, sendo o radical hidroperoxil menos reativo do que o radical hidroxila (ARAÚJO et al. 2016). Na Figura 44 é apresentada avaliação da evolução do peróxido residual durante o processo foto-Fenton no tempo de até 30 min de degradação utilizando BD.

Figura 44- Dados dos resultados da análise de peróxido residual do BD utilizado no processo foto-Fenton realizado em triplicata.



O parâmetro utilizado inicialmente para concentração de peróxido no início do processo foi de acordo com metodologia de Glugoski et al (2017), no entanto em menos de 5 min já era obtido mais de 100% de degradação, e por isso foram realizados estudos preliminares para determinar a concentração utilizada nesse trabalho. Assim, verificou-se que a quantidade de peróxido residual teve uma redução

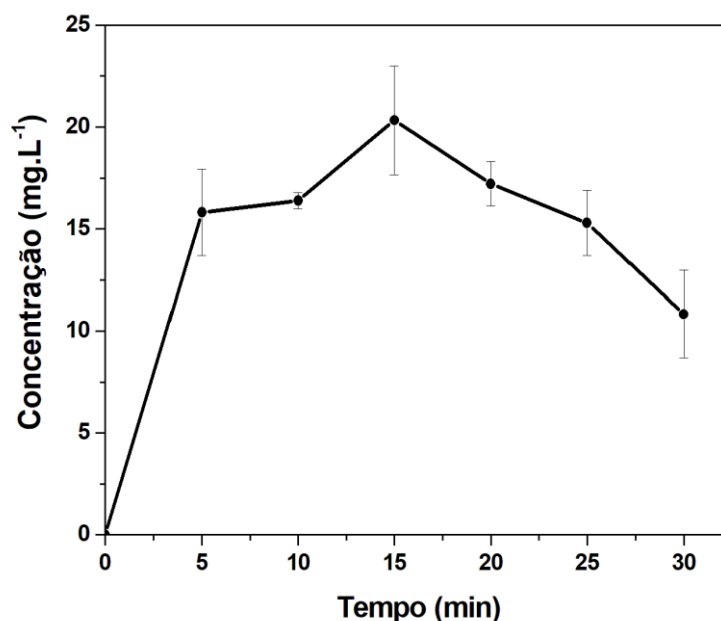
bastante rápida nos primeiros 5 minutos e chegando a reduzir cerca de 30% até o final de 30 minutos de reação.

### 5.1.3.2 Determinação de Fenóis totais

A presença de fenóis pode representar caráter nocivo para ambiente aquático; e geralmente podem estar presentes em efluentes industriais como subprodutos de degradação de corantes. De acordo com a resolução CONAMA 430/2011 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) os limites máximos permitidos são de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis em efluentes e águas residuais.

Na Figura 45 é apresentado os resultados da análise de fenóis totais realizados após o processo de degradação do corante PR5 utilizando o material BD.

Figura 45- Dados dos resultados da análise de fenóis totais do BD utilizado no processo foto-Fenton realizado em triplicata.



Os resultados obtidos mostram que após 5 minutos de reação compostos fenólicos foram produzidos sendo a média de fenóis de  $17 \text{ mg L}^{-1}$ , mas que no tempo final reduz a 36,5%. Essa baixa eficiência da remoção dos compostos fenólicos pode estar relacionada com os fatores estequiométricos da reação, por exemplo, o excesso de peróxido de hidrogênio diminui a eficiência do sistema. Desta forma, em condições otimizadas resultados melhores poderiam ser alcançados. Além disso, seria importante futuramente realizar estudos para avaliar os subprodutos formados durante o processo foto-Fenton.

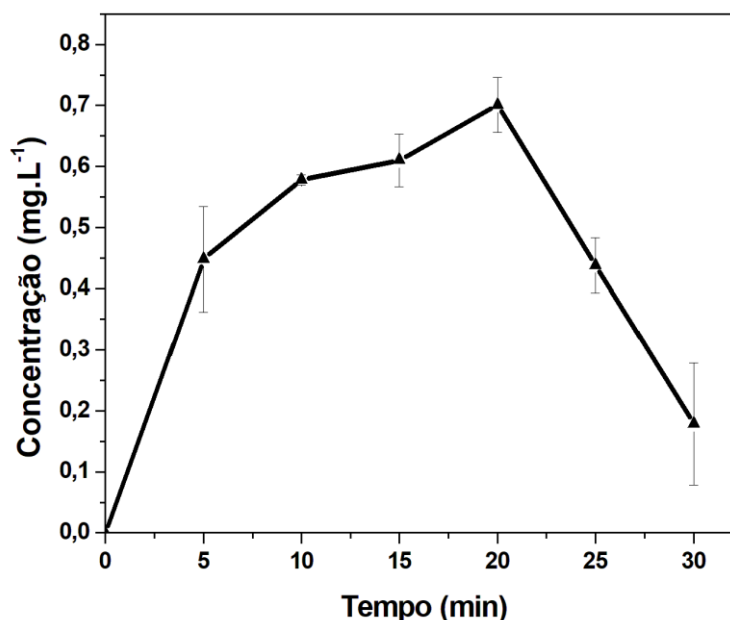
### 5.1.3.3 Determinação de Aminas Aromáticas

As aminas aromáticas são um dos principais produtos de degradação de corantes do tipo azo devido à quebra das ligações  $-N=N-$ . Elas são conhecidas por sua elevada toxicidade e por seu potencial carcinogênico e mutagênico após metabolizada pelos organismos (YASSEN e SCHOLZ, 2019, PAVITHRA et al., 2019).

Estudos sobre formação de intermediários da degradação do corante PR5 como Bhatt e Patel (2021), Mengelizadeh, Mohseni e Dehghani (2021), Bouzayani et al. (2018) e Vasconcelos et al. (2015) reportaram que os radicais degradaram o corante PR5 em intermediários por meio de diferentes caminhos formando como exemplo: derivados do ácido sulfanílico, benzenossulfonohidrazida, 3-clorobenzenossulfonamida, (2,5-diclorofenil) hidrazina, 4-hidroxiazobenzeno, 2-(fenilsulfonil) etanol e outros.

A análise para determinação de aminas aromáticas foi realizada para as amostras do corante PR5 que passaram pelo processo de foto-Fenton utilizando material BD e são apresentados na Figura 46.

Figura 46- Dados dos resultados da análise de aminas aromáticas do BD utilizado no processo foto-Fenton realizado em triplicata.



A concentração de aminas aromáticas determinada para a amostra BD utilizada foi de  $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ , com diminuição de 61,4% da média nos 25 min iniciais. Este estudo evidencia que há formação de aminas aromáticas com a degradação do azocorante PR5, e que demonstra a importância futura de estudo de subprodutos.

#### 5.1.3.4 Determinação da lixiviação de íons férricos

A presença de íons de ferro é determinante assim como o peróxido de hidrogênio para o processo foto-Fenton, uma maior concentração de íons de Fe (III) promove a maior liberação de radicais hidroxilas, mas existe uma limitação da quantidade de íons férricos em efluentes conforme legislação, acima de 15 mg L<sup>-1</sup> eles são considerados poluentes (BRASIL, 2017).

Neste estudo, propôs-se que os íons de Fe (III) permanecessem imobilizados em uma matriz sólida (bagaço de cana), mas a lixiviação dos íons de Fe (III) pode ocorrer; e por isso eles foram monitorados nos experimentos de foto-Fenton para os materiais desenvolvidos, apresentado na Tabela 11.

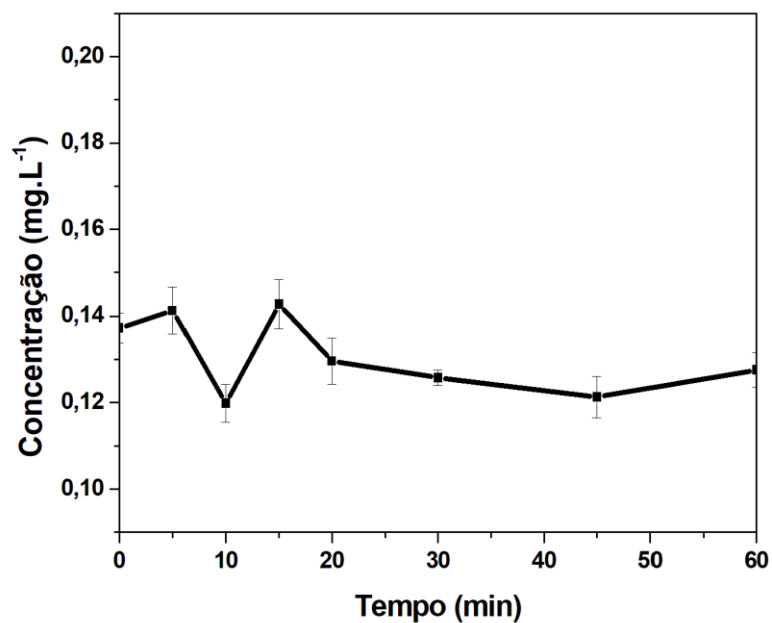
Tabela 11- Concentrações de íons de Fe (III) lixiviados no final das degradações dos materiais: B: bagaço in natura, BT: imerso 3h na solução FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, BS: 6h, BD: 12h, BV: 24, BQ: 48h, BN: 96h, durante 25 min de processo.

Material	Concentração de Fe(III) (mg L <sup>-1</sup> )
B	0,014 ± 1,85 x 10 <sup>-4</sup>
BT	0,038 ± 6,63x10 <sup>-5</sup>
BS	0,075 ± 2,03x10 <sup>-3</sup>
BD	0,131 ± 5,18x10 <sup>-4</sup>
BV	0,271 ± 2,01x10 <sup>-4</sup>
BQ	2,477 ± 5,02x10 <sup>-3</sup>
BN	7,001 ± 3,24x10 <sup>-4</sup>

De acordo com a Tabela 11, em todos os materiais desenvolvidos ocorreu lixiviação de íons de Fe (III) após o processo foto-Fenton, no entanto, todas as concentrações medidas foram inferiores a 15 mg L<sup>-1</sup>, mantendo-se dentro do limite da legislação brasileira quanto ao lançamento de efluentes (CONAMA 430/2011).

A análise para determinação de íons Fe (III) foi realizada para amostras do material BD e água simulando o processo de degradação, mas sem adicionar o corante PR5 para que não houvesse interferência nos picos de absorbância e são apresentados na Figura 47.

Figura 47- Dados dos resultados da análise de íons Fe (III) do BD utilizado no processo foto-Fenton realizado em triplicata.



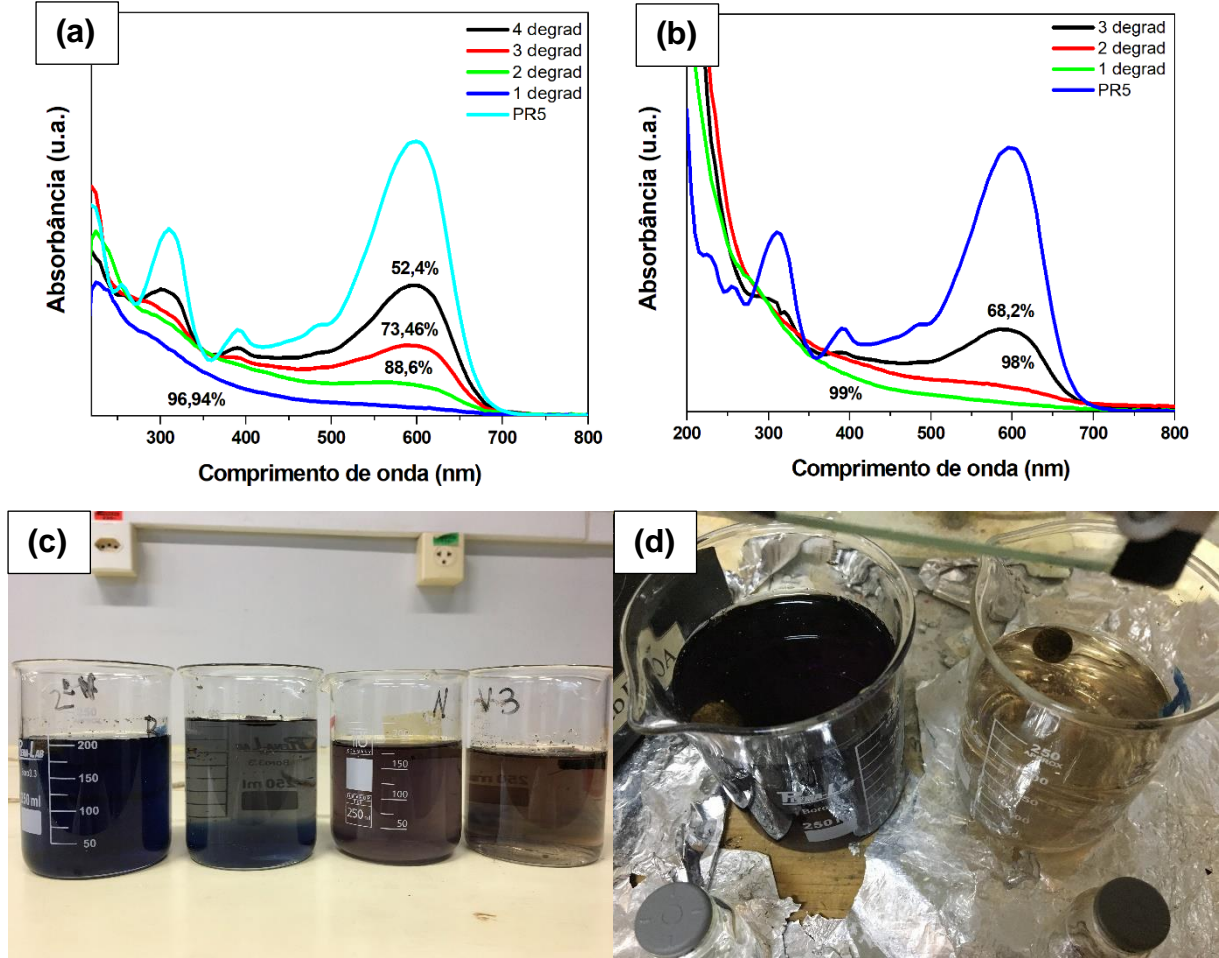
A média de concentração de íons de Fe (III) determinada para a amostra BD utilizada em 60 min foi de 0,13 mg L<sup>-1</sup>, e revela que há uma constante de lixiviação, e que houve uma imobilização do metal na superfície do bagaço.

### 5.1.4 Reutilização do material em forma de pastilha

De modo a facilitar a reutilização do material, foi utilizado prensa hidráulica com pressão de 1 t e com modelagem de 8 mm de diâmetro para conformação do material BD de massa 0,2g. Desta forma, conferindo maior agregação e resistência mecânica, pois uma forma de viabilizar o processo foto-Fenton mais prático e rápido, é eliminar as etapas de separação de fotocatalisadores da solução degradada. No entanto, também foi realizada a reutilização com material granulado para comparação,

Sendo assim, foi realizado o estudo da reutilização da pastilha e do material granulado para verificar a eficiência na degradação do corante PR5 em vários ciclos utilizando a mesma pastilha. Na Figura 48 (a) mostra os resultados obtidos em 4 ciclos de reutilização na degradação do corante PR5 utilizando pastilhas de BD e (b) na forma granulada em condições de degradação já especificadas; e na Figura 48(c) dos 3 primeiros ciclos e (d) início e final do ciclo utilizando as pastilhas,

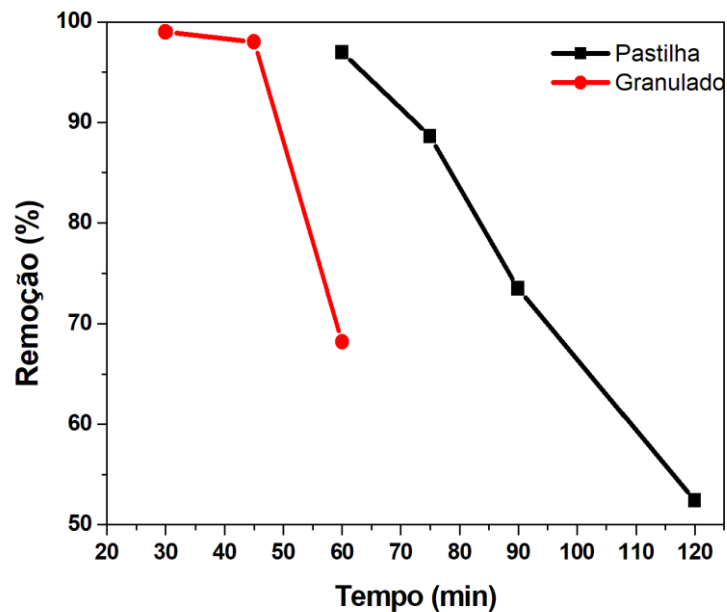
Figura 48- Estudo da reutilização da pastilha (a) e do material granulado (b), Imagens do efluente final após 3 primeiros ciclos das pastilhas (c) e (d) início e final do ciclo das pastilhas.





É possível observar na Figura 49 que a degradação do corante ocorre de forma bastante eficiente utilizando o material granulado ou na forma de pastilha. Porém, a cinética da reação é mais lenta quando se usa o catalisador na forma de pastilha comparado com o material granular, o que já era esperado uma vez que quanto menor o tamanho das partículas maior é a área superficial. Ainda, avaliando a reutilização das pastilhas observou-se que após 4 ciclos a pastilha se desmancha.

Figura 49- Estudo da reutilização da pastilha e granulado de BD: 4 ciclos e 3 ciclos, respectivamente.



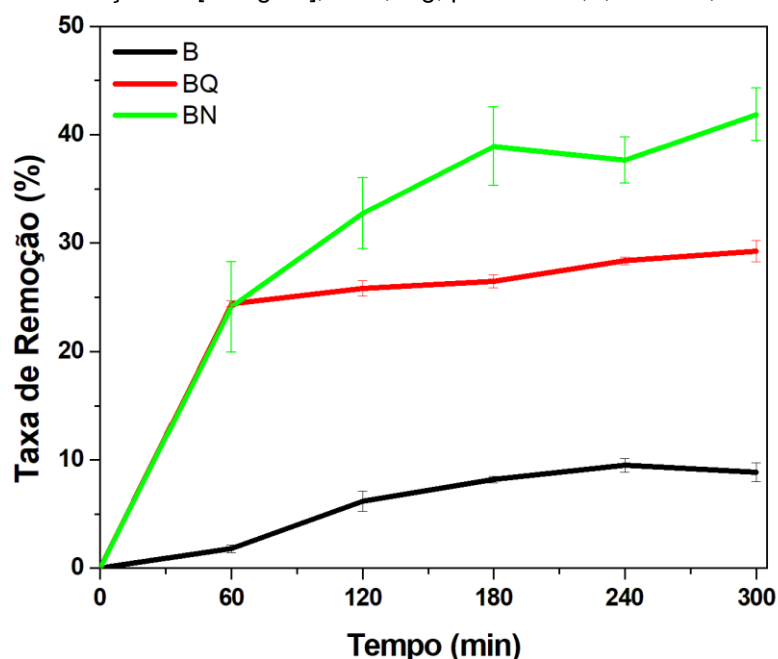
A pastilha, conforme demonstrado nos resultados, apresenta mais ciclos e desempenho, e apesar da cinética ser mais lenta esse apresenta a mesma eficiência que o material na forma granulada.

A diminuição da eficiência após cada ciclo pode estar relacionada com uma pequena perda de massa evidenciada, houve maior perda do material em forma granulada, por dificuldade de recuperação pela peneira. Após 3 ciclos houve perda de mais 48% em massa e a pastilha se desintegrou após o 4 ciclo, mas manteve uma massa mais constante com perda de apenas 6,2%.

### 5.1.5 Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados nos mesmos parâmetros do processo foto-Fenton, realizados para amostras de BN e BQ, pois foram amostras preliminares de viabilidade de aplicação da metodologia de Glugoski et al. (2017). Os resultados para amostras preliminares são indicados na Figura 50.

Figura 50- Dados do percentual de remoção do corante PR5 durante os ensaios de adsorção realizados em triplicata com concentração de  $[30\text{mg L}^{-1}]$ ,  $m=0,16\text{g}$ , pH inicial 5,8,  $T=25^\circ\text{C}$ , 135 rpm



Os resultados dos ensaios de adsorção apresentados na Figura 50 evidenciam mais uma vez a presença da imobilização dos íons  $\text{Fe (III)}$  na superfície do bagaço de cana-de-açúcar, visto que o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B) praticamente não adsorveu o corante PR5, apresentou apenas uma redução de 9%, quanto maior a quantidade de ferro presente no material, maior foi a adsorção.

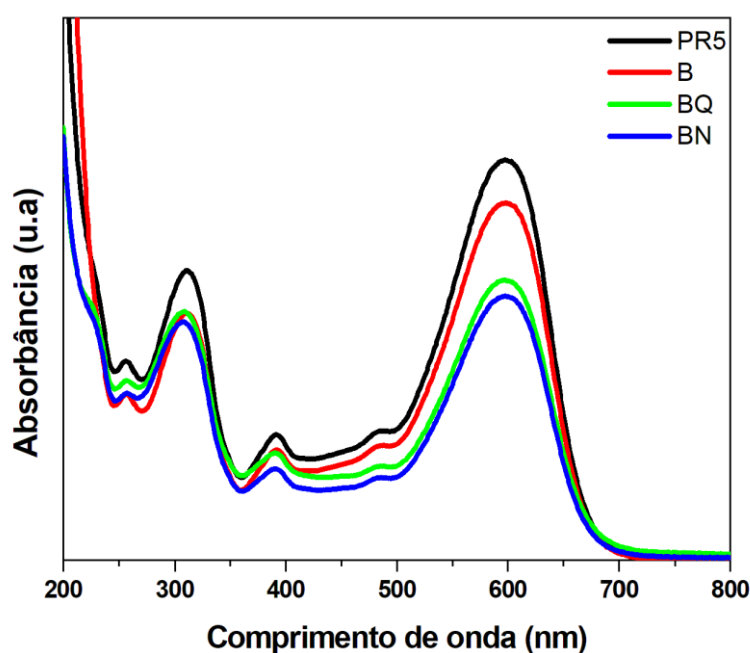
Tanto BQ como BN até o tempo de 1h de realização do ensaio de adsorção apresentaram a mesma taxa de adsorção do corante PR5, apenas após esse tempo que houve uma maior taxa de adsorção para BN- material que ficou 96h imerso na solução de íons de  $\text{Fe (III)}$  - que atingiu 42% de remoção do corante PR5 no tempo final comparado ao BQ que permaneceu quase constante a partir de 60 min mantendo a região entre 25 até 28% de remoção após 5h.

Uma caracterização que possibilita identificar uma maior possibilidade de adsorção do corante PR5 pelo material BN é confirmada pela área superficial apresentada no item 5.1.1.5. Assim como se observam em resultados sobre adsorção de corante como no estudo de Abdelghaffar et al. (2019) houve melhora na adsorção de corante PR5 no bagaço de cana-de-açúcar com tratamento alcalino por ter afetado os grupos hidroxila, mas que não alterou a estrutura morfológica do material, como verificado na caracterização neste trabalho, eles obtiveram a quantidade máxima de equilíbrio de 1g de adsorvente/100mL de corante ( $100\text{mg L}^{-1}$ ).

Já no trabalho de Carvalho et al (2011) houve incorporação de íons Fe (II) no bagaço de cana-de-açúcar com tratamento alcalino; e permitiu aumento da eficiência para adsorção de fosfato em pH neutro. O mesmo ocorreu no estudo de Pehlivan et al (2013) que após tratamento alcalino do bagaço de cana adicionaram  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  para melhorar adsorção de arsênio (V). Os principais fatores descritos no trabalho que determinaram essa melhora na adsorção foram as interações eletrostáticas, troca de ligantes e quelação entre grupos de superfície carregados positivamente (ligação tripla de  $\text{FeOH}_2^+$ ) e a superfície do As(V) evitando a formação de complexos de superfície.

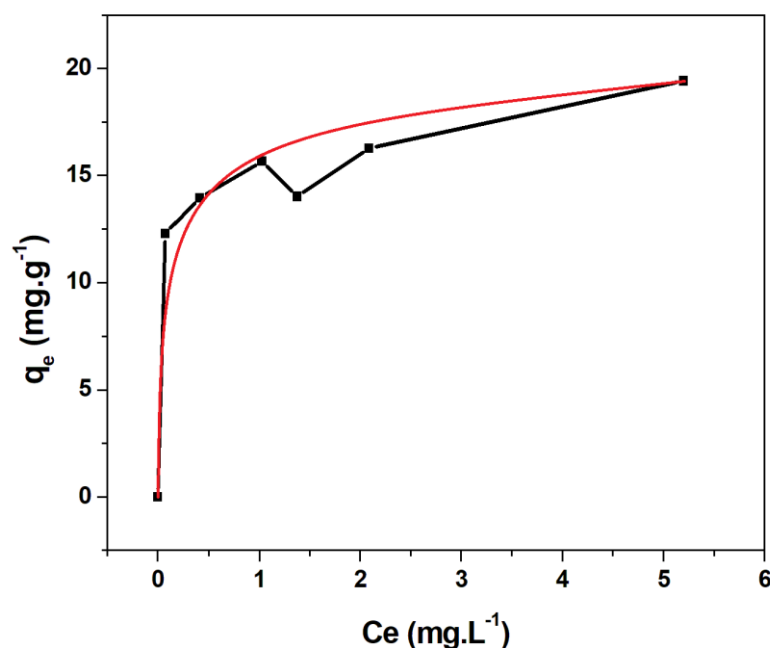
Na Figura 51 é apresentado o monitoramento espectroscópico da adsorção do corante PR5 que mostra o comportamento típico do espectro de absorvância de corantes na remoção via adsorção.

Figura 51- Monitoramento espectroscópico da adsorção do corante PR5 para os materiais B, BQ e BN após 300 min de ensaio de adsorção.



Na Figura 52 é apresentada a isoterma de equilíbrio da adsorção do corante PR5 para material BD, que representa característica de isoterma Tipo I indicando uma isoterma de adsorventes com microporos com limite de saturação (GREGG e SING, 1982), esses microporos presentes foram identificados na determinação da área superficial

Figura 52- Isotherma de adsorção do corante PR5 para material BD



A capacidade máxima de adsorção encontrada foi 112,5 mg de corante PR5/g de adsorvente. Cunico et al. (2009) obtiveram 5,7 mg g<sup>-1</sup> no tempo de 420 min utilizando cinzas leves de carvão, IP et al (2009) avaliaram a adsorção do corante PR5 em diferentes materiais e no bambu que possui característica de material lignocelulósico como bagaço de cana-de-açúcar, e obtiveram uma capacidade de adsorção de 477 e 545 mg g<sup>-1</sup>, mesmo um material apresentando maior área de superfície que o outro, a dificuldade dos íons grandes do corante de penetrar em material que possui microporos, impossibilitou maior taxa de adsorção enquanto que a presença de mesoporos garantiu acesso e melhorou a remoção do corante PR5. Silva e Oliveira (2012) utilizando bagaço in natura para adsorção de azul de metileno obtiveram uma capacidade máxima de adsorção entre 31,91 mg g<sup>-1</sup>

De acordo com as capacidades de adsorção disponíveis acima e nos diversos estudos como os apresentados também no Quadro 3, verifica-se que existe

evidências para viabilidade do material BD de atuar além de suporte de fotocatalisador também como material bioadsorvente. Uma vez que a eficiência da adsorção depende tanto das características do adsorvente e do adsorvato, como da natureza física-pH, temperatura e tempo de contato (MUCCIACITO, 2006 e NASCIMENTO et al., 2014).

## 5.2 Avaliação do bagaço de cana-de-açúcar como suporte para Nióbio

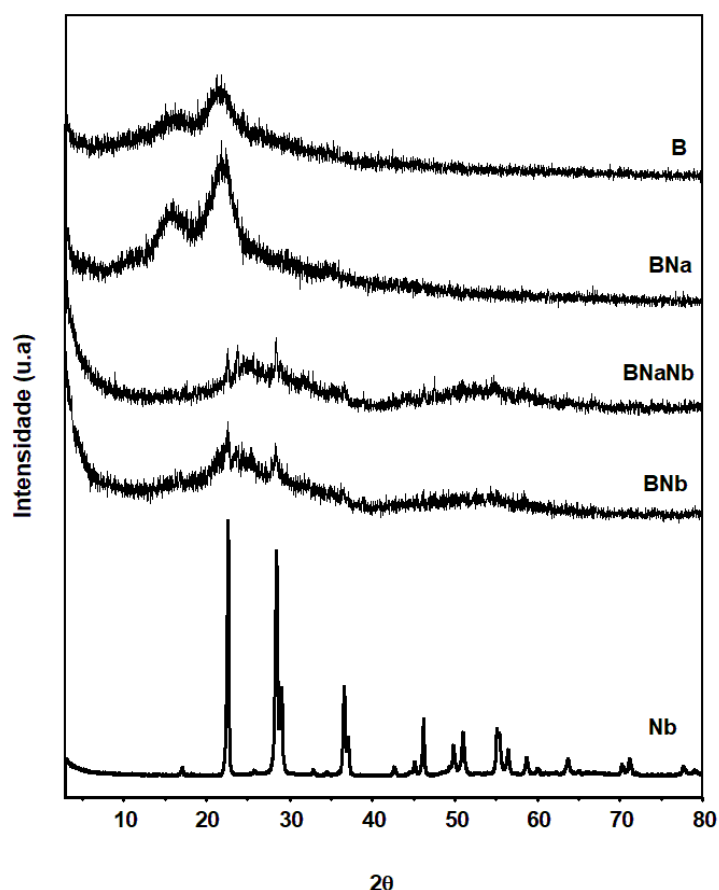
Neste tópico serão apresentadas as características físico-química do bagaço de cana-de-açúcar como suporte de Nióbio, os resultados dos ensaios do processo Fotocatálise e adsorção, análise dos efluentes; e reutilização.

### 5.2.1 Caracterização

#### 5.2.1.1 DRX

Os difratogramas das amostras que representa a cristalinidade dos materiais podem ser observados na Figura 53.

Figura 53- Difratogramas obtidos para os materiais: bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B), bagaço de cana com tratamento alcalino (BNa), bagaço de cana com tratamento alcalino e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (BNaNb), bagaço de cana com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (BNb) e pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )



Conforme já apresentado no item 5.1.1.1, os principais picos de difração observados para bagaço de cana-de-açúcar foram referentes à cristalinidade da celulose, na faixa de  $10^\circ$  a  $18^\circ$ , devido a presença de celulose I, pico mais largo; e entre  $22,2^\circ$  e  $22,7^\circ$  pico mais agudo, referente às formas cristalinas de celulose

(MOUTTA et al., 2013, PHINICHKA e KAENTHONG, 2018, PEREIRA et al., 2011). E os picos ficaram melhores evidenciados no difratograma de BNa quando comparados ao B, demonstrando que provavelmente houve remoção de lignina e parte da hemicelulose (MOUTTA et al., 2013).

Os picos do difratograma do  $Nb_2O_5$  apresentaram características típicas da estrutura T-ortotômica, com picos de difração em  $22,7^\circ$ ,  $28,6^\circ$ ,  $29,3^\circ$ ,  $36,5^\circ$ ,  $46,3^\circ$ ,  $50,9^\circ$ ,  $55,3^\circ$  e  $64,3^\circ$  que correspondem a o pico cristalino (001), (180), (200), (181), (201), (002), (380), (202) e (401) do catálogo JCPDS no. 00-030-0873 (LACERDA et al., 2020; DAI et al., 2020 e YANG et al., 2021).

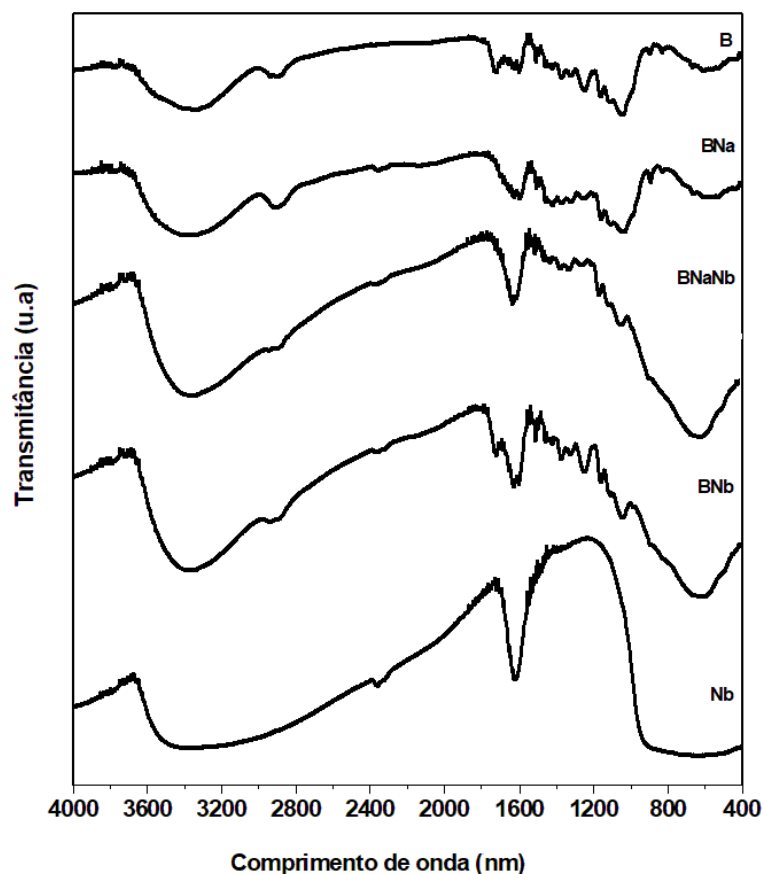
Já os picos dos difratogramas dos materiais BNaNb e BNb se apresentaram com característica bastante amorfa, sem presença de picos atribuídos à celulose I, de  $12$  a  $18^\circ$ , bem como o pico  $22,7^\circ$  característico da cristalinidade da celulose coincidiu com o pico (001) do  $Nb_2O_5$ , apresentando uma diminuição no espaçamento basal. Essa diminuição na intensidade dos picos correspondentes à celulose foi observada no trabalho de Maschio et al. (2012) que descobriram que o aumento da presença do  $Nb_2O_5$  na superfície da celulose gerou esta diminuição na cristalinidade do material, assim como carregamento de  $TiO_2$  na superfície do bagaço de cana também causou uma diminuição na intensidade dos picos correspondentes à celulose, o que foi observado no trabalho de Xiong et al. (2020).

Assim como picos característicos em  $22,7^\circ$ ,  $28,6^\circ$ ,  $46,30^\circ$  e  $55,3^\circ$  indicam evidências da presença de nióbio na superfície do bagaço de cana-de-açúcar tanto para BNaNb e BNb (DAI et al., 2020; YANG et al., 2021 e XIONG et al., 2020).

### 5.2.1.2 FTIR

Os espectros de absorvância na região do infravermelho (FTIR) obtidos para bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B) e o bagaço após tratamento alcalino (BNa), foram apresentados no item 5.1.1.2, a Tabela 6 indicou os principais valores de comprimento de onda característicos desse material. Assim, de modo a verificar se houve alguma evidência da presença de  $Nb_2O_5$  na superfície do bagaço, foi realizado o espectro de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que é apresentado na Figura 54.

Figura 54- Espectros de infravermelho obtidos para os materiais: bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B), bagaço de cana com tratamento alcalino (BNa), bagaço de cana com tratamento alcalino e  $Nb_2O_5$  (BNaNb), bagaço de cana com  $Nb_2O_5$  (BNb) e pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ).



As bandas características, segundo a literatura (Tabela 6), para material lignocelulósico do bagaço de cana *in natura* são representadas pelos grupos hidroxila de macromoléculas associadas principalmente à celulose ( $3420-3396\text{ cm}^{-1}$ ), deformações alifáticas de alcanos ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ), presença do grupo carboxílico ( $1750-1650\text{ cm}^{-1}$ ), vibrações do anel aromático ( $1600\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$ ), vibrações de hidroxilas



primárias e secundárias ( $1165$  a  $1051\text{ cm}^{-1}$ ), deformações angulares atribuído ao monossacarídeo ( $789\text{ cm}^{-1}$ ) e alongamento do anel aromático ( $573\text{ cm}^{-1}$ ).

Conforme apresentado pela banda de BNa na Figura 54, observou-se que o tratamento alcalino permitiu uma redução de algumas bandas, provavelmente devido a retirada de lignina e hemicelulose que ocorre com a utilização deste tratamento, que permite um aumento da área superficial devido à remoção de grupos acetil e várias substituições de ácido urônico na hemicelulose (CHEN et al., 2012), assim acredita-se que esse tratamento alcalino seja principalmente a saponificação de ligações éster intermoleculares, hemiceluloses de xilano e outros componentes (KARP et al. 2013). As bandas dos espectros onde é possível visualizar essa ocorrência são apresentados em  $1730\text{ cm}^{-1}$  de ligações éster formadas entre os grupos ácido carboxílico da hemicelulose e as hidroxilas fenólicas de lignina ( SANTOS et al. 2012; KARP et al., 2013, CHEN et al., 2012 e LUO et al., 2016) e  $1240\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao  $\beta$ -éter ligações de lignina (HONGRATTANAVICHIT e AHT-ONG, 2020 e CHEN et al., 2012), que com o tratamento alcalino pode-se observar o deslocamento desta banda.

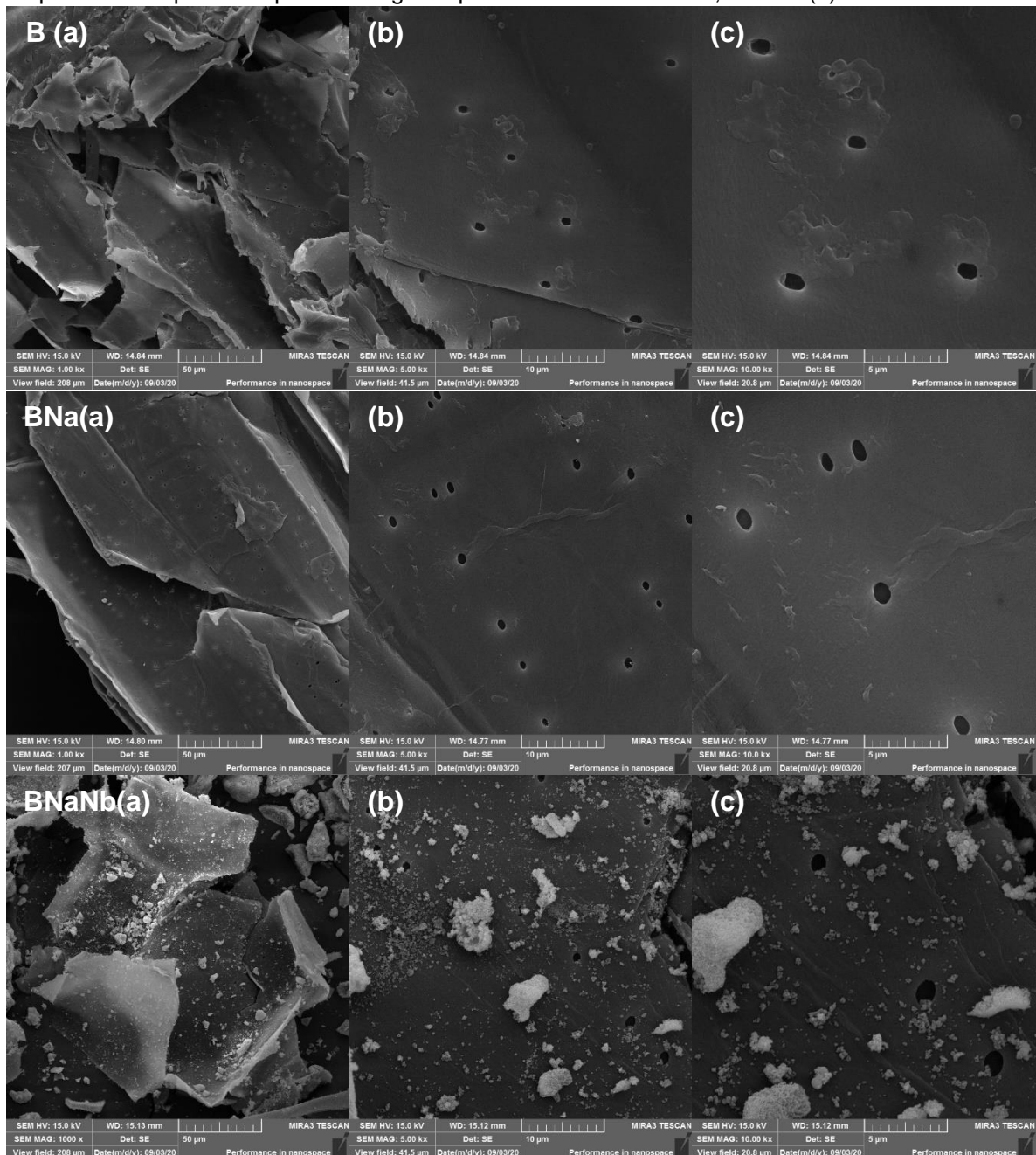
Já o espectro do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na Figura 56, houve uma banda em  $3530\text{-}3518\text{ cm}^{-1}$  que na literatura é atribuída ao alongamento OH de Nb-OH (LEITE et al, 2006 e PRADO et al., 2008), e uma banda larga entre  $1700$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à água adsorvida na superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (PRADO et al., 2008).

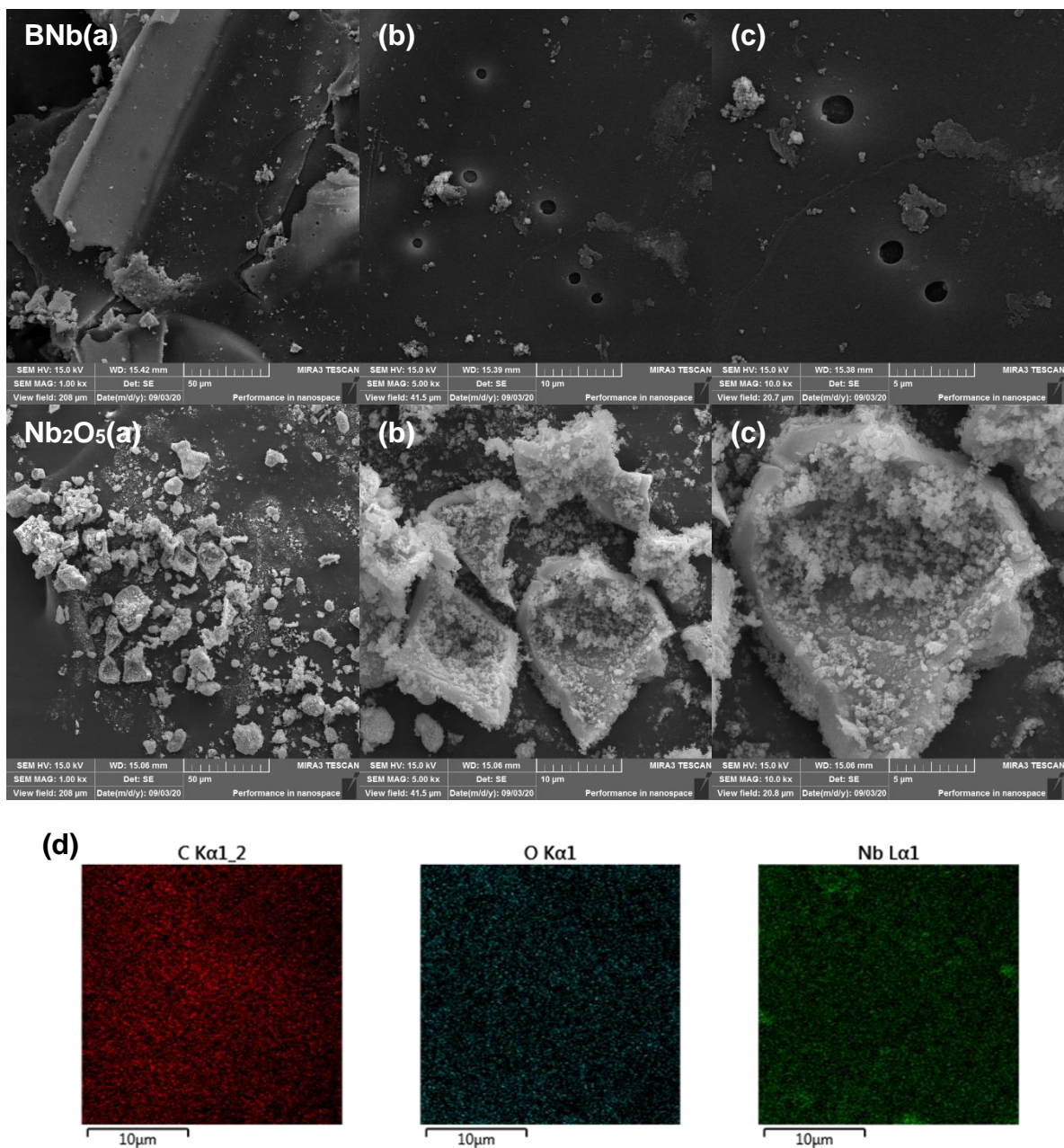
Nos estudos de Heitmann et al. (2016) foi verificado que a interação de partículas de nióbio por meio de ligações de hidrogênio envolvendo grupos  $\text{C}=\text{O}$  dos grupos ésteres, trazendo uma possibilidade da presença de nióbio nesta região de B. Houve também uma banda larga centrada em aproximadamente  $595\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao trecho Nb-O-Nb e um ombro em  $895\text{ cm}^{-1}$  de vibração angular do trecho Nb-O (LEITE et al, 2006; HEITMANN et al, 2016 e PRADO et al., 2008). Essas bandas foram observadas nos espectros de BNaNb e BNb, esses alongamentos característicos refletem uma evidência da presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície do bagaço.

### 5.2.1.3 MEV-FEG

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para verificar a morfologia das amostras e as imagens são apresentadas na Figura 55 (a), (b), (c), (d) e (e). E a Fig. 55 (f) mostra a distribuição química heterogênea dos elementos constituintes da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtida pela análise de EDX.

Figura 55- Imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida para bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B) para os materiais: bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B), bagaço de cana com tratamento alcalino (BNa), bagaço de cana com tratamento alcalino e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (BNaNb), bagaço de cana com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (BNb) e pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) com aumento de 1000x (a), 5000x (b) , 10000x (c) e mapeamento espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Nb (d).



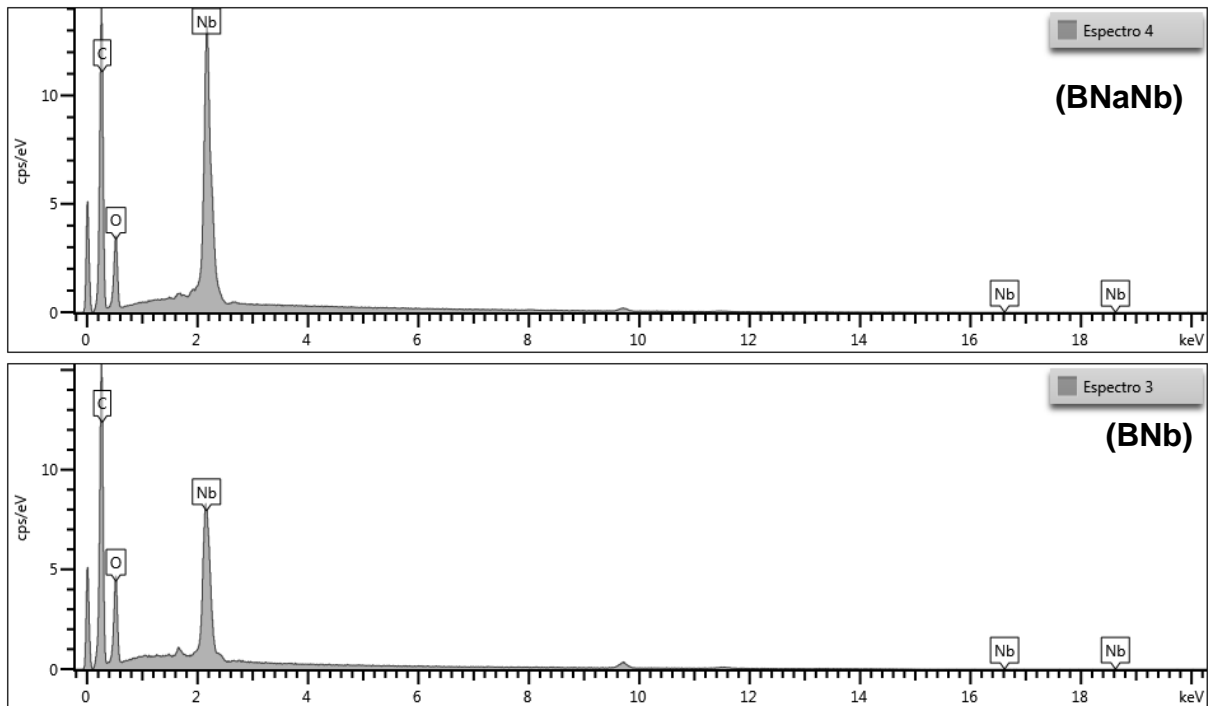


As imagens de MEV para B e BNa da Figura 55 revelaram as características morfológicas conforme descrito no item 5.1.1.3.1 e confirma que o tratamento alcalino praticamente não causou alteração na superfície do bagaço de cana-de-açúcar, mas permitiu uma superfície mais lisa, com uma área de superfície mais estendida disponível para a adsorção de íons poluentes (SARKER et al., 2017), revelando que em BNaNb haveria maior possibilidade de se encontrar mais Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presente na superfície comparado a BNB, e é o que se observa nas imagens (VEIGA et al, 2021; BINOD et al., 2012 e LONG et al., 2013).

Já a amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou características semelhantes às da literatura, apresentando aglomeração e partículas com formato e tamanho irregulares (Kim et al, 2018). Assim como as imagens de BNaNb e BNb revelaram que existem aglomerados de partículas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície do bagaço de cana-de-açúcar e corroboram com os resultados das análises de DRX e FTIR.

Foram realizadas também a análise do mapeamento de EDS de BNaNb e BNb, conforme apresentado Figura 56 que revelaram que o material com tratamento alcalino e que apresentou na Figura 55 maior dispersão de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sob a superfície do bagaço obteve um quantitativo de  $9,10 \pm 1,21\%$  em peso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , enquanto o BNb foi de apenas  $2,99 \pm 0,93\%$ , corroborando com o observado na Figura 55.

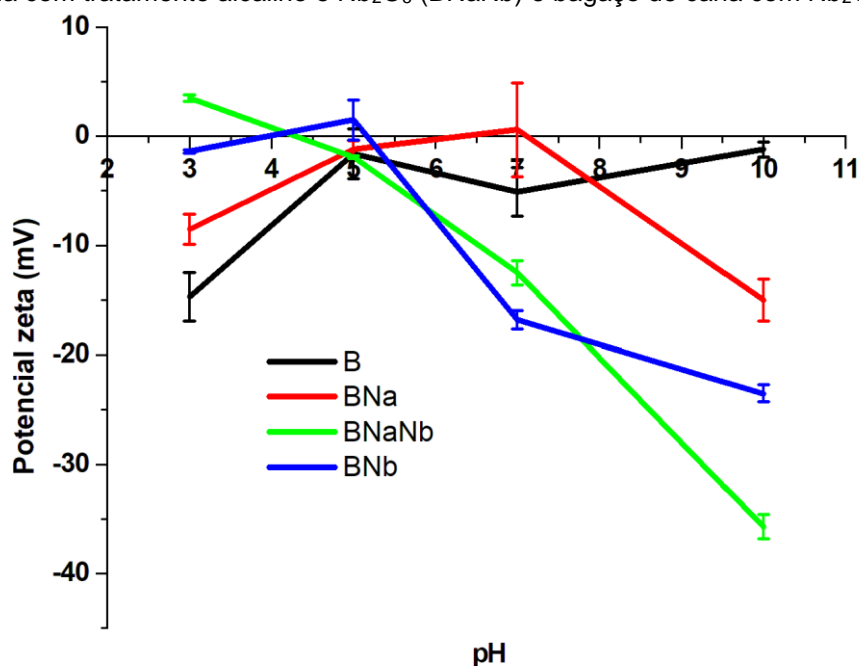
Figura 56- Imagens da análise quantitativa obtida pelo mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos C, O e Nb para os materiais BNaNb e BNb.



### 5.2.1.4 Potencial zeta ( $\zeta$ )

Para verificar a influência do pH da solução sobre as cargas superficiais do fotocatalisador foi determinado o potencial zeta ( $\zeta$ ), pois o pH do meio pode afetar diretamente a eficiência da fotocatalise (DAGHRIR et al., 2013 e AZIZ et al, 2020). Assim, a variação do potencial zeta ( $\zeta$ ) das amostras em função do pH é apresentado na Figura 57.

Figura 57- Potencial zeta do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B), após tratamento alcalino (BNa), bagaço de cana com tratamento alcalino e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BNaNb) e bagaço de cana com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BNb).



O azo corante PR5 é aniônico que possui carga negativa devido à presença de grupos sulfônicos, portanto, a interação do corante PR5 com a superfície BNaNb e BNb será favorecida em pH que é um potencial zeta quase neutro. Na Figura 59 foi possível observar que a superfície do fotocatalisador assumiu carga negativa em quase todas as faixas de pH das amostras e que o ponto isoelétrico medido para o bagaço de cana-de-açúcar é constantemente negativo o que corresponde à literatura conforme apresentado no item 5.1.1.4, as cargas na superfície do bagaço da cana não variam com o pH médio e são independentes do pH da solução. Mas para BNa, BNaNb e BNb influenciou pH 6,45 a 7,1, 4,25 e 4,0 a 5,2, respectivamente. Esses resultados evidenciam que há presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície do bagaço da cana-de-açúcar e que isso afetou a carga superficial.

### 5.2.1.5 Análise superficial interna (BET)

A determinação das áreas superficiais dos materiais foi realizada por análise de adsorção-dessorção de  $N_2$  obtidas por isotermas BET que possibilitou a determinação da área superficial dos materiais que podem ser observadas na Tabela 9, item 5.1.1.5, do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B) e com tratamento alcalino (BNa), cujas características apresentadas permitem classificá-los como do Tipo V, de acordo com a classificação IUPAC, indicando a presença de microporos hidrofóbicos e mesoporos adsorventes (THOMMES et al., 2015). E na Tabela 12 é apresentada os resultados dessa análise também para BNb.

Tabela 12- Propriedades texturais das amostras de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B), após tratamento alcalino (BNa) e bagaço de cana com  $Nb_2O_5$ .

Material	$A_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
B	1,2776	0,0018	1,6604
BNa	0,0059	0,0006	19,240
BNb	10,2809	0,01484	1,6661

Não foi possível analisar as amostras de BNaNb e  $Nb_2O_5$  por dificuldade de suprimento para abastecimento do equipamento de análise, no entanto foi realizada pesquisa bibliográfica que corroboram com os possíveis resultados.

No estudo de Rizzo-Domingues et al (2007) houve indicação de que a área superficial do  $Nb_2O_5$  puro (calcinado 3h a  $400^\circ C$  e 4h a  $500^\circ C$ ) foi de  $51 m^2.g^{-1}$ , e ao realizarem dopagem com metal melhoraram a performance de catalisadores, que apenas com essa dopagem conseguiram característica de mesoporos no material. Já o estudo de Ruiz et al. (2017) adicionaram íons de ferro ao  $Nb_2O_5$  puro, também para melhorar o potencial fotocatalisador do material, e observaram que quanto maior o percentual de íons de ferro presente no  $Nb_2O_5$  maior a área superficial, maior volume do poro, mas menor tamanho de poros presente, tendo apresentando os seguintes resultados: 2,5%Fe:  $A_{BET}=9,91 m^2.g^{-1}$ ,  $V_p=0,06cm^3.g^{-1}$ ,  $D_p=36,99nm$ , 5%Fe:  $A_{BET}=20,51 m^2.g^{-1}$ ,  $V_p=0,11cm^3.g^{-1}$ ,  $D_p=22,33nm$  e 10%Fe:  $A_{BET}=38,19 m^2.g^{-1}$ ,  $V_p=0,16 cm^3.g^{-1}$ ,  $D_p=16,87 nm$ .

Lam et al (2014) partindo de amostra comercial de  $Nb_2O_5$  para sintetizar compósito de ZnO/ $Nb_2O_5$ , encontraram área superficial de  $1,76 m^2.g^{-1}$  e um tamanho de poro de 39,1 nm para amostra de  $Nb_2O_5$  puro que utilizado na degradação de fenol obtiveram eficiência de 42,1% (40min), mas compósito de ZnO com 2% de  $Nb_2O_5$  obtiveram 100% de degradação, com área superficial de  $11,36 m^2.g^{-1}$  e tamanho de

poro de 36,9 nm, sendo que ZnO puro:  $A_{\text{BET}} = 8,53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e não era possível medir o tamanho de poro.

Ou seja, a área superficial e tamanho de poros do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro possui valores que depende de como ele foi preparado, no caso da Tabela 12 indica que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deste trabalho aumentou a área superficial do material, mas não representou alteração no tamanho de poros, mantendo característica de microporos, como o que ocorreu com os materiais com íons de Fe (III).

### 5.2.1.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A energia mínima necessária que o elétron necessita para passar da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) é denominada de *bandgap*, é ela que permite que o processo de fotocatalise aconteça; e conseqüentemente a própria degradação do contaminante de interesse (GAYA e MOHAMED, 2008 e LOPES et al., 2015). A energia do *bandgap* neste trabalho pôde ser determinada experimentalmente por meio do espectro de absorção de UV-Vis sólido da amostra do material e utilizando a representação TAUC (TAUC et al., 1996 e DASH et al., 2015) conforme equação (16):

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (16)$$

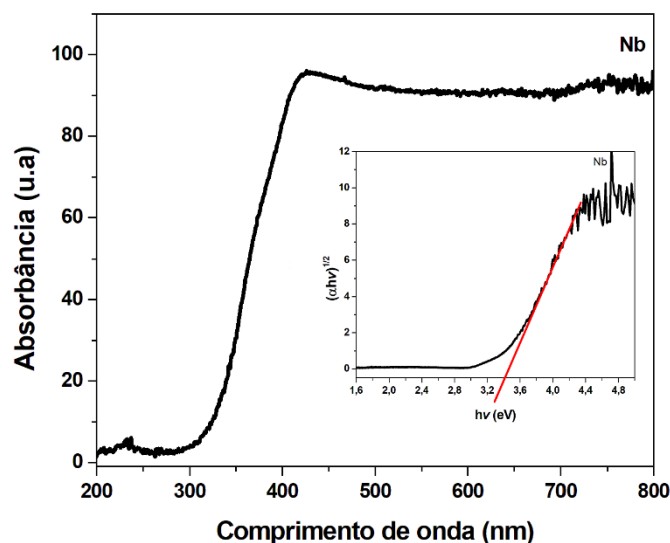
Sendo:

$\alpha$ : coeficiente de absorção;  $hv$ : energia do fóton (J);  $A$ : constante;  $1/2$ : expoente atribuído para band gap indireto;  $E_g$ : energia de band gap (J)

O valor da energia de *bandgap* foi obtido traçando uma tangente à reta, pelo gráfico  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus  $hv$ , sendo a intercepção em x da linha tangente o valor da energia de *band gap*.

Na Figura 58 é apresentado o resultado do valor encontrado de *bandgap* para  $Nb_2O_5$  utilizado, que ficou em 3,4 eV, corroborando com os encontrados na literatura entre 2,99 e 3,5 eV (LOPES et al., 2014; LOPES et al., 2015 e BRUZIQUESI et al., 2019).

Figura 58- Espectro de reflectância difusa do  $Nb_2O_5$  e valor de band gap.





As Figuras 59 e 60 mostram o espectro de absorvância de UV-Vis de BNaNb e BNb, tendo sido calculado conforme descrito na equação 16 para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Observa-se que o *bandgap* obtido para BNaNb foi de 3,10 eV, e BNb foi de 3,0 eV, revelando que a superfície do fotocatalisador pode ser excitada com fótons de energia maior ou igual a este valor para que o processo de fotocatalise ocorra. Neste trabalho, os estudos fotocatalíticos foram realizados utilizando-se lâmpada LED com espectro variando de 375 nm a 380 nm (4,42 eV ~ 4,48 eV). Como o *bandgap* dos materiais é menor que a energia fornecida pela lâmpada para excitar elétrons de BV para BC, então sugere-se que a lâmpada fornecerá energia suficiente para que ocorra o processo de fotocatalise com os materiais BNaNb e BNb.

Figura 59- Espectro de reflectância difusa do BNaNb e valor de band gap.

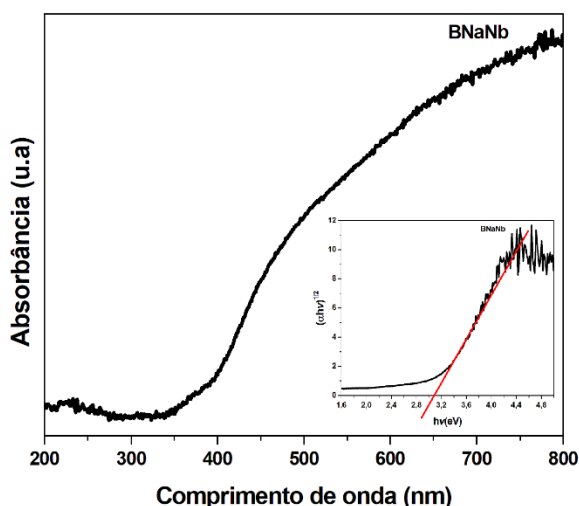
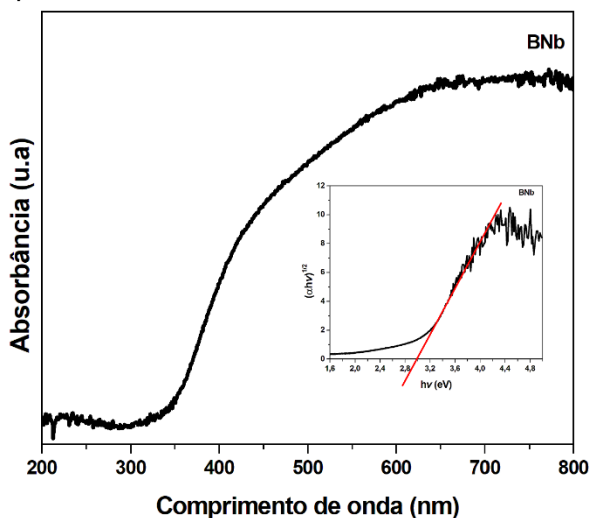


Figura 60- Espectro de reflectância difusa do BNb e valor de band gap.



### 5.2.2 Fotocatálise

Como descrito no item 5.1.2 para processo foto-Fenton, para fotocatalise também é interessante evitar utilização de fotocatalisador na forma de pó de forma a evitar o impedimento da penetração da radiação e viabilizar a reutilização do material de maneira fácil e econômica.

Desse modo, o estudo da fotocatalise inicial para material BNb foi desenvolvido a partir de um planejamento preliminar  $2^2$  com triplicata no ponto central para estimar uma melhor quantidade de material e peróxido no tempo de 360 min, tendo como referência estudos do trabalho de Lacerda et al (2020) que é apresentada na Tabela 13. No segundo momento, foi padronizado uma quantidade fixa de material com e sem peróxido de hidrogênio para identificar se material com tratamento alcalino BNaNb comparado ao BNb seria ou não mais eficiente.

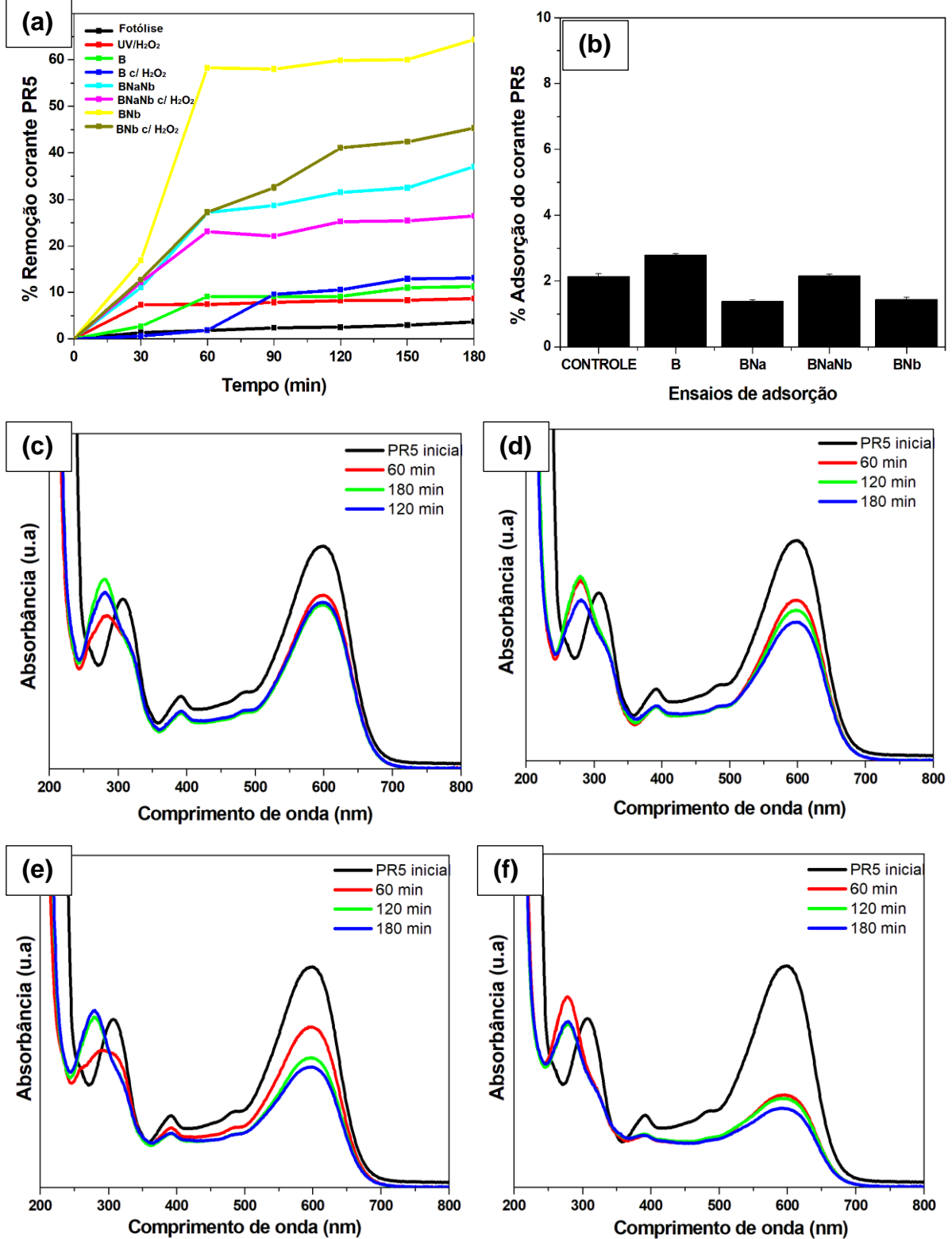
Tabela 13- Dados do planejamento experimental preliminar para material BNb

Experimento	Quantidade de material (g)	Quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μL)	Remoção (%)
1	0,375 (+)	450 (+)	45,62
2	0,375 (+)	50 (-)	55,13
3	0,125(-)	450 (+)	60,45
4	0,125(-)	50(-)	60,43
5	0,250 (0)	250 (0)	60,42
6	0,250 (0)	250 (0)	65,54
7	0,250 (0)	250 (0)	60,64

Os resultados da Tabela 14 trouxeram informação de que tanto uma menor de quantidade de material como menor concentração de peróxido obtiveram uma mesma taxa de remoção de corante PR5 do que um maior valor de ambos parâmetros analisados, permitindo assim optar pela escolha de uma quantidade igual do estudado para processo foto-Fenton (0,2 g de material), já que os parâmetros da concentração de corante, pH e volume serão os mesmos. Para quantidade de peróxido de hidrogênio utilizou-se essa menor quantidade que com cálculo proporcional do percentual do peróxido utilizado necessitando de um volume (65 μL) para corresponder a mesma concentração do planejamento realizado.

A Figura 61 (a) mostra as cinéticas de degradação do corante PR5 sob as condições descritas. A Figura 61 (b) apresenta os resultados da adsorção. Já a Figura 61 (c) e (d) mostra o monitoramento espectroscópico da degradação do corante PR5 utilizando BNaNb com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sem, respectivamente; e a Figura 61 (e) e (f) mostra esse monitoramento para BNb.

Figura 61-(a) Estudo mostrando a cinética e eficiência da degradação do corante PR5 utilizando as amostras de bagaço de cana *in natura* (B), bagaço com tratamento alcalino e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BNaNb) e bagaço com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) adsorção no escuro durante 24h, (c) e (d) monitoramento espectroscópico da degradação do corante PR5 utilizando BNaNb com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sem, respectivamente; e (e) e (f) utilizando BNb. Condições: [PR5] = 30 mg L<sup>-1</sup>; pH 6,0; B = 0,2 g, BNaNb = 0,2 g, BNb = 0,2 g; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=65 µL (35% v/v), 30 minutos sob irradiação UV/Vis.



Na Figura 61 (a) é possível verificar que o processo de fotocatalise heterogêneo predominou durante a degradação do corante PR5 tanto para BNaNb como para BNb, e que a taxa de fotólise e adsorção no escuro-Figura 61 (b) não ultrapassou nem 10% da remoção do corante, corroborando para evidência de que  $Nb_2O_5$  está presente na superfície do bagaço de cana-de-açúcar.

O espectro UV-Vis de PR5 ( $30\text{mg L}^{-1}$ ) apresentou quatro picos de absorção, o mais presente na região do visível e destacando-se mais foi em 598 nm, correspondendo à ligação N = N atribuída a um cromóforo contendo um sistema  $\pi$  conjugado longo conectado por dois grupos azo, um ombro a cerca de 500 nm, os demais picos foram em 312 nm e 391 nm, que estão na região do ultravioleta e podem ser atribuídos aos componentes naftaleno e benzeno, respectivamente. Esses picos estão relacionados à transição de elétrons da ligação  $\pi$  para o orbital anti-ligação  $\pi^*$  (PUENTAS-CARDENA et al., 2012 e SOLTANI e ENTERAZI, 2013).

Os resultados obtidos com BNaNb, Figura 61 (c) e (d) mostraram maior porcentagem de degradação na banda em relação aos grupos cromóforo com ausência de  $H_2O_2$   $42,7 \pm 1,6\%$  do que com presença de  $26,5 \pm 1,5\%$ , e esses resultados foram menos eficientes do que a degradação com BNb onde o grupamento cromóforo diminuiu com ausência de  $H_2O_2$   $65,3 \pm 1,3\%$  e com a presença  $54,2 \pm 2,4\%$  indicando uma diminuição da banda referente aos grupos cromóforos ( $\sim 598$  nm) como alteração na banda referente aos agrupamentos aromáticos ( $\sim 260$  e  $312$  nm) da estrutura do corante.

Embora a caracterização do material evidencie a possibilidade de haver maior presença de  $Nb_2O_5$  na superfície do BNa, a taxa de degradação para BNaNb foi menor do que para BNb, isso se deve porque a taxa de degradação depende de muitos fatores, como neste caso uma quantidade maior de  $Nb_2O_5$  não foi favorável porque:

1. Uma dosagem excessiva de catalisador pode aumentar a opacidade da solução, reduzindo a penetração da luz (BATISTA et al., 2017);
2. Os efeitos de dispersão de luz também podem levar à redução da penetração de UV (SANTOS et al., 2019);
3. A agregação de partículas de catalisador pode reduzir a área específica e o número de sítios ativos na superfície do material (BATISTA et al., 2017 e SANTOS et al., 2019).

Ou seja, uma maior quantidade de nióbio não proporcionou uma maior taxa de degradação do corante, como já observado no planejamento da Tabela 14, e esses resultados foram consistentes com os apresentados por Batista et al. (2017) e Santos et al. (2019), que obtiveram uma taxa ótima de degradação para o corante laranja de metila com  $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Além disso, o material que teve tratamento alcalino, pelo fato de os experimentos terem sido conduzidos em pH próximo ao neutro (5,8-6,2), mas com tendências mais ácidas do que básicas, traz a seguinte discussão que em solução de pH básico, a superfície dos materiais estaria carregada negativamente e o corante PR5 com característica aniônica, este fato promoveria forças repulsivas entre as cargas. Em pH ácido, a superfície dos materiais ficaria com mais tendência para corante carregado positivamente e PR5 com característica aniônica, esse fato promoveria um processo de adsorção mais eficiente, pois as interações eletrostáticas entre a superfície carregada do fotocatalisador e o poluente seriam mais favoráveis (ZHOU et al., 2016 e CHU e WONG, 2004).

Como o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem um caráter anfotérico (LOPES et al., 2015), BNaNb evidenciou mais presença de nióbio, que possivelmente promoveu forças repulsivas entre as cargas por tendências de estabilização de pH igual ao da solução, dificultando a adsorção e levando a menor taxa de degradação.

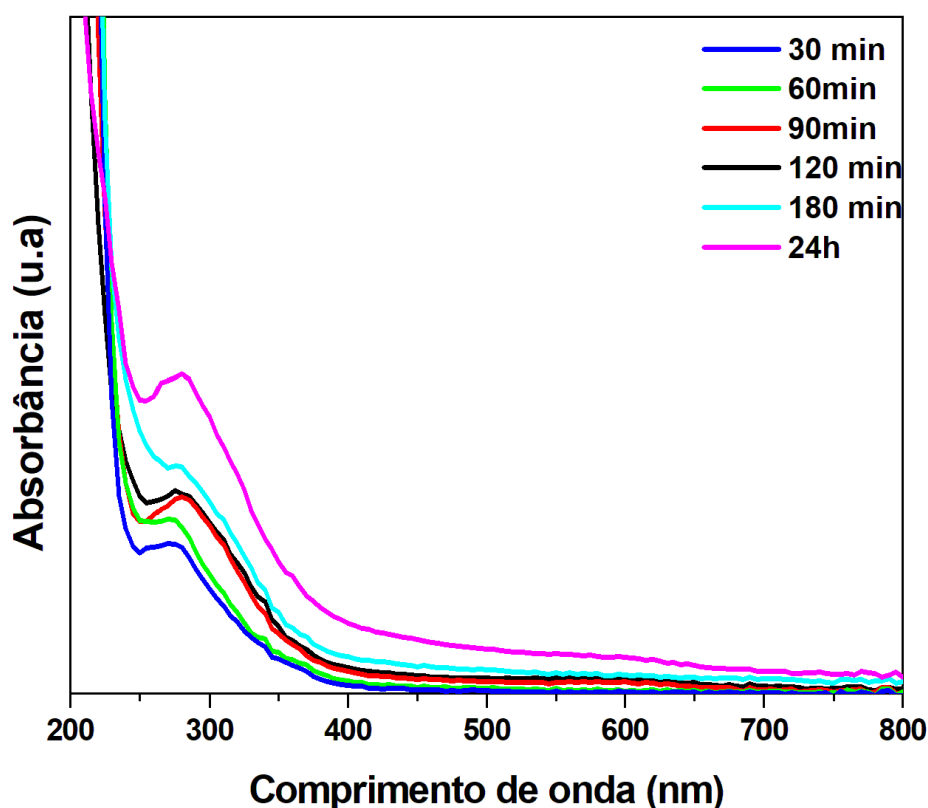
Já a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não proporcionou melhores eficiências no processo de fotocatalise heterogênea neste trabalho, mesmo tendo conhecimento de que uma combinação da fotocatalise com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  poderia possibilitar uma maior eficiência no processo pois permite a produção de hidroxilas altamente oxidantes (CHU e WONG, 2004 e VUCIC et al., 2020). LACERDA et al. (2020) utilizaram lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (125 W), com espectro variando de 184 nm a 578 nm (2,15 eV - 6,7 eV),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro e imobilizado em argila para avaliar a eficiência da remoção da cor do corante azul reativo 19 na presença e ausência do peróxido de hidrogênio. Esse estudo mostrou que a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não contribuiu para a melhora na eficiência da degradação do corante.

Neste trabalho, a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também não melhorou os resultados obtidos, conforme resultados encontrados em alguns trabalhos, como Vucic et al. (2020) obtiveram uma melhoria no processo de degradação com adição de peróxido de hidrogênio, bromato de potássio e persulfato de amônio, as eficiências de descoloração de PR19 foram na seguinte ordem  $\text{TiO}_2/\text{UV}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (100%)>

TiO<sub>2</sub>/UV/KBrO<sub>3</sub> (96,38%) > TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (87,79%), então o melhor resultado não foi com presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os picos dos anéis aromáticos na região de 200 a 300nm, ao invés de diminuir, sofreram aumento na absorção, e alteraram levemente a intensidade de absorção na direção de 250 nm, dos anéis de benzeno. Por conta desses resultados, foram realizados testes de adsorção no escuro dos materiais conforme apresentado na Figura. 62.

Figura 62- Estudo de degradação de água com bagaço de cana-de-açúcar sem a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Como observado na Figura 65, não houve praticamente nenhuma mudança significativa na região do pico do grupamento azo para o corante PR5, mas houve aumento na região entre 250 e 300nm, que de acordo com alguns estudos, a irradiação UV influencia a degradação do poli materiais (tereftalato de etileno) (FECHINE et al., 2002), de polietileno de alta densidade (BORBA et al., 2016) e até mesmo em coleções de museus como polpa de papel, tintas, couro, têxteis usados em revestimentos para encadernação de livros e jornais(CASSARES e PETRELLA, 2003, ou seja, a radiação UV pode ter afetado e atuado na degradação do material lignocelulósico presente no bagaço de cana-de-açúcar.

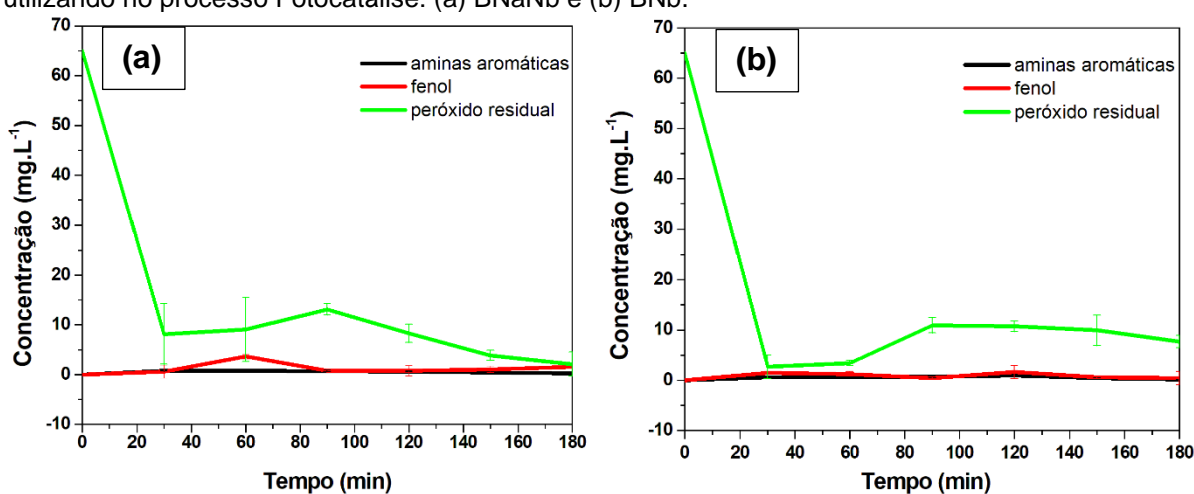
Outros estudos também observaram persistência na degradação do corante PR5 desses picos aromáticos, Zhou et al. (2016) que observaram que a ligação azo não foi destruída, e o ácido 4-diazobenzenossulfônico foi formado no início da degradação fotocatalítica, o que mostra uma probabilidade de ter ocorrido no resultado deste trabalho. Assim como no estudo de Droguett et al. (2020) que utilizaram degradação eletroquímica para o corante PR5, e puderam concluir que os subprodutos formados com o eletrodo de cerâmica foram mais difíceis de degradar mesmo passado 5h de processo. E o estudo de Khalik et al. (2017) que usando sistema luz solar na degradação do corante PR5 durante 6 h, pH 9, praticamente não verificaram degradação ou deslocamento da região de absorção ultravioleta, indicando que devido à estrutura complexa dos anéis de benzeno e naftaleno. Os picos de absorbância para ambos os anéis foram muito difíceis de serem quebrados por HO● e outros radicais e concluíram que pode ter sido devido à quantidade insuficiente de ZnO imobilizado em o feltro de carbono que limitou a formação de HO● para degradar a solução.

Embora os resultados de BNaNb e BNb não representem 100% de eficiência na degradação, os resultados foram promissores, uma vez que não há relato na literatura sobre o reaproveitamento de resíduos agroindustriais com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Além disso, optou-se por trabalhar com um tempo de degradação considerando uma incidência máxima de até 3h, considerando uma futura viabilidade de aproveitamento da luz solar que normalmente tem pico máximo durante o meio do dia, ou seja, há possibilidade de melhora os resultados obtidos.

### 5.2.3 Avaliação dos subprodutos de degradação gerados na Fotocatálise

Da mesma forma como foi realizado no item 5.1.3, avaliou-se a evolução de subprodutos gerados na degradação do corante PR5. Tendo como parâmetro a legislação do CONAMA (2011) para efluentes, foram realizados ensaios para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio residual, de fenóis totais e aminas aromáticas. Os valores determinados durante a cinética de degradação são apresentados no gráfico das Figuras 63 (a) BNaNb e (b) BNb.

Figura 63- Dados dos resultados da análise de aminas, fenóis totais e peróxido de hidrogênio residual utilizando no processo Fotocatálise: (a) BNaNb e (b) BNb.



O peróxido de hidrogênio de concentração inicial de 65 mg L<sup>-1</sup> foi rapidamente consumido em ambos materiais. Logo nos primeiros 30 min iniciais do processo fotocatalise a concentração reduziu significativamente, mantendo uma média de concentração de 15 a 5 mg L<sup>-1</sup> para BNaNb e 5 a 10 mg L<sup>-1</sup> para BNb. Por outro lado, a concentração de aminas aromáticas determinadas para os dois materiais manteve valor abaixo de 1 mg. L<sup>-1</sup>, média de 0,75 mg L<sup>-1</sup> para BNaNb e 0,6 a 0,9 mg L<sup>-1</sup> para BNb; e a concentração de fenol para BNaNb ficou entre 3,7 e 1,5 mg. L<sup>-1</sup> no final do processo e entre 1,5 e 1,7 mg L<sup>-1</sup> para BNb.

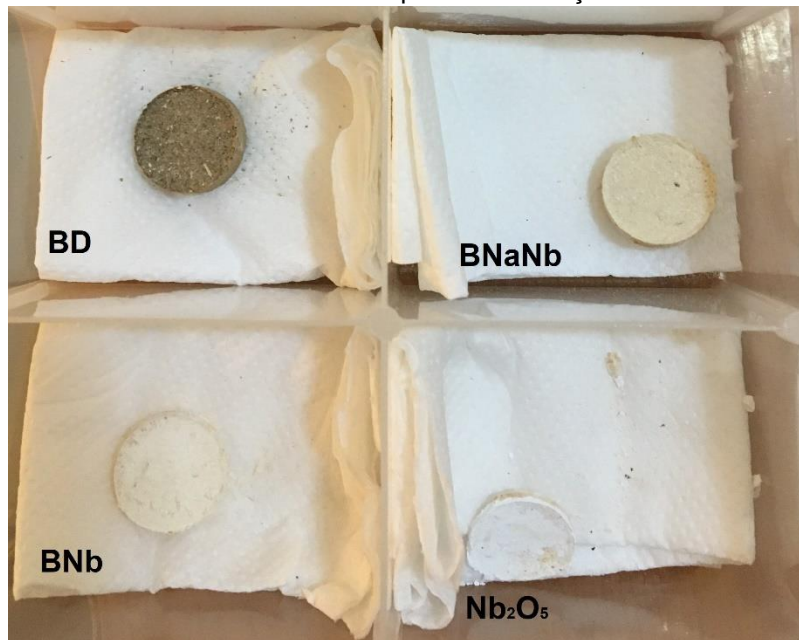
Os resultados mostram que há formação de fenóis totais e aminas aromáticas com a degradação do azocorante PR5. Desta forma, estudos futuros para determinar os subprodutos gerados nessas condições de reação é de grande importância. E considerando a legislação a concentração de fenóis totais estava abaixo do limite máximo preconizado pela legislação CONAMA (459/2011) que é 0,5mg L<sup>-1</sup>.



#### 5.2.4 Reutilização do material em forma de pastilha

Na Figura 64 é apresentada a imagem das pastilhas formadas após utilização de prensa hidráulica ( $P=1$  tonelada), modelagem de 8 mm de diâmetro e mesma quantidade de massa utilizada para processos de degradação ( $m=0,2g$ ) dos materiais desenvolvidos.

Figura 64- Materiais desenvolvidos neste trabalho para conformação do material BD de massa 0,2g



Fonte: Autora (2021)

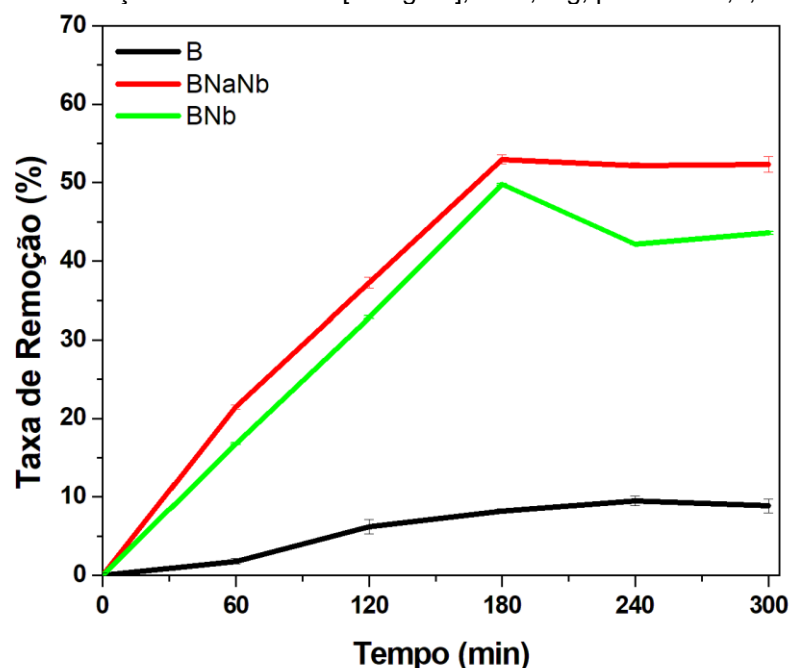
Da mesma forma como proposto no item 5.1.4 foi verificada a possibilidade de reutilização do material em formato de granulometria de 100 Mesh como em pastilha. No entanto, quando se usou o material na forma granulada observou-se perda de massa de mais de 80% para ambos materiais e após a segunda reutilização a pastilha se desmanchou.

Tanto para material BNaNb como para BNb obteve-se na segunda degradação após 240 min de operação nem 10% de eficiência.

### 5.2.5 Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados nos mesmos parâmetros do processo de Fotocatálise, os resultados para amostras B, BNaNb e BNb são indicados na Figura 65.

Figura 65- Dados do percentual de remoção do corante PR5 durante os ensaios de adsorção realizados em triplicata com concentração de  $V = 167 \text{ mL}$  [ $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ],  $m = 0,16 \text{ g}$ , pH inicial 5,8,  $T = 25^\circ \text{C}$ , 135 rpm



Os resultados dos ensaios de adsorção apresentados na Figura 65 evidenciaram mais uma vez a presença da  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na superfície do bagaço de cana-de-açúcar, visto que o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (B) praticamente não adsorveu o corante PR5, apresentou apenas uma redução de 9% como apresentado no item 5.1.5. Tanto BNaNb como BNb até o tempo de 3h de realização do ensaio de adsorção apresentaram a quase 50% de remoção do corante PR5, mas apenas BNaNb manteve a mesma proporção de remoção, já que BNb apresenta uma redução como se tivesse ocorrido dessorção do corante.

Pela caracterização da área superficial apresentada no item 5.2.1.5, BNb apresenta um valor 10x maior do que B, e pelos resultados obtidos apesar de não ter sido realizada a análise de área superficial de BNaNb, esse resultado maior na adsorção evidencia que provavelmente é devida a esse maior valor.

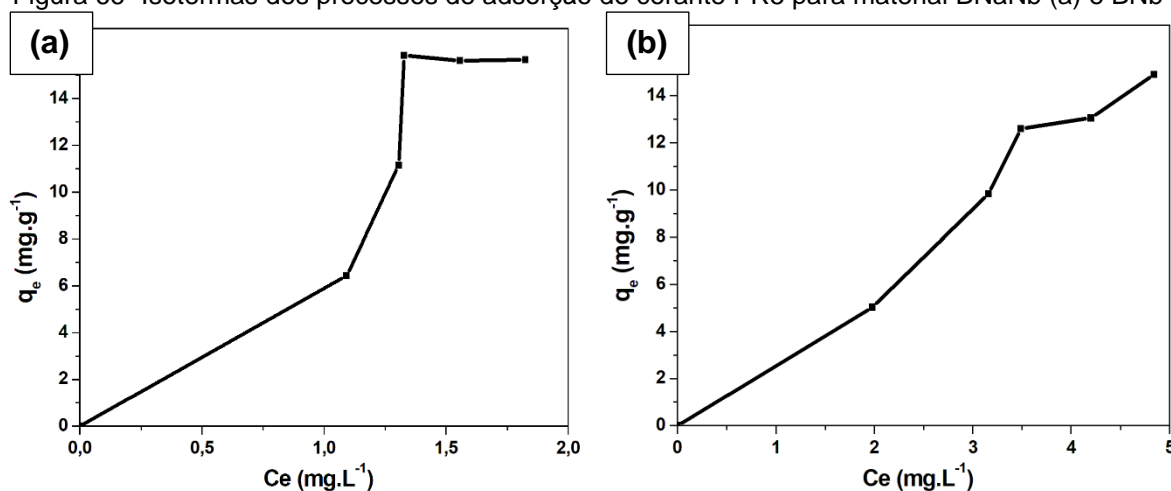
Taher et al (2021) observaram uma capacidade de adsorção de  $77,42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro para remoção de corante azul de metileno, utilizando apenas  $0,02 \text{ g}$  de material para concentração de  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de corante e essa melhora na eficiência só

foi possível com estrutura ortorrômbica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , no caso deste trabalho não há presença de apenas essa estrutura, conforme característica do DRX, o perfil é mais próximo a estrutura TT, mas que mesmo assim permitiu uma eficiência de até 50% de remoção do corante PR5.

Carvalho et al. (2017) sintetizaram heteroestrutura de  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$  para remoção de corante azul de metileno tanto na aplicação de fotocatalise como na adsorção; e verificaram que apenas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro atingiu a remoção máxima de quase 50%, já que a área superficial foi superior a todos ( $112 \text{ mg. g}^{-2}$ ) e menor ponto isoeletrônico, facilitando a interação com a estrutura química do contaminante, já que a molécula do corante possui uma estrutura catiônica. Já Patil et al (2011) utilizaram nanoestruturas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para remoção do corante ponceau S e aplicaram tanto para processo fotocatalítico como adsorção, que apresentou características de isotermas de pseudo primeira e segunda ordem, como o caso deste trabalho taxa de adsorção diminuiu, já que nos primeiros minutos atingiu a taxa de equilíbrio em cerca de 150 min. e houve uma saturação na superfície a adsorção do exterior.

Na Figura 66 (a) é apresentada a isoterma de equilíbrio da adsorção do corante PR5 para material BNaNb e (b) BNb, que não representa característica de isoterma tradicionais mais como Patil et al. (2011) característica de pseudo de 1º. e 2º. ordem.

Figura 66- Isotermas dos processos de adsorção do corante PR5 para material BNaNb (a) e BNb (b)



De acordo com as capacidades de adsorção disponíveis, os valores ficaram abaixo da literatura conforme já menciona no item 5.1.1.5, mas apresenta evidências para viabilidade dos materiais BNaNb e BNb de atuar além de suporte de fotocatalisador também como material bioadsorvente.

## 6 CONCLUSÃO

O presente trabalho propôs o desenvolvimento de dois catalisadores heterogêneo, partindo-se de um dos maiores resíduos agroindustriais disponíveis no país, bagaço de cana-de-açúcar (matéria-prima de baixo custo e biodegradável) aproveitando-o para aplicação de tratamento de efluente têxtil que é um dos setores que mais consome água e conseqüentemente o que mais gera efluentes, portanto, trazendo assim a possibilidade de atuar com os princípios da química verde. Sendo realizados os estudos de aplicação dos materiais desenvolvidos para processos POA e de adsorção utilizando como contaminante do efluente têxtil, o corante preto reativo 5. Podemos destacar que as caracterizações físico-química utilizadas permitiram verificar que os íons de férricos e o nióbio foram imobilizados de maneira bastante eficiente no bagaço de cana de açúcar.

O primeiro catalisador desenvolvido utilizou íons de ferro (III), a preparação do material foi otimizada e realizada a caracterização, confirmando que os íons de ferro (III) se encontraram depositados na superfície do bagaço de cana-de-açúcar. E a imobilização do metal foi confirmada pela eficiência de 100% observada na degradação do corante processo foto-Fenton.

Foi realizado o estudo da reutilização do material com granulometria de 100 Mesh e em pastilha, o primeiro obteve até 3 ciclos com rendimento de 68,2% de remoção do grupo cromóforo do corante PR5 em 60 min, e o último 4 ciclos com 52,4% em 120 min, revelando que o formato em pastilha pode ser uma alternativa para facilitar a recuperação do material. Foi também realizada a evolução de subprodutos gerados durante a reação de degradação utilizando o processo foto-Fenton. Apesar de imobilizados, os íons de Fe (III) foram lixiviados, mas a concentração estava o abaixo do que determina a legislação. A determinação de peróxido residual total, fenóis e aminas aromáticas mostraram que subprodutos foram gerados e que em condições otimizadas a total mineralização poderia ser viabilizada. Somando-se a isso, estudos de toxicidade seriam necessários para avaliar a toxicidade dos subprodutos gerados. O segundo catalisador desenvolvido utilizou  $Nb_2O_5$ , a preparação e a caracterização foram realizadas, revelando que o metal foi imobilizado. Os resultados da avaliação fotocatalítica do material confirmaram que o  $Nb_2O_5$  foi depositado na superfície do bagaço de cana-de-açúcar. O material também

apresentou valores de *bandgap* mais baixo que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro, o que o torna um fotocatalisador promissor para a degradação de contaminantes sob luz solar.

Nos ensaios de fotocatalise do azocorante PR5 verificou-se a contribuição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação do corante, utilizando como catalisador, bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, com tratamento alcalino e com pentóxido de nióbio separadamente, sendo possível identificar que o bagaço de cana sem tratamento alcalino e com nióbio apresenta melhor eficiência na descoloração sem necessidade da presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Também foram realizadas avaliação dos subprodutos gerados, fenóis e aminas aromáticas assim como o peróxido de hidrogênio residual.

Pode-se concluir que o bagaço de cana-de-açúcar pode atuar como matriz e suporte para metais, e que esses materiais combinados possibilitam melhora no desempenho fotocatalítico e viabilidade de aplicação em ensaios de adsorção também, além de tornar possível a reutilização do material com aprimoramento da atividade fotocatalítica por meio do sinergismo entre as propriedades dos metais e do bagaço de cana, diminuindo assim custos ao próprio processo; e viabilizando a aplicação dos princípios da química verde tão necessária para tempos atuais e o futuro da humanidade. E ainda, considerando-se os processos utilizados, o material com Fe (III) demonstrou ser o mais promissor em questão de rendimentos e reutilização.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como etapas futuras e aprimoramento do trabalho podem ser realizados os seguintes pontos:

1. Estudo cinético dos POA e dos ensaios de adsorção;
2. Estudos da mineralização do corante PR5 por meio da análise de carbono orgânico total e técnicas cromatográficas acopladas a espectrometria de massas;
3. Ensaio de toxicidade para avaliar os efluentes dos POA e ensaios de adsorção;
4. Desenvolvimento de um novo material BD com pentóxido de nióbio;
5. Formação de filmes e/ou pastilha com as composições dos materiais desenvolvidos com estabilidade para mais ciclos (otimização da reutilização);
6. Aprimoramento dos materiais desenvolvidos que sejam específicos para processos de adsorção e degradação com planejamentos diversos: composição, massa, temperatura, concentração e pH;
7. Verificar se outros resíduos agroindustriais (palha de milho, arroz, casca de banana, maracujá, laranja e outros) possibilitariam mesma viabilidade para modificação e aplicação em POA e adsorção;
8. Aplicação dos materiais desenvolvidos para efluentes reais;
9. Ensaio de POA utilizando luz solar com os materiais BD e BNb devido ao seu potencial da degradação sob luz visível.

## REFERÊNCIAS

- ABDELGHAFAR, F.; ABDELGHAFAR, R. A.; MAHMOUD, S. A.; YOUSSEF, BADRIA, M. Modified sugarcane bagasse for the removal of anionic dyes from aqueous solution **Pigment & Resin Technology**, v. 48, n.5, p.464–471, 2019.
- ABIT. **Perfil do Setor** Dados gerais do setor referentes a 2019 (atualizados em dezembro de 2020). Disponível: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 10 nov. 2021.
- ABNT. **NBR 10740**. Água-Determinação de Fenol total, 1989.
- ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2020**. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama-2020/>. Acesso em: 19 mar. 2022.
- ABREU, E.; FIDELIS, M. Z.; FUZIKI, M. E.; MALIKOSKI, R. M.; MASTSUBARA, M. C.; IMADA, R. E.; TUESTA, J. L. D.; GOMES, H. T.; ANZILIERO, M. D.; BALDYKOWSKI, B.; DIAS, D. T.; LENZI, G. G. Degradation of emerging contaminants: Effect of thermal treatment on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst. **Journal of Photochemistry & Photobiology. A: Chemistry**, v. 419, 2021.
- AHMED, A. A.; LI, J. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 367-375, 2016.
- ALMEIDA, A. R.; PASSIG, F. H.; PAGIORO, T. A.; NASCIMENTO, P. T. H.; CARVALHO, K. Q. Remoção de microcistina-LR da *Microcystis aeruginosa* utilizando bagaço de cana-de-açúcar in natura e carvão ativado. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 1, 2016.
- ALVARENGA, G.; LIMA, J. P.; GOSZCZYNSKI, A. C. F.; ROSA, C. H.; ROSA, G. R.; LOPES, T. J. Methylene blue adsorption by timbaúva (*Enterolobium contortisiliquum*)-derived materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p.27893-27903, 2020.
- ANASTOPOULOS, I.; BHATNAGAR, A.; HAMEED, B. H.; OK, Y. S.; OMIROU, M. A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 179–18, 2017.
- ANDRADE NETO, J. C.; PEREIRA, G. J.; MORANDIM-GIANNETTI, A. A. Chitosan and corn stover derivated bioadsorbent: caracterizatrion and application in hexavalent chromium adsorption processes. **Cellulose**, v. 27, p. 6317-6331, 2020.
- ARAUJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v.11, n. 2, p.387-401, 2016.

ASHAR, A.; BHATTI, I. A.; ASHRAF; M.; TAHIR, A. A.; AZIZ, H.; YOUSUF, M.; AHMAD, M.; MOHSIN, M.; BHUTTA, Z. A. Fe<sup>3</sup> ZnO/polyester based solar photocatalytic membrane reactor for abatement of RB5 dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, ,2020.

ATKINS, R. C. Colorimetric determination of iron in vitamin supplement tablets. **Journal of Chemical Education**, v. 8, n. 52, p.550, 1975.

AZIZ, A.; ALI, N.; KHAN, A.; BILAL, M.; MALIK, S.; ALI, N.; KHAN, H. Chitosan-zinc sulfide nanoparticles. characterization and their photocatalytic degradation efficiency for azo dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.153, p. 502–512, 2020.

BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**. v. 211-212, p. 310-317, 2012.

BARBOSA. V.F.A.M. Planejamento da Lavoura. In: **Cana-de-açúcar** -Do plantio à colheita. Coordenadores: SANTOS. Fernando; BORÉM. Aluízo. Viçosa-MG: Editora Universidade Federal de Viçosa, 2013, p. 27-48.

BARTOS, A.; ANGGONO, J.; FARKAS, A. E.; KUN, D.; SOETAREDJO, F. E.; MOCZO, J.; A.; PURWANINGSIH, H.; PUKANSZKY, B. Alkali treatment of lignocellulosic fibers extracted from sugarcane bagasse: Composition. structure. properties. **Polymer Testing**, v 88, 2020.

BATISTA, L. M.B.; SANTOS, A. J.; SILVA, D.R.; ALVES, A. P.M.; GARCIA-SEGURA, S.G.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Solar photocatalytic application of NbO<sub>2</sub>OH as alternative photocatalyst for water treatment. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 79–86, 2017.

BEGUM, H. A.; MONDAL, A. K.; MUSLIM, T. Adsorptive removal of reactive black 5 aqueous solution using chitin prepared from shrimp shells. **Bangladesh Pharmaceutical Journal**, v.2, n. 15, p. 145-152, 2012.

BELAYACHI, H.; BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BELHAKEM, M. The use of TiO<sub>2</sub> immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation **Arabian Journal of Chemistry**, v.12, p. 3018–3027, 2019.

BELISÁRIO, M.; BORGES, P. S.; GALAZZI, R. M.; PIERO, P. B. D.; ZORZAL, P. B.; PEREIRA, M. G.; RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N. O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. **Revista Científica Internacional**. ano 2, n. 10, nov./dez.2009.

BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R.M.; BALTHAZAR, D. C.; PEREIRA, M. G.; RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N. Emprego de resíduo de bagaço de cana de açúcar descartado por usinas de álcool como agente removedor de paracetamol em meio aquoso sob agitação. **Revista Analytica**, n 50, p. 54- 61, 2011.



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

BERNARDO, E.C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J. Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. **Carbon**. v. 35, n. 9, p. 1217-1221, 1997.

BEZERRA, F. D. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no Brasil e no Nordeste. **Informe Macroeconomia: Indústria e Serviços**. Fortaleza, ano VIII, n. 2. ago 2014. Disponível em: [https://www.bnb.gov.br/documents/88765/89729/iis\\_ano8\\_n03\\_2014\\_textil.pdf/d9c9bcdc-38ac-4991-bf84-d25669d9c818#:~:text=Houve%2C%20portanto%2C%20um%20importante%20crescimento.7%2C6%20kg%2Fhab](https://www.bnb.gov.br/documents/88765/89729/iis_ano8_n03_2014_textil.pdf/d9c9bcdc-38ac-4991-bf84-d25669d9c818#:~:text=Houve%2C%20portanto%2C%20um%20importante%20crescimento.7%2C6%20kg%2Fhab). Acesso em: 10 nov. 2021.

BHATNAGARA, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277–296, 2010.

BHATT, D. K.; PATEL, U. D. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  under visible light. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.149, 2021.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016.

BINOD, P.; SATYANAGALAKSHMI, K.; SINDHU, R.; JANU, K. U.; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A. Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse. **Renewable Energy**, v.37, p. 109-116, 2012.

BORBA. C. H. S.; SANTOS. Z. I. G.; SANTOS. R. F. A.; REIS. M. M. Estudo do efeito da radiação UV em compostos de polietileno com aditivos oxi-biodegradantes. **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 8927-8937, 2016.

BOUZAYANIA, B.; BOCOSA, E.; ELAOU, S. C.; PAZOSA, M.; SANROMÁNA, M. Á.; GONZÁLEZ-ROMERO, E. An effective electroanalytical approach for the monitoring of electroactive dyes and intermediate products formed in electro-Fenton treatment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 808, p. 403–411, 2018.

BRANCO, P. M. **Nióbio brasileiro**, Brasília, 2011. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Niobio-Brasileiro-2616.html>. Acesso em: 14 ago 2019.

BRASIL. **Resolução CONAMA 430**, de 13 de maio de 2011. Condições e padrões de lançamento de efluentes. complementa e altera Resolução 357. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 14 set. 2019.

BRASIL. IN: **Decreto legislativo n. 6/2020**, de 20 de março de 2020: Reconhece a ocorrência do estado de calamidade pública Mensagem nº 93. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-legislativo-249090982>. Acesso em: 04 de ago 2021.

BRASIL. Lei nº. 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm). Acesso em: 04 ago 2019.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**. v. 60, p. 309-319, 1938.

BRUZIQUESI, C. G. O.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. **Química Nova**. v. 42. n.10. p. 1184-1188, 2019.

CARVALHO, W. S.; MARTINS, D.F.; GOMES, F.R.; LEITE, I.R.; SILVA, L.G.; RUGGIERO, R. RICHTER, E.M. Phosphate adsorption on chemically modified sugarcane bagasse fibres. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3913-3919, jun. 2011.

CARVALHO, K.T.G.; NOGUEIRA, A.E.; LOPES, O. F.; BYZYNSJI, G.; RIBEIRO, C. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> heterostructures and their application in the removal of organic pollutants under visible and ultraviolet irradiation. **Ceramics International**, v. 43, p. 3521–3530, 2017.

CASANOVA MONTEIRO, F.; DE JESUS CUBAS, P.; SENA KOSERA, V.; HAAS LEANDRO MONTEIRO, J. F.; FUJIWARA, S. T. Photocatalytic activity of BiFeO<sub>3</sub> in pellet form synthesized using solid state reaction and modified Pechini method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 390-396, 2018.

CASSARES, N. C.; PETRELLA, Y. L. M. M. Influência da radiação de luz sobre acervos museológicos. **Anais do Museu Paulista**. São Paulo, v. 8-9, p. 177-192, 2003.

CEPEA. **PIB do agronegócio brasileiro**. Piracicaba, 2021. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acesso em: 14 jan 2021.

CHEN, W-H.; YE, S-C; SHEEN, H-K. Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by diluted acid solution in a microwave irradiation environment. **Applied Energy**, v. 93, p. 237-244, 2012.

CHONG. M. N.; CHO. Y. J.; POH. P. E.; JIN. B. Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 89, 196-202, 2015.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W.K.; SAINT. C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHU, W.; WONG, C. C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by diferente near UV irradiations. **Water Research**. v. 38. p.1037-1043, 2004.

CNA. **Boletim**: PIB do Agronegócio alcança participação de 26.6% no PIB brasileiro em 2020, de 11 de março de 2021. Disponível em: [https://www.cnabrazil.org.br/boletins/pib-do-agronegocio-alcanca-participacao-de-26-6-no-pib-brasileiro-em-2020#\\_ftn1](https://www.cnabrazil.org.br/boletins/pib-do-agronegocio-alcanca-participacao-de-26-6-no-pib-brasileiro-em-2020#_ftn1). Acesso em: 12 nov. 2021.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira**. 3º. Levantamento. Brasília, v.7, n.3, dez. 2021. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 12 mar. 2022.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Segundo levantamento. Brasília, v. 7, n. 2, ago 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em: 12 nov. 2021.

CORRRALES, R.C; N.R.; MENDES, F.M.T.; PERRONE, C.C.; SANT`ANNA, C.; SOUZA, W.; ABUD, Y.; BON, E.P.S.; FERREIRA-LEITAO, V. Structural evaluation of sugarcane bagasse steam pretreated in the presence of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n.36, p.1-8, 2012.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W.J. **Adsorption Technology & Design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

CUNICO, P.; MAGDALENA, C.P.; CARVALHO, T.E.M.; FUNGARO, D.A. Adsorção de corante reativo 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. **International Workshop advances in cleaner production**, p. 1-10. São Paulo. 20 a 22 de maio. 2009.

DA SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; STEDILE, F. C.; SANTOS, J. H. Z. The potential of Chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 393, p.125-133, 2014.

DAGHRIR. R.; DROGUI. P.; ROBERT. D. Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 3581–3599, 2013.

DAI, Q.; YUAN, B.; GUO, M.; ZHANG, K.; CHEN, X.; SONG, Z.; NGUYEN, T. T.; WANG, X.; LIN, S.; FAN, J.; LI, Y.; LIU, H.; GUO, Z. A novel nano-fibriform C- modified niobium pentoxide by using cellulose templates with highly visible-light photocatalytic performance. **Ceramics International**. v.46, p.13210-13218, 2020.

DAMODAR, R. A.; YOU, S-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. **Separation and Purification Technology**. v. 71, p. 44–49, 2010.

DAMODAR, R. A.; YOU, S.-J.; CHOU, H.-H. Study the self cleaning. antibacterial and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> entrapped PVDF membranes. **Journal of Hazardous Materials**. v.172, p. 1321–1328, 2009.

DAS, M. CHAKRABORTY, D. J. Influence of alkali treatment on the fine structure and morphology of bamboo fibers. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 102, n. 5050, 2006.

DASH, J. K.; CHEN, L.; TOPKA, M. R.; DINOLFO, P. H.; ZHANG, L. H.; KISSLINGER, K.; LU, T. M.; WANG, G. C. A simple growth method for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films and their optical properties. **RSC Advances**. v. 5, n. 45, p. 36129-36139, 2015.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L.P.S. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**.v.1. São Carlos: Editora LDIBE Ltda, 2008, 878 p.

GHERMAOU, D.; GHERMAOU, B.; NACEUR, M. Embodying the chemical water treatment in the green chemistry—A review. **Desalination**, v. 271, p. 1–10, 2011.

DOMENZAIN-GONZALEZ, J.; CASTRO-ARELLANO, J. J.; GALICIA-LUNA, L. A.; LARTUNDO-ROJAS, L. Photo-Fenton degradation of RB5 dye in aqueous solution using Fe supported on Mexican natural zeolite, **International Journal of Photoenergy**, v. 15, 2019.

DROGUETT, T.; MORA-GÓMEZ, J.; GARCÍA-GABALDÓN, M.; ORTEGA, E.; MESTRE, S.; CIFUENTES, G.; PÉREZ-HERRANZ, V. Electrochemical Degradation of Reactive Black 5 using twodifferent reactor configuration. Scientific Reports. **Nature research**. v.10, 2020.

EL-SALAMONY, R. A.; GOBARA, H. M.; YOUNIS, S. A.; MOUSTAFA, Y. M. Zn<sup>+2</sup> -doped x-Ti–SiO<sub>2</sub> tricomposites for enhancement the photo-catalytic degradation of phenol under UV irradiation. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 83, p. 422–435, 2017.

ESTEVEZ, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONCALVES, M.; ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W.P. New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**. v.10, p. 330–332, 2008.

EVARISTO, R. I B. W. **Síntese de Catalisadores a partir de Biomassas Residuais e sua Aplicação na Produção de Biocombustíveis**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília, 2018. p. 107.

FAO. FAOSTAT. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Acesso em: 04 ago 2021

FECHINE, G. J. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; CATALANI, L. H.; RABELLO, M. S. Fotodegradação do poli (tereftalato de etileno) através de diferentes fontes de radiação: lâmpadas fluorescentes e de vapor de mercúrio. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal, p. 4773, 2002.

FERNANDES JR.; R. P. **Nióbio. Economia Mineral do Brasil**. Coordenação. Antonio Fernando da Silva Rodrigues. – Brasília-DF: DNPM. 2009. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-3-niobio>. Acesso em: 14 ago 2021.

FORGACS, E.; CSERHA, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environmental International**. n.30, p. 953-971, 2004.

FRANGUELLI, F. P.; TANNOUS, K.; COPPI, C. C. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using raw coconut fiber as a natural adsorbent. **Chemical Engineering Communications**. v. 206, n. 11, p. 1426-1439, 2019.

FREYRE, G. **Casa grande & Senzala: formação da família brasileira sob o regime da economia patriarcal**. 48 ed. São Paulo: Global, 2003.

G1. **Brasil é o 4º maior produtor de grãos**. atrás da China. EUA e Índia. diz estudo. Rio de Janeiro: jun. 2021. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/06/01/brasil-e-o-4o-maior-produtor-de-graos-atras-da-china-eua-e-india-diz-estudo.ghtml>. Acesso em: 04 ago 2021.

GALVÃO, D. S. **Desenvolvimento de um tratamento contínuo de efluente têxtil utilizando filtros de cigarros modificados com íons férricos**. Dissertação de Mestrado. Ponta Grossa: UEPG, 2018, p.59.

GAO, Y.; LIU, H. Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO<sub>2</sub>-activated carbon immobilized on silicone rubber film. **Materials Chemistry and Physics**. v.92, p. 604–608, 2005.

GASSAS, J.; BLEDZKI, A. K. J. Alkali treatment of jute fibers: Relationship between structure and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 71. n. 623, 1999.

GAYA, U.I.; MOHAMED, A. R. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals. progress and problems. **Journal of Photochemistry Photobiology C: Photochemistry**. v.9, n.1, p. 1-12, 2008.

GEORGIN, J.; FRANCO, D. S.P.; NETTO, M. S.; ALLASIA, D.; OLIVEIRA, M. L. S.; DOTTO, G. L. Treatment of water containing methylene blue by biosorption using Brazilian berry seeds (*Eugenia uniflora*). **Environmental Science and Pollution Research**. v. 27, p. 20831-20843, 2020.

GLUGOSKI, L.P.; CUBAS, P.J.; FUJIWARA, S.T. Reactive black 5 dye degradation using filters of smuggled cigarette modified with Fe<sup>3+</sup>. **Environmental Science Pollutant Research**. v. 26, p. 6143-6150, 2016.

GREEG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption. surface área and porosity**. 2 ed. Londres: Academic Press Inc., 1982.

GUILHERME, A.A.; DANTAS, P.V.F.; SANTOS, E.S.; FERNANDES, F.A.N.; MACEDO, G.R. Evaluation of composition characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 32, n. 1, p. 23-33, jan-mar. 2015.

HARRIS. D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2001.

HEITMANN, A. P.; PATRÍCIO, P. S.O.; COURA, I. R.; PEDROSO, E. F.; SOUZA, P. P.; MANSUR, H. S.; MANSUR, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 189, p.141-150, 2016.

Holanda, S. B. **Raízes do Brasil**. 26 ed. São Paulo: Companhia das Letras, 1995

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental**.6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v.101, p. 2067-2069, 2010.

HONGRATTANAVICHIT, I.; AHT-ONG, D. Nanofibrillation and characterization of sugarcane bagasse agro-waste using water-based steam explosion and high-pressure homogenization. **Journal of Cleaner Production**. v.277, 123471, p. 1-15, 2020.

HRYSYK, A. S.; TIBURTIUS, E. R. L.; FUJIWARA, S. T. Degradação fotocatalítica de sinvastatina, amoxicilina e fluoxetina empregando TiO<sub>2</sub> imobilizado em acetato de celulose. **Revista Virtual de Química**. v. 9. n.6, 2017.

IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola: Área. Produção e Rendimento Médio - Confronto das Safras de 2019 e Estimativas para 2021**. Brasil, 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?edicao=26298&t=resultados>. Acesso em: 16 mar. 2022.

IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil**. Rio de Janeiro: Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. dez. 2020. Disponível em: [http://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Levantamento\\_Sistemico\\_da\\_Producao\\_Agricola\\_\[mensal\]/Fasciculo/lspa\\_201612.pdf](http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistemico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201612.pdf) . Acesso: 30 jan. 2022.

IBGE. **Projeção da população do Brasil e das Unidades da Federação**. 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/index.html>. Acesso em: 19 jul.2021.

IBRAM. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. Brasília, 2019. 7 ed. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00004035.pdf>. Acesso em: 14 ago 2019.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt. surface chemistry. pore size and surface área. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, p. 32–38, 2009.

IPARDES-Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Caderno Estatístico Estado do Paraná**. julho 2019, p.46. Disponível em: <http://www.ipardes.gov.br/cadernos/MontaCadPdf1.php?Municipio=19>. Acesso: 16 jul. 2020.

IPEA-Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas-** Relatório de Pesquisa. Brasília. 2012. p.134. Disponível em: <[http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7687/1/RP\\_Diagnóstico](http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7687/1/RP_Diagnóstico). Acesso: 16 de julho de 2020.

FATIMAH, I.; FADHILAH, S.; AYU MAWADANI, Y.; AYU MAWADANI, M.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles immobilized in SiO<sub>2</sub> aerogel synthesized from rice husk ash photofenton like degradation of rhodamine B. **Rasayan Journal of Chemistry**. v. 11, n. 2, p. 544–553, 2018.

JAGUARIBE, E.F.; MEDEIROS, L.L.; BARRETO, M.C.S.; ARAUJO, L.P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse. babaçu. and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical engineering**. v. 22, n. 01, p. 41-47, jan/mar.2005.

LEICHTWEIS, J.; SILVESTRI, S.; WELTER, N.; VIEIRA, Y.; ZARAGOZA-SÁNCHEZ, P.; CHÁVEZ-MEJÍA, A.C.; CARISSMI, E. Wastewater containing emerging contaminants treated by residues from the brewing industry based on biochar as a new CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / biochar photocatalyst. **Process Safety and Environmental Protection**. v.150, p. 497-509, 2021.

JUSTINO, N.M.; BATTISTELLI, A.A.; LAPOLLI, F.R.; LOBO-RECIO, M.A.; SOUZA, K.V.; NAGEL-HASSEMER, M.E. Degradação sazonal de efluentes têxteis por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato: descoloração e comportamento dos sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.24, n.1, p. 33-43, jan/fev.2019.

KAMALUDIN, R. OTHMAN, M. H. D.; KADIR, S. H. S. A.; ISMAIL, A. F. RAHMAN, M.; JAAFAR, J. Visible-light-driven photocatalytic n-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of bisphenol A (BPA) and reactive black 5 (RB5) Dye. **Water Air Soil Pollution**, v.229, n. 363, 2018.

KARP, S. G.; WOICIECHOWSKI, A. L.; SOCCOL, V. T.; SOCCOL, C.R. Pretreatment strategies for delignification of sugarcane bagasse: A Review. **Braziian archives of biology and technology**. v.56, n.4, p. 679-689, 2013.

KAZEMINEZHAD, I.; SADOLLAHKHANI, A. Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO. **Journal of materials science**. Materials in electronics. v.27, n.5, p.4206-4215, 2016.

KHALIK, W. F.; HO, L-N.; ONG, S-A.; VOON, C-H.; WONG, Y-S.; YUSOFF, N.; LEE, S-L.; YUSUF, S. Y. Optimization of degradation of reactive black 5 (RB5) and electricity generation in solar photocatalytic fuel cell system. **Chemosphere**, v. 184, p.112-119, 2017.

KIM, K. Y.; VEILLERE, A.; CHUNG, U-C.; JUBERA, V.; HEINTZ, J-M. Spark plasma sintering and decomposition of the  $Y_3NbO_7:Eu$  phase. **Journal of Materials Science**. v. 53, p.1731–1742, 2018.

KOE, W. S.; LEE, J. W.; CHONG, W. C.; PANG, Y. L.; SIM, L. C. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts. mechanisms. and development of photocatalytic membrane. **Environmental Science and Pollution Research**. v.27, p. 2522–2565, 2020.

KUMAR SINHA, A.; NARANG, H. K.; BHATTACHARYA, S. Effect of alkali treatment on surface morphology of abaca fibre. **Materials Today: Proceeding**. v. 4. 8993, 2017.

KUNZ. A.; PERALTA-ZAMORA. P. Novas tendências ao tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LACERDA, E. H. C.; MONTEIRO, F. C.; KLOSS, J. R. FUJIWARA, S. T. Bentonite clay modified with  $Nb_2O_5$ : An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v.388, 112084, 2020.

LAM. S-M; SIN. J-C; SATOSHI. I.; ABDULLAH. A. Z.; MOHAMED. R. Enhanced sunlight photocatalytic performance over  $Nb_2O_5/ZnO$  nanorod composites and the mechanism study. **Applied Catalysis A: General**, v.471, p. 126– 135, 2014.

LAN, H.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over  $Fe_2O_3$  supported on activated carbon fiber. **Journal of Hazardous Materials**. v.285, p. 167-172, 2015.

LAU, G. E.; ABDULLAH, C. A. C.; AHMAD, W. A. N. W.; ASSAW, S.; ZHENG, A. L. T. Eco-friendly photocatalysts for degradation of dyes. **Catalysts**. v.10, 1129, 2020.

LEE, H.; SUNDARAM. J.; ZHU, L.; ZHAO, Y.; MANI, S. Improved thermal stability of cellulose nanofibrils using low-concentration alkaline pretreatment. **Carbohydrate Polymers** v.181, p.506–513, 2018.

LEE. J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.

LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **The Journal of physical chemistry B Letters**, v. 110, p.18088-18090, 2006.



LI, B.; DONG, Y.; LI, L. Preparation and catalytic performance of Fe(III)-citric acid-modified cotton fiber complex as a novel cellulose fiber-supported heterogeneous photo-Fenton catalyst. **Cellulose**, v. 22, p.1295–1309, 2015.

LI, H.; LI, Y.; XIANGA, L.; HUANGA, Q.; QIUA, J.; ZHANGA, H.; SIVAIAH, M.V.; BARONB, F.; BARRAULT, J.; PETIT, S.; VALANGE, S. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: response surface approach. degradation pathway. and toxicity evaluation. **Journal Hazard Mater.** n. 287, p. 32-41, 2015.

LIU, X. Y.; DAI, G. C. Surface modification and micromechanical properties of jute fiber mat reinforced polypropylene composites. **Express Polymer Letters**. v. 1, p. 299-307, 2007.

LIU, X.; QIU, M.; HUANGA, C. Degradation of there active black 5 by fenton and fenton like system. **Procedia Engineering**. n. 15, p. 4853-4840, 2001.

LIU, Z. J.; LAN, T. Q.; GAO, X.; ZHANG, H. Effect of bisulfite treatment on composition. structure. enzymatic hydrolysis and cellulase adsorption profiles of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 223, n. 27, 2017.

LONG, J.; LI, X.; GUO, B.; WANGA, L.; ZHANG, N. (2013). Catalytic delignification of sugarcane bagasse in the presence of acidic ionic liquids. **Catalysis Today**. v.200, p. 99-105, 2013.

LONG, Z.; LI, Q.; WEI, T.; ZHANG, G.; RENA, Z. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water **Journal of Hazardous Materials**. v. 395, 122599, 2020.

LOPES, O.F.; MENDONÇA, V.R.; SILVA, F.B.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**. v. 38, n. 1, p.106-117, 2015.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.144, p. 800-808, 2014.

LUCAS, M. S.; TAVARES, P. B.; PERES, J. A.; FARIA, J. L.; ROCHA, M.; PEREIRA, C.; FREIRE, C. Photocatalytic degradation of reactive black 5 with TiO<sub>2</sub>-coated magnetic nanoparticles. **Catalysis Today**. v. 209, p. 116-121, 2013.

LUCAS, M.S.; PERES, J.A. Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidations. **Dyes and Pigments**. v. 71, p. 236-244, set. 2006.

LUO, S.; CHEN, S.; ZHUANG, L.; MA, N.; XU, T.; LI, Q.; HOU, X. Preparation and characterization of amine-functionalized sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Environmental Management**. v. 168, p. 142-148, 2016.

MADHAV, S.; AHAMAD, A.; SINGH, P.; MISHRA, P. K. A review of textile industry:Wet processing. environmental impacts. and effluent treatment methods **Environmental Quality Management**. v. 27, p. 31–41, 2018.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton. foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante preto biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 16, n.3, p. 261-270, jul/set. 2011.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. **Carbohydrate Polymers**. v.89, p. 992– 996, 2012.

MASSCHELEIN, W. J. **Adsorption. Unit processes in drinking water treatment**. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc, p. 321-363, 1992.

MENGELIZADEH, N.; MOHSENI, E.; DEGHANI, M. H. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by GO-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for degradation of reactive black 5 from aqueous solutions: Optimization. mechanism. degradation intermediates and toxicity. **Journal of Molecular Liquids**, v.327, 2021.

MELCHERT, W. R.; REIS, B. F.; ROCHA, F. R.P. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 714, p. 8– 19, 2012.

MILANO, P.A.; DEBS, K.B.; LABUTO, G.; CARRILHO, E.N.V.M. Agricultural solid waste for sorption of metals ions: part I-characterization of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu (II). Fe(III). Zn(II) and Mn(II) sorption from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, mar. 2018.

MIRANDA, J. R. **História da cana-de-açúcar**. Campinas: Editora Komedi. 2008, p.168.

MITRANI, R. B.; SOTELO, R. C.; CORREA, J. L.; CADENAS, G. A.; PENA, C. G.; MUNILLA, M. H.; DÍAZ, M. V.; RODRÍGUEZ, N. F. **Bagaço**. In: Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação. matérias-primas, derivados do bagaço, derivados do melão. outros derivados, resíduos, energia. Brasília: ABIPTI. 1999. p. 474.

MOA, J.; YANGA, Q.; ZHANG, N.; ZHANG, W.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment **Journal of Environmental Management**. v.227, p. 395–405, 2018.

MOHOMANE, S. M.; MOTAUNG, T. E.; REVAPRASADU, N. Thermal degradation kinetics of sugarcane bagasse and soft wood cellulose. **Materials**. v.10, n.1246, p.1-12, out. 2017.

MONTEIRO, F. C.; CUBAS, P. J.; KOSERA, V. S.; MONTEIRO, J. F. H. L.; FUJIWARA, S. T. Photocatalytic activity of BiFeO<sub>3</sub> in pellet form synthesized using solid state reaction and modified Pechini method. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v. 367, p. 390-396, 2018.

MORO, T. R.; HENRIQUE, F. R.; MALUCELLI, L. C.; OLIVEIRA, C. M. R.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; VASCONCELOS, E. C. Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism. **Chemosphere**. v. 171, p. 57-65, 2017.

MOUTTA, R.O.; SILVA, M.C.; CORRALES, R.C.N.R.; CERULLO, M.A.S.; FERREIRA-LEITAO, V.S.; BON, E.P.S. Comparative response and structural characterization of sugarcane bagasse. straw and bagasse-straw 1:1 mixtures subjected to hydrothermal pretreatment and enzymatic conversion. **Microbial & Biochemical Technology**. p.1-8, maio 2013.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Meio Filtrante** 22 ed. – set./out. 2006, ano 5. Disponível em: <https://meiofiltrante.com.br/Artigo/1116/conceitos-e-aplicacoes-do-carvao-ativado>. Acesso em 14 de jul. 2021.

MUKHERJEE, A.; GANGULY, P. K.; SUR, D. Structural Mechanics of Jute: The Effects of Hemicellulose or Lignin Removal. **The Journal of The Textile Institute**. v.84, n.3, 1993.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. J. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres. **Journal of Materials Science**. v. 41, 2483, 2006.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAVARRO, R.R.; SUMP, K.; FUJI, N.; MATSUMURA, M. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. **Water Research**. n.30, v. 10, p. 2488-2494, 1996.

NEBOUT, P.; CAGNON, B.; DELPEUX, S.; GIUSTO, A.D.; CHEDEVILLE, Comparison of the efficiency of adsorption. ozonation. and ozone/activated carbon coupling for the removal of pharmaceuticals from water. **Journal of Environmental Engineering**. v.142, n.2, p. 1-7, fev. 2016.

NIE, S.; ZHANG, C.; ZHANG, Q.; ZHANG, K.; ZHANG, Y.; TAO, P.; WANG, S. Enzymatic and cold alkaline pretreatments of sugarcane bagasse pulp to produce cellulose nanofibrils using a mechanical method. **Industrial Crops & Products**. v. 124, p. 435–441, 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**. v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton process. **Química Nova**. n.30, 2007, p. 400-4008.

AREFIEVA, O. D.; VASILYEVA, M. S.; ZEMNUKHOVA, L. A.; TIMOCHKINA, A. S. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of lignin of rice husk alkaline hydrolysates using Fe impregnated silica catalysts. **Environmental Technology**. v. 42, n.14, p. 2220–2228, 2021.

ONU. População mundial deve ter mais 2 bilhões de pessoas nos próximos 30 anos 17 junho 2019. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2019/06/1676601>. Acesso em 14 de ago de 2021.

ORLANDI, G.; CAVASOTTO, J.; MACHADO JR, F. R. S.; COLPANI, G. L.; DAL MADRO, J.; DALCANTON MELLO, J. M. M.; FIORI, M.A. An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. **Chemosphere**. v. 169, p. 171-180, 2017.

OUSHABI, A.; SAIR, S.; HASSANI, F.O.; ABBOUD, Y.; TANANE, O.; EL BOUARI, SOUTH, A. J. The effect of alkali treatment on mechanical. morphological and thermal properties of date palm fibers (DPFs): Study of the interface of DPF–Polyurethane composite. **South African Journal of Chemical Engineering**. v. 23, n. 116, 2017.

PAIVA, L. B.; MORALES, A.R.; VALENZUELA DÍAZ, F.R. Organoclays: Properties. preparation and applications. **Applied Clay Science**. v.42, n.1-2, p. 8-24, 2008.

PASCOAL, S. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; LIMA, G. G.; VIEIRA, F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**. v. 30, n. 5, p. 1082-1087, 2007.

PATIL, B.N.; NAIK, B.B.; SHRIVASTAVA, V.S. Photocatalytic degradation of hazardous Ponceau-S dye from industrial wastewater using nanosized niobium pentoxide with carbono. **Desalination**, v. 269, p. 276–283, 2011.

PAULINO, T. R. S.; ARAUJO, R. S.; SALGADO, B. C. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.20, n.3, p. 347-352, jul/set 2015.

PAVAN, F.A.; MAZZOCATO, A.C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 3162-3165, ago. 2007.

PAVITHRA, K.C.; KUMAR, P.S; JAIKUMAR, V.; RAJAN, P.S. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 75, p. 1–19, 2019.

PEHLIVAN, E.; TRAN, H.T.; OUÉDRAOGO, W.K.I.; SCHMIDT, C.; ZACHMANN, D.; BAHADIR, M. Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions **Food Chemistry**. v. 138, n. 1, p. 133-138, 2013.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v.5, p. 98-106, 2013.

PEREIRA, P. H.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O.; MULINARI, D. R.; LUZ, S. M.; SILVA, M. L. C. P. Sugarcane bagasse pulping and bleaching thermal and chemical characterization. **Bioresource**. v.6, n.3, p. 2471-2482, maio 2011.

PHINICHKA, N.; KAENTHONG, R. Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of stream-exploded sugarcane bagasse. **Journal of Materials research and technology**. v.7, p. 55-65, 2017.

PIASKOWSKI, K.; ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA, R.; ZARZYCKI, P. K. Dye Removal from Water and Wastewater Using Various Physical. Chemical. and Biological Processes. **Journal of AOAC International**. v. 101, n. 5, p. 1371-1384, 2018.

POCHMANN, M. **Força de trabalho e tecnologia no Brasil**-uma visão de história com foco atual na produção de cana-de-açúcar. Rio de Janeiro: Editora Revan. 2009, p.152.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 82, p. 219–224, 2008.

PRADO JUNIOR, C. **Formação do Brasil Contemporâneo**. 6 ed. São Paulo: Editora Brasiliense, 1961.

PRIMEIRA-PEDROZO, O.; COLPAS-CASTILLO, F.; MEZA-FUENTES, E.; FERNANDEZ-MAESTRE, R. Carbones activados a partir de bagazo de cana de açúcar y zuro de maíz para La adsorción de cádmio y plomo. **Revista Academica Colombiana de Ciencias**. v. 25, n. 136, p. 387-396, 2011.

PUENTAS-CARDENA, J.; FLORIDO-CUELLAR, A.; CARDONA-BEDOYA, J.; BOHORQUEZ-ECHEVERRY, P.; CAMPOS-PINILLA, C.; GUTIÉRREZ-ROMERO, V.; PEDROZA-RODRÍGUEZ, A. Simultaneous decolorization and detoxification of black reactive 5 using TiO<sub>2</sub> deposited over borosilicate glass. **University of the Sciences**. Bogotá. v. 17, n. 1, p. 53-63, 2012.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 177, p. 70-80, 2010.

REZA, R.A.; AHMARUZZAMAN, M. Removal of naproxen from aqueous environment using porous sugarcane bagasse: impact of ionic strength. hardness and surfactant. **Research Chemical International**. v. 42, p. 1463-1485, 2015.

REZENDE, C. A.; LIMA, M. A.; MAZIERO, P.; AZEVEDO, E. R.; GARCIA, W.; POLIKAROV, I. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**. v. 4, n. 54, p. 1-18, 2011.

RIBEIRO, A. V. F. N.; COSMO, P. C.; PEREIRA, M. G.; DALFIOR, B. M.; GONÇALVES, G. S.; LICINO, M. V. V. J.; ENDRINGER, D.; OLIVEIRA, J. P.;

RIBEIRO, J. N. Use of sugarcane bagasse for adsorption of tetracycline in aqueous medium. **Indian Journal Applied Research**. v. 4, n. 1, p. 10-14, 2014.

RIBEIRO, B. T.; LIMA, J. M.; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, P. L. T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**. v. 34, n. 1, 5-10, 2011.

RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; CANTÃO, L M. P.; MACHADO, N. R. C. F. Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol. **Acta Science Technology**. Maringá. v. 29, n. 1, p. 1-7, 2007.

ROJAS-MANTILLA, H. D.; AYALA-DURAN, S. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Nontronite mineral clay N<sub>Au</sub>-2 as support for hematite applied as catalyst for heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemosphere**. v. 277, 2021.

RUIZ, E. A. M.; PÁEZ, A. M. R.; JOYA, M. R. Efecto de la concentración de hierro em las propiedades del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com possible aplicación fotocatalítica. **Ciência e Ingeniería Neogranadina**. v. 28, n. 2, p. 29-42, 2018.

SALATI, P. Agropecuária foi o único setor que cresceu no PIB de 2020; entenda. G1. 03 de mar. 2021. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/03/03/agropecuaria-foi-o-unico-setor-que-cresceu-no-pib-de-2020-entenda.ghtml>.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAUJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processo Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.14, n.1, p.1-8, 2009.

SANTOS, A. J.; BATISTA, L. M. B.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ALVES, A.P.M.; GARCIA-SEGURA, S. Niobium oxide catalysts as emerging material for textile wastewater reuse: photocatalytic decolorization of azo dyes. **Catalysts**, v. 9, 1070; 2019.

SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-açúcar-bioenergia. açúcar e etanol: tecnologias e perspectivas**. ed. 2. Viçosa-MG: Editora Universidade Federal de Viçosa. 2013, p. 637.

SANTOS, V. C. G.; SALVADO, A. P. A.; DRAGUNSKI, D. C. PERARO, D. N. C.; TARLEY, C. R. T. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. **Química Nova**. v. 35, n. 8, p. 1606-1611, 2012.

SARKER, T. C.; AZAM, S. M. G.G.; EL-GAWAD, A. M. A.; GAGLIONE, A. A.; BONANOMI, G. Sugarcane bagasse: a potencial low-cost biosorbent for the removal of hazardous materials. **Clean Technologies and Environmental Policy**. v.19, p. 2343-2362, 2017.

SAWPAN, M. A.; PICKERING, K. L.; FERNYHOUGH, A. Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 42, n. 888, 2011.

SENE, L.; CONVERTI, A.; FELIPI, M.G.A.; ZILLI, M. Sugarcane bagasse as alternative packing material for bio-filtration of benzene polluted gaseous streams: A preliminary study. **Bioresource Technology**. n. 83, p. 153-157, 2002.

SILVA FILHO, M.C.; ULIAN, E.C. Sugarcane (*Saccharum X officinarum*): A reference study for the regulation of genetically modified cultivars in Brasil. **Tropical Plant Biology**. v. 4, p. 62-89, 2011.

SILVA, F.; NASCIMENTO, L.; BRITO, M.; SILVA, K.; PASCHOAL JR, W.; FUJIYAMA, R. Biosorption of methylene blue dye using natural biosorbents made from weeds. **Materials**. v.12, 2486, 2019.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; ANDRADE, M. C. Caracterização de materiais catalíticos. Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores INPE-15252-PUD/198, 2008.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. v. 32, n. 661, 2009.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 2.n. 1, p. 27-32, 2007.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**. v. 8, n. 9, p. 1-8, 2012.

SILVA, W. L.; LASARIN, M. A. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais. **Química Nova**. v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

SILVA, W. L.; LASARIN, M. A.; SANTOS, J. H. Z. Industrial and agroindustrial wastes: an echotechnological approach to the production of supported photocatalysts. **Water Science & Technology**. v. 73, n.1, 2016.

SILVA, W. L.; LASARIN, M. A.; STEDILE, F. C.; SANTOS, J. H. Z. The potential of Chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 393, p.125–133, 2014.

SILVA, W.L.; HAMILTON, J.W.J.; SHARMA, P.K.; DUNLOP, P.S.M.; BYRNE, J.A.; SANTOS, J.H. Z. Agro and industrial residues: Potential raw materials for photocatalyst development **Journal of Photochemistry & Photobiology. A: Chemistry**, v.411, 113184, 2021.

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, R. S. **Fundamentos de Química Analítica**. 6 ed. São Paulo: Thomson. Learning, 2006.

SOARES, L. A.; ALEXANDRINO, A.C.; SOUZA, C. P.; DUARTE, M. M. L. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar visando a produção de carvão ativado. In: **54º. Congresso Brasileiro de Química**. Química e sociedade: motores da sustentabilidade. Natal, 2014.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Solar photocatalytic degradation of RB5 by ferrite bismuth nanoparticles synthesized via ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 20, p. 1245-1253, 2013.

SONG, S.; XU, L.; HE, Z.; CHEN, J.; XIAO, X.; YAN, B. Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. reactive black 5 at pH 12 using SrTiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> as the catalyst. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 5846-5853, 2007.

REZGUI, S.; DIEZ, A. M.; MONSER, L.; ADHOUM, N.; PAZOS, M.; SANROMÁN, A. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-chitosan magnetic beads for the removal of chlordimeform by photo-Fenton process under UVC irradiation, **Journal of Environmental Management**, v. 283, 2021.

SPADOTTO, C.; RIBEIRO, W. **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. São Paulo: FEFAP, 2006, p. 321. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/15288/gestao-de-residuos-na-agricultura-e-agroindustria>. Acesso em: 11 jul.2019.

SU, K.; LIU, H.; GAO, Z.; FORNASIERO, P.; WANG, F. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Based **Photocatalysts** **Advanced Science**. v.8, p. 1-25, 2021.

SUGIYANA, D.; HANDAJANI, M.; KARDENA, E.; NOTODARMOJO, S. Photocatalytic degradation of textile wastewater containing reactive black 5 azo dye by using immobilized TiO<sub>2</sub> nanofiber-nanoparticle composite catalytsi on glass plates. **Journal of JSCE**. v.2, p. 69-76, 2014.

SULTANA, S.; RAHMAN, A. Characterization of calcined sugarcane bagasse ash and sugarcane waste ash for industrial use. **International Conference on Mechanical, Industrial and Materials Engineering**. Bangladesh, ICMIME. p. 508-5013, 2013.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**. v.83, n. 1, 2002.

TAHA. I.; STEUERNAGEL. L.; ZIEGMANN. G. Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites. **Composite Interface**. v. 14, n. 669, 2007.

TAHER, T.; YOSHIDA, A.; LESBANI, A.; KURNIA, I.; GUAN, G.; ABUDULA, A.; UEDA, W. Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of cationic dyes on niobium oxide with deformed orthorhombic structure. **Journal of Hazardous Materials**. v. 415, 2021.



TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**. v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. v.32, p. 809-817, 2009.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases. with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) **Pure and Applied Chemistry**. v. 87, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://www.3p-instruments.com/wp-content/uploads/2017/04/2015-IUPAC-Technical-Report.pdf>. Acesso em: 11 out. 2021.

THOMAS, T.; KOTTAM, N. Combining “chimie douce” and green principles for the developing world: Improving industrial viability of photocatalytic water remediation **Chemical Engineering Science**. v.102, p. 283–288, 2013.

TUKARAM BAI, M.; SHAIK, O.; KAVITHA, J.; HEMANTH VARMA, M.S.; CHITTIBABU, N. Biosorption of eosin yellow dye from aqueous solution using sugarcane bagasse: Equilibrium. kinetics and thermodynamics. **Materials Today Proceeding**. n. 26, v. 842, 2020.

ÜCKER, C. L.; GULARTE, L. T.; FERNANDES, C. D.; GOETZKE, V.; MOREIRA, E. C.; RAUBACH, C. W.; MOREIRA, M. L.; CAVA, S. S. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**. v.102, p.1884–1892, 2019.

UNICA-União da Indústria de cana-de-açúcar. **2º. Relatório de sustentabilidade do setor sucroenergético**. São Paulo: UNICA, jun.2011, 71p. Disponível em: <http://www.unica.com.br/gri/>. Acesso em: 12 out. 2019.

USS. Mineral Commodity Summaries, Estados Unidos da América, 2021. **Geological Survey**. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>. Acesso em: 15 set 2021.

VASCONCELOS, V. M.; RIBEIRO, F. L.; MIGLIORINI, F. L.; ALVES, S. A.; STETER, J. R.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA. M. R.V. Electrochemical removal of Reactive Black 5 azo dye using non-commercial boron-doped Diamond film anodes. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 484–493, 2015.

VEIGA, P. A. S.; CERQUEIRA, M. H.; GONÇALVES, M.G.; MATOS, T. T.S. MATOS; PANTANO, G.; SCHULTZ, J.; ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Upgrading from batch to continuous flow process for the pyrolysis of sugarcane bagasse: Structural characterization of the biochars produced. **Journal of Environmental Management**. v. 285, p. 1-9, 2021.

VIDOVIX, T. B.; JANUARIO, E. F. D.; BERGAMASCO, T.; VIEIRA, A. M. S. Bisfenol A adsorption using a low-cost adsorbent prepared from residues of babassu coconut peels **Environmental Technology**. v. 42, n. 15, 2021.

VIJAV, R.; LENIN SINGARAVELU, D.; VINOD, A.; SANJAY, M. R.; SIENGCHIN, S.; JAWAID, M.; KHAN, A.; PARAMESWARANPILLAI. J. Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from *Tridax procumbens*. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 125, p. 99-108, 2019.

VIOMAR, A.; MAIA, G. A. R.; SCREMIN, F. R.; KHALIL, N. M.; CUNHA, M.T.; ANTUNES, A.C.; RODRIGUES, P. R. P. Influência do método de obtenção de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Revista Virtual de Química**. v.8, n.3, p. 889-900, 2016.

VUČIĆ, M. D. R.; MITROVIĆ, J. Z.; KOSTIĆ, M. M.; VELINOV, N. D.; NAJDANOVIĆ, S. M.; BOJIĆ, D.V.; BOJIĆ, A. L. Heterogeneous photocatalytic degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19: optimization. comparison between processes and identification of intermediate products. **Water SA**. v.46, n. 2, p. 291–299, 2020.

XIONG, J.; XIONG, J.; GUO, S.; ZHAO, T.; LIANG, Y.; LIANG, J.; WANG, S.; ZHU, H.; ZHANG, L.; ZHAO, J. R.; CHEN, G. Degradation of methylene blue by intimate coupling photocatalysis and biodegradation with bagasse cellulose composite carrier. **Cellulose**. v. 27, p. 3391–3404, 2020.

XU, T.; ZHU, G.; ZHU, J.; LIANG, X.; ZHU, Y.; HE, H. Mechanisms for the enhanced photo-Fenton activity of ferrihydrite modified with BiVO<sub>4</sub> at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**. n. 212, p. 50-58, 2017.

YAMAURA, M. Bagaço hidrofóbico como adsorvente de compostos orgânicos e processo de obtenção. PI 1001542-6 A2. Data de publicação: 18 de agosto de Instituto Nacional de Propriedade Industrial-INPI. p.1-6, 2015.

YU, Y.; SUN, Y.; ZHOU, Y.; XU, A. XU, Y.; HUANG, F.; ZHANG, Y. The behavior of surface acidity on photo-Fenton degradation of ciprofloxacin over sludge derived carbon: Performance and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 597, p. 84-93, 2021.

YANG, M.; LI, S.; HUANG, J. Three-Dimensional Cross-Linked Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Polymorphs Derived from Cellulose Substances: Insights into the Mechanisms of Lithium Storage. **Applied Materials and Interfaces**. v.13, p. 39501–39512, 2021.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 16, p. 193–1226, 2019.

YOUNIS, S.A.; KIM, K-H. Heterogeneous Photocatalysis Scalability for Environmental Remediation: Opportunities and Challenges. **Catalysts**. v.10, 1109, 2020.

YUSUF. M. **Handbook of Textile Effluent Remediation**. Londres: British Library, 2018. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=b7NjDwAAQBAJ&pg=PT189&lpg=PT189&dq=Environmental+pollution+during+chemical+processing+of+synthetic+fibers.+Colour+age;14:+3->

10.&source=bl&ots=HRrzn7\_OTM&sig=ACfU3U0oY7WWmAKa2vmtlBRUjhGD03kOHQ&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwiyzL7wnlHyAhW1GLkGHUL7CB4Q6AEwCnoECAcQAw#v=onepage&q=Environmental%20pollution%20during%20chemical%20processing%20of%20synthetic%20fibers.%20Colourage%3B14%3A%203-10.&f=false. Acesso em: 14 ago 2021.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (org.) **Corantes: caracterização química. toxicológica. métodos de detecção e tratamento.** 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica- Editora Unesp. 2016.

ZHANG, H.; YE, G.; WEI, Y.; LI, X.; ZHANG, A.; XIE, J. Enhanced enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse with ferric chloride pretreatment and surfactant. **Bioresource Technology.** v.229, p.96–103, 2017.

ZHANG, H.; LYU, G.; ZHANG, A.; LI, X.; XIE, J. Effects of ferric chloride pretreatment and surfactants on the sugar production from sugarcane bagasse, **Bioresource Technology.** v. 265, p. 93–101, 2018.

ZHAO, X.; DONG, Y.; CHENG, B.; KANG, W. Removal of textile dyes from aqueous solution by heterogeneous photo-fenton reaction using modified PAN nanofiber Fe complex as catalyst." **International Journal of Photoenergy,** 2013.

ZHOU, K.; HU, X-Y.; CHEN, B-Y.; HSUEH, C-C.; ZHANG, Q.; WANG, J.; LIN, Y-J.; CHAN, C-T. Synthesized TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 composites used for the photocatalytic degradation of azo dye: Intermediates. reaction path way. mechanism and bio-toxicity. **Applied Surface Science.** v.383, p. 300–309, 2016.

## APÊNDICE A- DIVULGAÇÃO DA PESQUISA EM EVENTOS

### 2017

ALMEIDA, A. R.; FUJIWARA, S. T. Sugarcane bagasse *in natura* as an alternative for the retention of *Microcystis aeruginosa* toxins in drinking water. SIMPOQUIM-Simpósio de Pós-Graduação de Química: Química a favor da saúde: discussões e perspectivas-2017 realizado de 19 a 22 de setembro de 2017, Ponta Grossa, UEPG.

ALMEIDA, A. R.; FUJIWARA, S. T. Remoção de fármacos utilizando bioadsorventes provenientes do bagaço de cana-de-açúcar. EDAQ- Encontro do Doutorado Associado de Química, realizado de 26 a 27 de setembro de 2017, Londrina, UEL.

ALMEIDA, A. R.; FUJIWARA, S. T. A retenção de toxinas de *Microcystis aeruginosa* utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carvão ativado. EQUAMB- Encontro Nacional de Química Ambiental realizado de 03 a 06 de outubro de 2017, Curitiba (UTFPR).

### 2018

ALMEIDA, A. R.; IANCOSKI, J. FUJIWARA, S. T. Estudo preliminar da adsorção de corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e impregnado com  $Fe^{+3}$ . Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA) realizado nos dias 23 a 25 de abril de 2018, Gramado (FAURGS).

IANCOSKI, J.; ALMEIDA, A. R. (Orientadora); FUJIWARA, S. T. Síntese de material adsorvente proveniente do bagaço de cana-de-açúcar para remoção do corante Preto Reativo 5 de efluentes têxteis. 8º Encontro anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 13 e 14 de setembro de 2018, Maringá (UEM).

ALMEIDA, A. R.; IANCOSKI, J. FUJIWARA, S. T. Retention of reactive black 5 dye in sugarcane bagasse impregnated with iron. Congresso Latino Americano de Química realizado nos dias 9 a 12 de outubro de 2018 em Havana, Cuba

### 2019

ALMEIDA, A. R.; FUJIWARA, S. T. Photo-Fenton Process Using Fe(III) Ions from Modified Sugarcane Bagasse for Reactive Black 5 Dye (RB5) Removal. XI Simpósio de Graduação e Pós-Graduação em Química e I Encontro de Pós-Graduação em Química, 2019 realizado de 17 a 19 de setembro de 2019, Ponta Grossa, UEPG

### 2020

Curso (90h) "Divulgação de pesquisas científicas por meio do teatro", vinculado ao Programa de Extensão 'INTERARC - Interação entre Arte e Ciência em atividades de extensão 2ª Edição' (protocolo 00107.20.02870.04), ministrado pela Profª. Drª. Leila Inês Follmann Freire do Departamento de Química da UEPG

**2021**

Roteiro, direção e participação teatro de divulgação científica projeto da Profa. Leila: peça de teatro de temática científica intitulada “**VAI ou O invariante fim dos objudantes no além mundo da pesquisa**” - Grupo Teatral DlpHuso  
Apresentação ao vivo: 28/03/2021 às 19h.

XIV Ciência em Cena: Encontro de Teatro e Divulgação Científica, 17, 18 e 19 de setembro.

III SIPEC- Simpósio de Pesquisa em Educação para a Ciência, 24 a 26 de março de 2021

2021- Peça teatro de divulgação científica, eventos de educação Prof. Leila

**APÊNDICE B- TRABALHOS PUBLICADOS****Capítulo livro**

ALMEIDA, A.R. Publicação capítulo de livro: Maternidades plurais: os diferentes relatos, aventuras e oceanos das mães cientistas na pandemia -Editora Bredi. Organizadoras: Ana Carolina Eiras Coelho Soares, Camilla de Almeida Santos Cidade e Vanessa Clemente Cardoso. Capítulo: **Presença de Ana** (14 de out. 2020).

**Artigo Orbital**

ALMEIDA, A.R.; PESSOA, C.A.; TIBURTIUS, E. R. L.; FUJIWARA, S.T. (*in memorian*) **Photo-Fenton Process Using Fe(III) Ions from Modified Sugarcane Bagasse for Reactive Black 5 Dye (RB5) Removal.** Orbital: Electron. J. Chem. 2021, 13(2), 145-152.