



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA (UAQ)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQ) – MESTRADO

NATHALIA SAYURI TATENO

Síntese de óxido de silício a partir do bagaço da cana-de-açúcar modificado com óxido de ferro magnético: aplicação em fotodegradação do corante amarelo de tartrazina

CATALÃO

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Nathalia Sayuri Tateno

3. Título do trabalho

Síntese de óxido de silício a partir do bagaço da cana-de-açúcar modificado com óxido de ferro magnético: aplicação em fotodegradação do corante amarelo de tartrazina.

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Jocélia Pereira De Carvalho Oliveira, Professora do Magistério Superior**, em 05/07/2021, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **NATHALIA SAYURI TATENO, Discente**, em 06/07/2021, às 14:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2188632** e o código CRC **A5A74BF5**.

Referência: Processo nº 23070.033620/2021-30

SEI nº 2188632

NATHALIA SAYURI TATENO

Síntese de óxido de silício a partir do bagaço da cana-de-açúcar modificado com óxido de ferro magnético: aplicação em fotodegradação do corante amarelo de tartrazina

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG) – Regional Catalão, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química

Orientadora: Professora Doutora Jocélia Pereira de Carvalho Oliveira

Coorientador: Professor Doutor Marccus Victor Almeida Martins

CATALÃO

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Tateno, Nathalia Sayuri

SÍNTESE DE ÓXIDO DE SILÍCIO A PARTIR DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR MODIFICADO COM ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO: APLICAÇÃO EM FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AMARELO DE TARTRAZINA [manuscrito] / Nathalia Sayuri Tateno. - 2021.

71 f.

Orientador: Profa. Dra. Jocélia Pereira de Carvalho Oliveira; co orientador Dr. Marccus Vítor Almeida Martins.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2021.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Sílica. 2. Nanomagnetita. 3. Tartrazina. 4. Heterojunção. 5. Fotodegradação. I. Oliveira, Jocélia Pereira de Carvalho, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 12 da sessão de Defesa de Dissertação de Nathalia Sayuri Tateno, que confere o título de Mestre(a) em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFG - Regional Catalão

Ao/s trinta dias do mês de junho de dois mil e vinte e um, a partir da(s) 15:00 horas, por videoconferência, na sala virtual: <https://meet.google.com/dpq-xndy-usx>, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada “**Síntese de óxido de silício a partir do bagaço da cana-de-açúcar modificado com óxido de ferro magnético: aplicação em fotodegradação do corante amarelo de tartrazina.**” na área de concentração em Química. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Professora Doutora Jocélia Pereira de Carvalho Oliveira (UAEQ/UFG-RC) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Fabian Enrique Nima Ramirez (Universidad Privada del Norte-Lima-Peru), membro titular externo; Professor Doutor Mário Godinho Júnior (UAEQ/UFG-RC), membro titular interno cujas participações ocorreram por meio de videoconferência. Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o(a) candidato(a) **aprovado(a)** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Professora Doutora Jocélia Pereira de Carvalho Oliveira, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Não houve alteração no título



Documento assinado eletronicamente por **Mário Godinho Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 02/08/2021, às 13:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jocélia Pereira De Carvalho Oliveira, Professora do Magistério Superior**, em 02/08/2021, às 13:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabian Enrique Nima Ramirez, Usuário Externo**, em 02/08/2021, às 14:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2249859** e o código CRC **B858955A**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar em todo o meu percurso, me concedendo saúde e oportunidades.

A Prof^ª. Dr^ª. Jocélia Pereira de Carvalho Oliveira, minha orientadora, e ao Prof. Dr. Marccus Victor de Almeida Martins, meu co-orientador, pelas orientações e conhecimentos transmitidos.

Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) de Goiânia por realizarem o MEV-FEG e DRX.

Ao Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo por disponibilizar o UV-Vis.

Ao Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo por disponibilizar o gás nitrogênio (N₂).

A aluna de doutorado da UFCat, Rívia Arruda, pelo DRX, auxílio com a fotocátalise e conversas no laboratório.

Ao aluno de doutorado da UFABC câmpus Santo André, Alvaro David Torrez Baptista, pela simulação computacional.

Aos técnicos de laboratório pelo suporte, em especial a Márcia pelo auxílio com o FTIR.

Ao Programa de Pós-Graduação e à Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, pela oportunidade de realizar o mestrado.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Nanomateriais (LMN) pela disponibilidade do espaço para realização da pesquisa. E aos colegas de laboratório pela companhia e auxílio.

A CAPES pela bolsa concedida, o qual o suporte financeiro me permitiu dedicação integral ao mestrado.

A minha família e aos meus amigos, José Guilherme, Tainara e Juliana, pelos momentos de descontração e por estarem sempre ao meu lado, me dando suporte e incentivo.

RESUMO

O desenvolvimento de tecnologias que possam reaproveitar o bagaço da cana-de-açúcar em benefício do meio ambiente torna-se uma estratégia inerentemente necessária. Dentro deste contexto, esse trabalho utilizou o bagaço da cana-de-açúcar para a produção de sílica. Essa sílica foi modificada com nanopartículas de magnetita (pois pode ser recuperável magneticamente evitando que o efluente tenha mais resíduo) para serem aplicadas como fotocatalisadores na reação de degradação do corante amarelo de tartrazina usado como corante modelo. Morfologicamente, o SiO_2 apresentou-se poroso e com estrutura predominantemente de quartzo. Espectroscopicamente, a sílica foi confirmada devido à ausência dos modos vibracionais dos cromóforos orgânicos. A partir da síntese de nanopartículas magnéticas por meio do método de co-precipitação na presença da sílica, obteve-se um sistema tipo *core-shell* ($\text{SiO}_2@Fe_3O_4$), o qual foi confirmado por Difração de raios X e por Microscopia Eletrônica de Varredura. O baixo valor calculado da energia de *band gap* para o $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, por meio do método de Tauc, indicou uma facilitação na fotodegradação do corante devido à presença de uma heterojunção do sistema $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$. Finalmente, a eficiência na degradação do corante amarelo de tartrazina foi mais do que o dobro quando comparada com a ação apenas da sílica.

Palavras chave: Sílica, Nanomagnetita, Tartrazina, Heterojunção, Fotodegradação.

ABSTRACT

The development of technologies that can reuse this biomass for the benefit of the environment becomes an inherently necessary strategy. Within this context, this work used sugarcane bagasse for the production of silica. This silica was modified with magnetite nanoparticles (since it can be magnetically recoverable, preventing the effluent from having more residue) to be applied as photocatalysts for the degradation reaction of tartrazine yellow dye used as model dye. Morphologically, SiO₂ was shown porous and has a predominantly quartz structure. Spectroscopically, silica was confirmed due to the absence of vibrational modes of organic chromophores. From the synthesis of magnetic nanoparticles through the co-precipitation method in the presence of silica, a *core-shell* system (SiO₂@Fe₃O₄) was obtained, which was confirmed by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. The low value calculated for the *band gap* energy for SiO₂@Fe₃O₄, by the Tauc method, indicated a facilitation in the photodegradation of the dye due to the presence of a heterojunction of the SiO₂@Fe₃O₄ system. Finally, the degradation efficiency of tartrazine yellow dye was more than double when compared to the action only of silica.

Keywords: Silica, Nanomagnetite, Tartrazine, Heterojunction, Photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cana-de-açúcar.....	13
Figura 2. Bagaço da cana-de-açúcar.....	14
Figura 3. Estruturas de bandas de um condutor, semicondutor e isolante.....	16
Figura 4. Representação esquemática da fotocatalise heterogênea.....	18
Figura 5. Estrutura dos corantes Azo.....	21
Figura 6. Bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i> (a) e material particulado (b).....	26
Figura 7. Fotografia mostrando o bagaço da cana-de-açúcar submerso em solução de NaOH (a) e após filtração (b).....	27
Figura 8. Fotografia mostrando o sistema montado de longe (a) e sistema montado de perto (b).....	28
Figura 9. Reator de fotocatalise.....	29
Figura 10. Fotografia mostrando as amostras do bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i> (a), bagaço da cana-de-açúcar tratado com NaOH (b) e cinzas do bagaço da cana-de-açúcar a 800°C (c).....	32
Figura 11. Espectro de Infravermelho do bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i> e tratada com NaOH.....	33
Figura 12. Estruturas químicas da celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c).....	34
Figura 13. Espectro de Infravermelho do bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i> e das cinzas.....	36
Figura 14. Micrografias obtidas pelo MEV do bagaço da cana-de-açúcar <i>in natura</i> em diferentes ampliações, 50X (a), 150X (b e c) e 500X (d).....	37
Figura 15. Micrografias obtidas pelo MEV do bagaço da cana-de-açúcar calcinado (Cinzas) em diferentes resoluções de aumento, 500X (a) e 3000X (b).....	38
Figura 16. Imagem de MEV (a) e espectros de EDX em dois pontos diferentes da amostra ponto +3 (b) e ponto +8 (c).....	40
Figura 17. Difratoograma de raios X referente às cinzas do bagaço da cana-de-açúcar.....	41

Figura 18. Solução de SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	42
Figura 19. Solução de SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ magnética.....	43
Figura 20. Espectro na região do UV-Vis das cinzas do BCA (SiO ₂) (azul) e da solução de SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ (vermelho) (a) e simulação computacional realizada no software VESTA (b).....	44
Figura 21. Micrografias obtidas pelo MEV do SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ em diferentes ampliações, 5000X (a) e 30000X (b).....	45
Figura 22. Representação esquemática do sistema <i>core-shell</i> : SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ (a), resposta da magnetita ao campo magnético externo de neodímio (b). Imagens de MEV para: SiO ₂ (c) e SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ (d).....	46
Figura 23. Imagem de MEV (a) e espectros de EDX em dois pontos diferentes da amostra ponto +1 (b) e ponto +5 (c).....	47
Figura 24. Difratoograma de raios X referente ao SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	49
Figura 25. Destaque do pico de reflexão 311 usado para a obtenção do parâmetro β , conhecido como FWHM (do inglês <i>full width at half maximum</i>).....	50
Figura 26. Espectro de UV-Vis para o corante amarelo de tartrazina. No interior da figura apresenta a estrutura química do corante com destaque para o grupo Azo.....	51
Figura 27. Gráfico da Absorbância do corante em 426 nm versus o tempo de degradação com SiO ₂ (azul) e SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ (vermelho) (a). Gráfico do percentual de degradação em função do tempo (b).....	52
Figura 28. Gráfico de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ versus energia dada em elétrons-volts (eV) para SiO ₂ (azul) e SiO ₂ @Fe ₃ O ₄ (vermelho) com seus respectivos valores de energia de <i>bandgap</i>	53
Figura 29. Representação esquemática do processo de fotodegradação do corante amarelo de tartrazina por ação facilitada da heterojunção SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	54

LISTA DE TABELAS E EQUAÇÕES

Tabela 1. Corantes com uso em alimentos permitidos no Brasil.....	19
Tabela 2. Modos vibracionais de estiramento e deformação.....	35
Equação 1. Formação de Magnetita.....	42
Equação 2. Equação de Scherrer.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

•OH	Radical Hidroxila
BC	Banda de Condução
BCA	Bagaco da Cana-de-Açúcar
BV	Banda de Valência
DRX	Difratometria de Raios X
EDX	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
E_{gap}	Energia de <i>gap</i> ou <i>bandgap</i>
eV	Elétron-Volt
Fe₃O₄	Óxido de Ferro
SiO₂@Fe₃O₄	Óxido de Silício modificado com Óxido de Ferro
FeCl₂	Cloreto de Ferro II
FeCl₃	Cloreto de Ferro III
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum (largura à meia altura)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KBr	Brometo de Potássio
KeV	Kilo Elétron-Volt
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N₂	Gás Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Nb₂O₅	Óxido de Níobio (V)
NH₄OH	Hidróxido de Amônio
O₂•⁻	Íon Radical Superóxido
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
SiO₂	Óxido de Silício/ Sílica
TiO₂	Óxido de Titânio
UV-Vis	Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis
ZnO	Óxido de Zinco
⊖	Teta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Cana-de-açúcar.....	13
2.2 Dióxido de Silício ou Sílica (SiO ₂).....	15
2.3 Semicondutores.....	16
2.4 Processos Oxidativos Avançados.....	17
2.5 Corantes.....	18
2.6 Amarelo de Tartrazina.....	22
2.7 Nanocatalisador.....	23
3. OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivo Geral.....	25
3.2 Objetivos Específicos.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 Materiais.....	26
4.2 Parte Experimental.....	26
4.2.1 Obtenção da Sílica.....	26
4.2.2 Preparo de Soluções.....	27
4.2.3 Síntese de SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	27
4.2.4 Fotocatálise.....	28
4.3 Técnicas de Caracterização.....	29
4.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	29
4.3.2 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis.....	30
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
4.3.4 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia acoplado à Microscopia Eletrônica de Varredura.....	31
4.3.5 Difração de Raios X.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1 Caracterização da Sílica.....	32
5.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	33
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
5.4 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.....	39
5.5 Difração de Raios X.....	41

5.6	Modificação de SiO ₂ com Fe ₃ O ₄	41
5.7	Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis.....	43
5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
5.9	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.....	46
5.10	Difração de Raios X.....	48
5.11	Fotocatálise do Corante Amarelo de Tartrazina.....	50
6.	CONCLUSÕES.....	55
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais produtores de cana-de-açúcar no mundo devido ao elevado potencial da indústria sucroalcooleira. Como resíduo gerado desta área, o bagaço da cana-de-açúcar (BCA) tem causado problemas de estocagem que afetam o meio ambiente. Com isso cada vez mais vem sendo procurados estudos com essa fibra, podendo ser utilizada como alimentação animal, como substituinte do petróleo em fabricação de plástico (MELLO, 2020), tijolos usando cascalho de perfuração e cinza do bagaço da cana-de-açúcar (MARQUES, 2015), bioplástico obtido a partir do bagaço da cana-de-açúcar (TELLES et al., 2011), biogás (GOMES, 2019), material pozolânico podendo substituir parcialmente o cimento Portland (UENO et al., 2019), etc. Em sua composição pode ser encontrado sílica que é um bom semicondutor.

Estes semicondutores são pesquisados pois são materiais capazes de produzir radicais hidroxila que convertem a matéria orgânica, tratando os efluentes. Cada vez mais com o desenvolvimento industrial, há mais geração de efluentes que precisam ser tratados. Esses efluentes afetam a vida aquática, pois geralmente os contaminantes orgânicos são bioacumulativos, o que atrapalham a fotossíntese das plantas e a respiração de alguns animais (CETESB, 2020).

Diante disso, neste trabalho, utilizou-se o método de co-precipitação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} para formar nanopartículas magnéticas (visando o tratamento de efluente com um material recuperável evitando que o efluente tenha mais um resíduo) imobilizadas na superfície da sílica oriunda da calcinação do bagaço da cana-de-açúcar (material de baixo custo e que é descartado, gerando grande quantidade de resíduo). Esse nanosistema será utilizado como fotocatalisador em reações de fotodegradação do corante amarelo de tartrazina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*), pertence à família Poaceae, é uma gramínea, que atinge vários metros de altura (SILVA, 2021). De acordo com Silva (2016), ela é constituída por quatro partes: raízes, talho, folhas e flores, com caule geralmente oco e articulado por nós sólidos e mais ou menos lenhoso, como pode ser visto na Figura 1. Suas raízes são fibrosas e absorvem os nutrientes necessários para a planta promover o seu desenvolvimento. O talho em seu interior é esponjoso e armazena um sumo açucarado, em seu exterior é composto por nós e entre nós. De seus nós nascem as folhas que são lineares, largas e verdes. As flores da planta se desenvolvem a partir de seu último entrenó e suas características dependem da sua espécie.

Figura 1. Cana-de-açúcar.



Fonte: Próprio autor.

Existem várias espécies de cana-de-açúcar tais como *Saccharum officinarum*, *Saccharum sinensis*, *Saccharum barberi*, *Saccharum spontanium*, e *Saccharum robusyum*, além das híbridas que são denominadas de *Saccharum spp.* No Brasil é comumente encontrada a *Saccharum officinarum* ou *Saccharum spp.* (FIM, 2012). Originária de Nova Guiné, chegou aos diversos países juntamente com as migrações

humanas, e em 1520 chegou ao Brasil com os colonizadores (NOVACANA, 2013). Sendo este atualmente o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo (cerca de 654,8 milhões de toneladas), esta planta é muito utilizada para a produção de açúcar e etanol (CONAB, 2021).

Assim como há muitas plantações de cana, existem muitas indústrias sucroalcooleiras que geram grande quantidade de resíduos. Dentre os resíduos há a vinhaça e o bagaço da cana-de-açúcar (BCA). A vinhaça (resíduo pastoso restante após a destilação fracionada do caldo de cana-de-açúcar fermentado para a obtenção do etanol) pode ser utilizada como fertilizante. A cana-de-açúcar após ter seu suco extraído, tem como resíduo o bagaço (Figura 2) que representa cerca de 30% da cana total. Possui baixo valor nutricional, e para ser utilizada para alimentação animal necessita de tratamento físico ou químico. Segundo CONAB (2011), a cada tonelada de cana-de-açúcar, se tem 280 kg de bagaço.

Figura 2. Bagaço da cana-de-açúcar.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com Santos et al. (2014 apud Marinho, 2019), o BCA é composto de aproximadamente 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose e 10-25% de lignina. Segundo Soares (2012), as moléculas de glicose que compõem a celulose, têm estrutura cristalina que dá elevada insolubilidade à molécula. Já a hemicelulose é formada por diversos açúcares, como pentoses, hexoses e ácidos urônicos. A lignina é composta

por uma estrutura mais complexa. As partes restantes, são conhecidas como substâncias não-extrativas, estes compostos inorgânicos geralmente podem ser constituídos de potássio, manganês, sódio, cálcio, sílica, entre outros minerais, podendo variar conforme o solo no qual foi plantado (SOARES, 2012). O teor de sílica presente no BCA é de aproximadamente 50% a 90% dependendo do solo de plantio (FALK et al., 2019; FARIRAI et al., 2020; HAMAD et al., 2019; KHAN et al., 2020; NATARAJAN et al., 2019; OSMAN e SAPAWE, 2019).

2.2 Sílica ou Dióxido de Silício (SiO₂)

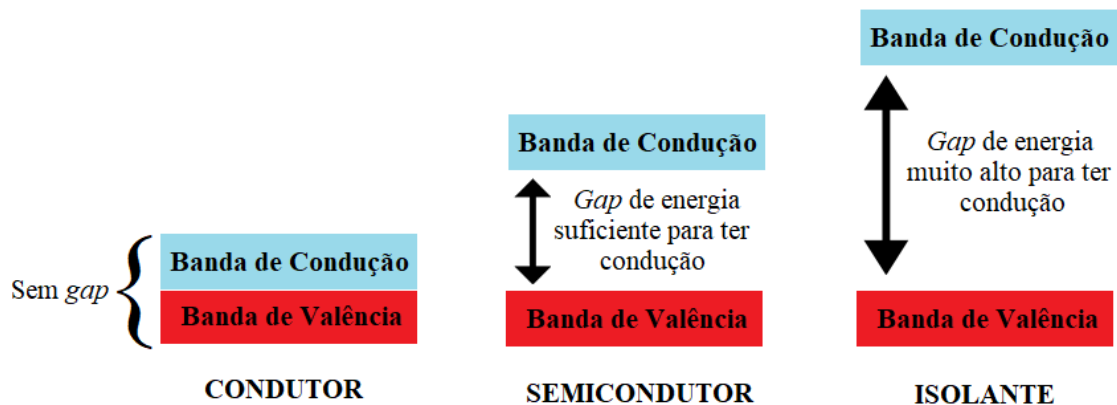
A sílica ou dióxido de silício (SiO₂) é um dos óxidos mais abundantes no planeta, podendo ser encontrada em cinzas de algumas plantas. Diversas fibras podem ser utilizadas como fonte de óxido de silício após calcinação, como casca de arroz (45-65% SiO₂) (ASKARULY et al., 2020; AZAT et al., 2019; CRUZ et al., 2020; GONÇALVES, 2019; PRAMANA et al., 2020; SILVA, 2020), casca de trigo (40-50% SiO₂) (HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ et al., 2020; SHARMA e SHARMA, 2019; TERZIOĞLU et al., 2018), espiga de milho (47-52% SiO₂) (OKORONKWO et al., 2016; PIEŁA et al., 2020; SINGH et al., 2020), casca de palma (20-56% SiO₂) (IKPONMWOSA et al., 2019; IMOISILI et al., 2019; IMOISILI et al., 2020), casca de coco (27-45% SiO₂) (ADEDIRAN et al., 2019; IKPONMWOSA et al., 2019; SETIAWAN e CHIANG, 2020), e bagaço da cana-de-açúcar (49-86% SiO₂) (FALK et al., 2019; HAMAD et al., 2019; NATARAJAN et al., 2019; OSMAN e SAPAWE, 2019). Estes subprodutos agrícolas são descartados em grandes quantias e tem pouco ou nenhum valor econômico, tornando-se grande fonte de sílica com baixo custo.

Pode ser encontrada em fase cristalina ou amorfa. Em sua forma cristalina têm diferentes fases polimórficas, sendo as mais importantes quartzo, tridimita e cristobalita (CORDEIRO, 2017). A temperatura e o tempo de calcinação do BCA podem interferir na cristalinidade da sílica como pode ser observado pelo trabalho de alguns autores. De acordo com Cordeiro (2009), calcinar à 400°C e 500°C tem-se sílica amorfa e em 800°C é observado sílica cristobalita. Conforme Paula (2006), após 500°C o carbono presente é oxidado e obtém-se sílica amorfa. Acima de 800°C há formação de sílica em suas diversas fases polimórficas. A vantagem de utilizar cinzas de fibras para obtenção de sílica é o baixo custo e a abundância dessa biomassa. Em se tratando de aplicações clássicas, a sílica apresenta um grande potencial como material semicondutor, conforme discutido a seguir.

2.3 Semicondutores

Os semicondutores são materiais em que a sua estrutura eletrônica é dividida em regiões, sendo elas a banda de valência (BV) com mais baixa energia (e os elétrons não têm movimento livre) e a banda de condução (BC) com energia mais alta (e os elétrons são livres para se movimentarem). Entre elas há a energia de *gap* que é a diferença de energia entre as duas bandas e a energia mínima para excitar o elétron para que ele seja promovido de uma banda de menor energia para uma de maior energia (LOPES et al., 2014). A Figura 3 apresenta uma sistematização de como essas duas regiões estão organizadas em um condutor, semicondutor e isolante.

Figura 3. Estruturas de bandas de um condutor, semicondutor e isolante.



Fonte: Próprio autor.

Conforme Silva (2005), os semicondutores podem ser intrínsecos ou extrínsecos; se for intrínseco o número de elétrons na BC é o mesmo que o número de vacâncias na BV, além de suas características elétricas serem provenientes do próprio material; se for extrínseco tem a condutividade maior que os semicondutores intrínsecos, suas características elétricas derivam das impurezas adicionadas ao semicondutor e podem ser do tipo *n* ou tipo *p*. De acordo com Ruas (2018), para os semicondutores extrínsecos tipo *n*, o material dopante tem maior número de elétrons na BV que o material original. Já para os semicondutores extrínsecos tipo *p*, o material dopante tem menor número de elétrons na BV que o material original.

A energia de *gap* (E_{gap}) ou *bandgap*, corresponde ao valor aproximado de energia que classifica o comportamento dos materiais isolantes, semicondutores e condutores, é a energia mínima necessária para que um elétron seja excitado e então promovido da BV para a BC. Para materiais isolantes esse valor é maior que 6,0 eV, para

semicondutores é aproximadamente 3,0 eV e para condutores é próximo de 0,0 eV (BACCARO e GUTZ, 2018; EISBERG e RESNICK, 1985). Os valores da energia de *gap* dos materiais semicondutores os tornam como materiais ótimos para aplicações como fotocatalisadores em reações de fotocatalise, conforme será apresentado a seguir.

2.4 Processos Oxidativos Avançados

Cada vez mais vem sendo procurado métodos de preservar o meio ambiente com o tratamento de resíduos industriais que sejam eficientes. Neste sentido, existem dois grupos de métodos de tratamento de efluentes: os métodos de transferência de fase na qual não se destrói o contaminante; e os oxidativos convencionais que destroem os poluentes orgânicos. Os mais preferíveis relacionados ao meio ambiente são os oxidativos por destruírem os poluentes orgânicos, porém podem produzir substâncias mais poluentes que as originais (GULYAS, 1992 apud TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

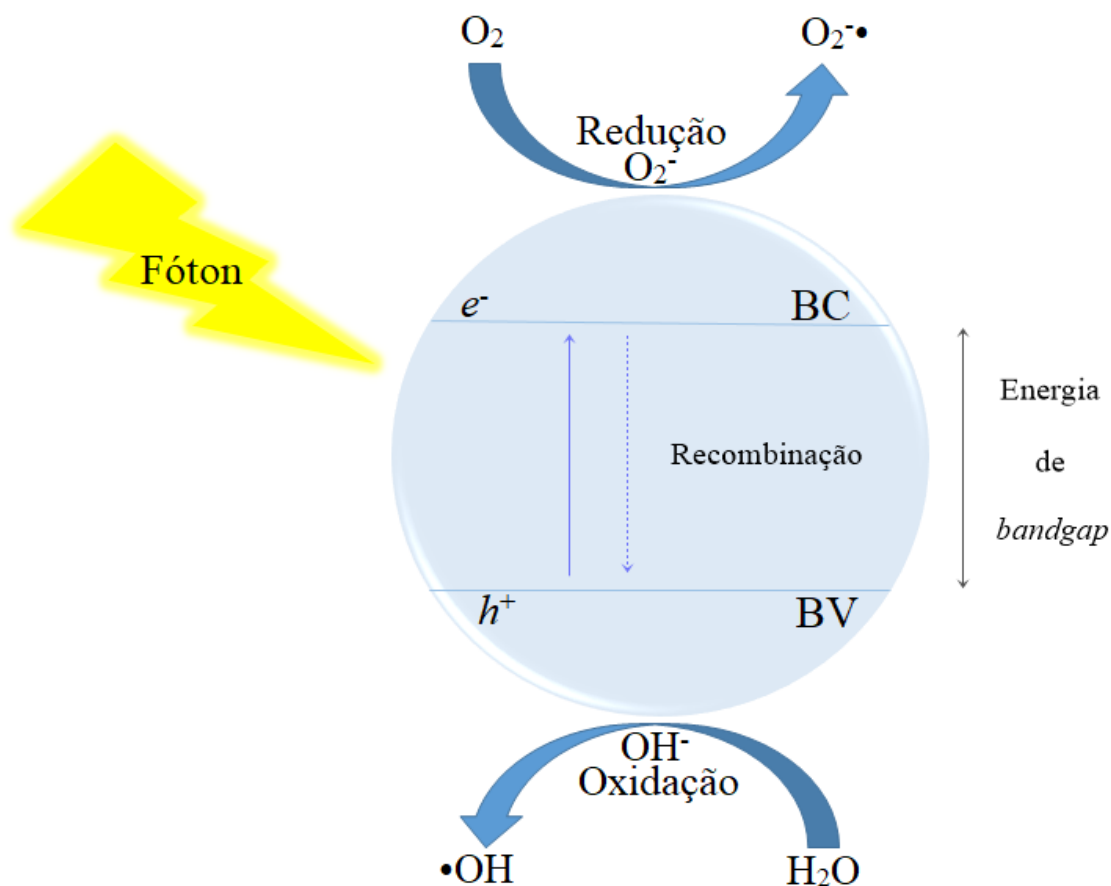
Dessa forma os Processos Oxidativos Avançados (POA) começaram a ser mais procurados pois estes processos geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são muito oxidantes e promovem a mineralização da matéria orgânica, ou seja, convertem a matéria orgânica, em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos (ANTONOPOULOU et al., 2020). Além de consumir menor energia e, portanto, menor custo (SANTANA et al., 2019). Entre estes processos oxidativos avançados está a fotocatalise que pode ser homogênea ou heterogênea. Conforme Antonopoulou et al. (2020) o que difere as duas é a fase do catalisador, tendo a fotocatalise homogênea apenas uma fase.

Na literatura se encontra diversos trabalhos com os mais variados tipos de catalisadores semicondutores, como TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO (ABREU e PACHECO, 2018), Fe_2O_3 (MURARO et al., 2018), entre outros. Segundo Teixeira e Jardim (2004), um semicondutor ao ser irradiado com fótons com a energia igual ou maior à energia de *gap*, gera um par elétron/lacuna pois o elétron é excitado e então promovido da banda de valência para a banda de condução, e este par de elétron/lacuna pode se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador e participar de reações de oxirredução. Conforme os autores, as oxidações ocorrem entre a lacuna da banda de valência e água ou íons hidroxila, formando os radicais hidroxila. Já as reduções ocorrem entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, formando o íon radical superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), que pode produzir peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxila.

De acordo com Lopes et al. (2014) a fotocatalise heterogênea é a ativação de um semicondutor, onde um fóton é incidido sobre a superfície do semicondutor, um

elétron é promovido da BV para a BC gerando uma vacância na BV, como esquematizado na Figura 4. Na oxidação indireta, após a vacância ser formada, o elétron migra para a superfície do semiconductor e forma radicais livres com a oxidação de grupos hidroxilas ligadas ao metal ou água adsorvida, podendo degradar um corante.

Figura 4. Representação esquemática da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Adaptação de Furtado (2020).

2.5 Corantes

Os corantes estão muito presentes no nosso cotidiano, podendo ser encontrados em diversos setores industriais como têxteis, cosméticos, farmacêuticos e alimentícios. Segundo Zaroni e Yamanaka (2016) são substâncias orgânicas com centros cromóforos (principal responsável pela cor, que absorve a luz em determinado comprimento de onda na região ultravioleta e visível) com diversos grupos funcionais que podem ser classificados quanto à estrutura química, uso ou método de aplicação. Conforme Martínez Suárez (2018) o corante possui três partes funcionais em sua molécula que determinam sua cor; o cromóforo (já citado acima), o auxocromo ou grupos funcionais (modificam a capacidade do cromóforo de absorver luz, intensificando-o) e o

cromógeno (estrutura do corante geralmente composta por anéis aromáticos). Pela estrutura química eles são classificados de acordo com seu grupo cromóforo, podendo ser azo, antraquinona, metalizados, indigoide, ftalocianinas, metina/polimetina/polieno, triarilmetina/oxazina, nitro/nitrosos e sulfurosos.

Dentre os corantes alimentícios, cada país tem uma legislação sobre a permissão de seu uso, no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) regulamenta através do Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015, Resolução GMC n° 11/2006 frente à Resolução n° 44/ CNNPA, de 1977 quais corantes sintéticos são permitidos o uso conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Corantes com uso em alimentos permitidos no Brasil

INS *	Nome do corante
102	Tartrazina
104	Amarelo de Quinoleína
110	Amarelo Sunset, Amarelo Crepúsculo FCF
122	Azorrubina
123	Amaranto, Bordeaux S
124	Ponceau 4R
127	Eritrosina
128	Vermelho 2G
129	Vermelho 40, Vermelho Allura AC
131	Azul Patente V
132	Indigotina, Carmim de Índigo
133	Azul Brillhante FCF
143	Verde Rápido FCF, Verde Indelével
151	Negro Brillhante BN, Negro PN
155	Marrom HT
180	Litol Rubina BK

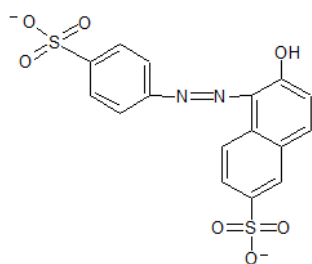
Fonte: Adaptado de Anvisa (2015).

* Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares (Elaborado pelo Comitê do Codex) – Estabelece um sistema numérico de identificação dos aditivos alimentares em substituição ao nome específico.

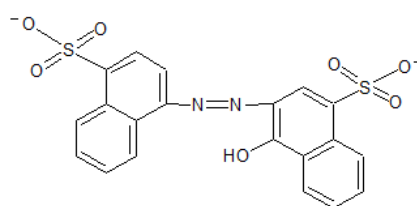
Diversos países têm legislação mais rigorosa em relação à permissão de uso de corantes, baseando-se em estudos que associam o uso de alguns corantes a atividade mutagênica. De acordo com Zaroni e Yamanaka (2016), nos Estados Unidos não são permitidos o uso dos corantes Amarantho e Azul Patente V, e a Tartrazina e Azorrubina tem seu uso limitado a sopas e caldos; na Europa não são permitidos o uso dos corantes Indigotina e Verde Rápido; já na Noruega não é permitido o uso de corantes sintéticos.

Dentre estes corantes, os mais utilizados são os do grupo Azo (- N = N -), que está ligado a um grupo receptor de elétron em um lado e a um doador de elétrons ao outro lado. De acordo com Pinazo Beltrán (2015), este tipo de corante se caracteriza pela presença de um cromóforo que é o grupo Azo (- N = N -), um auxocromo amino ou hidroxil. Se ligam a anéis aromáticos, juntamente com estruturas funcionais (auxocromos) (CÂMARA, 2017). Há vários tipos de corantes azo, tais como, Amarelo Crepúsculo, Azorrubina, Amarantho, Ponceau 4R, Vermelho 40, Marrom HT, Negro Brilhante BN, Vermelho 2G, Litol Rubina BK e Tartrazina (Figura 5). Geralmente eles podem ser encontrados em cereais, doces, sorvetes, sucos em pó e refrigerantes (DOTTO et al., 2012). Dependendo da quantidade de grupos azo, estes corantes podem ser classificados em monoazo, diazo, triazo, tetrazo e poliazo. Silva (2018) afirma que o grupo Azo é representado como os principais corantes sintéticos do mundo, sendo produzidos cerca de um milhão de toneladas por ano.

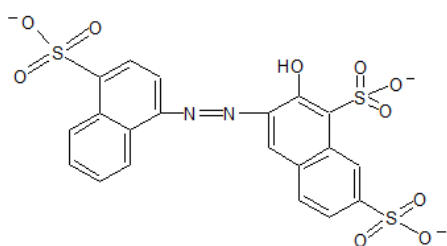
Figura 5. Estrutura dos corantes Azo.



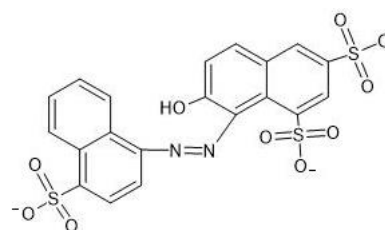
Amarelo Crepúsculo



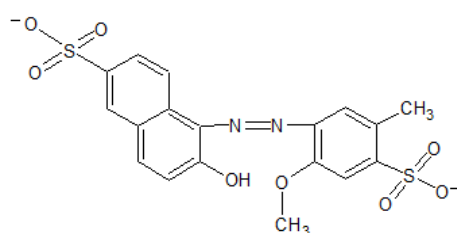
Azorrubina



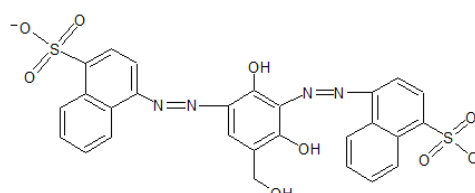
Amaranto



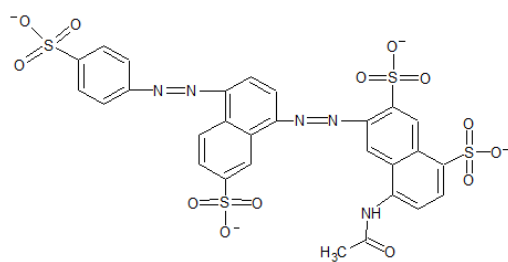
Ponceau 4R



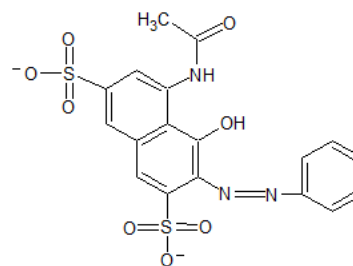
Vermelho 40



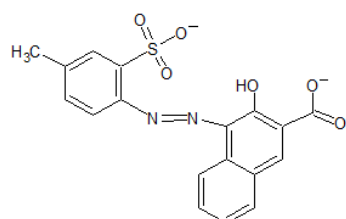
Marrom HT



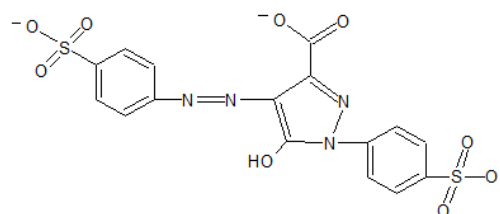
Negro Brilhante BN



Vermelho 2G



Litol Rubina BK



Tartrazina

Fonte: Próprio autor.

2.6 Amarelo de Tartrazina

O corante tartrazina tem seu nome pela IUPAC como sal tri-sódico-5-hidroxi-1-(4-sulfonil)-4-[(4-sulfonil)azo]-pirazole-3-carboxilato ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$), e possui coloração amarela. Por possuir dois grupos sulfônicos (SO_3^-) e grupo ácido carboxílico, se torna altamente solúvel em água. De acordo com Sousa et al. (2020), este corante é encontrado comumente em sucos em pó, refrigerantes, produtos lácteos e produtos açucarados. Também pode ser encontrado em sabonetes, colônias, xampus, e cremes dentais (CUBAS, 2020).

Estes compostos estão muito presentes em nosso cotidiano, porém pouco se percebe sua presença, visto que são inseridos principalmente nos alimentos industriais e desde cedo estes alimentos são incluídos na alimentação. De acordo com a ANVISA (2007) estudos comprovam reações alérgicas ao corante amarelo de tartrazina, e é aceitável o consumo de 7,5mg/ kg por dia sem ter riscos. Foram relatados asma, bronquite, rinite, náusea, urticária, eczema e dores de cabeça. Por este motivo, a ANVISA determinou em 2002 (Resolução nº340), que os produtos, tanto alimentos quanto medicamentos que contiverem o corante Tartrazina, devem ter escrito em seu rótulo por extenso que há a presença deste corante.

Os corantes encontrados nos efluentes influenciam negativamente a vida aquática, pois o descarte indevido de corantes leva à redução da penetração da luz solar na água, diminuindo a fotossíntese, e a concentração de oxigênio dissolvido na água. Conforme Reck e Paixão (2016), os corantes denominados de “azo” são solúveis em água, quimicamente estáveis e possuem baixa biodegradabilidade, por este motivo passam por sistemas de tratamento de água sem serem tratados, podendo causar danos ao meio ambiente. Ao chegarem aos rios por serem bioacumulativos, a água se torna visivelmente colorida, atrapalhando a transmissão de luz, dificultando a fotossíntese das plantas (BARROS et al., 2014).

Dessa forma, nas últimas décadas por questões de impacto ambiental, os pesquisadores vêm concentrando seus estudos na redução de contaminantes gerados pelas indústrias, pois com o desenvolvimento industrial, cada vez mais compostos orgânicos tóxicos (como pesticidas, antibióticos e corantes) estão sendo descartados nas águas de forma indevida. Entre essas pesquisas estão os nanocatalisadores, conforme será apresentado a seguir.

2.7 Nanocatalisador

Nanocatalisadores são materiais que possuem escala nanométrica e tem as propriedades de um catalisador. Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação e se regenera ao final do processo. A diferença entre um catalisador e um nanocatalisador é que as propriedades são melhoradas por causa das mudanças nas estruturas e da estrutura eletrônica que é modificada quando se reduz o tamanho das partículas. Com isso a atividade dos materiais melhora com o aumento da sua superfície específica. Além do tamanho em escala nanométrica, o que define o comportamento final do nanocatalisador é sua composição, geometria, estrutura cristalina, estado de oxidação e facilidade de dispersão devido ao tamanho das partículas.

Conforme Martínez (2020) existem nanocatalisadores simples que consistem em metais ou óxidos metálicos, mais sofisticados como ligas, estruturas *core-shell*, *nanorods*, *nanowires*, *nanosheets*. Eles podem se combinar com outros materiais e obter novos nanocatalisadores, como os nanocatalisadores suportados, onde nanopartículas são depositadas sobre um suporte que é formado por uma combinação de dois materiais com propriedades distintas e dão origem a um outro material de propriedade diferente das iniciais. As nanopartículas podem ser classificadas em três tamanhos, microporosos (menor que 2 nm), mesoporosos (entre 2 e 50 nm) e macroporosos (maior que 50 nm). Ao serem submetidas sob elevadas temperaturas podem sinterizar (aumentando seu tamanho e perdendo suas propriedades) e para evitar que isso ocorra, geralmente adsorve-se essas nanopartículas em materiais que atuam como suporte (comumente utilizam-se Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2), apresentando resistência térmica. Para a adsorção das nanopartículas aos suportes os métodos utilizados são impregnação, co-precipitação e *spray drying*.

A nanomagnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro que tem íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Uma substância que tem comportamento magnético pode ser classificada como diamagnética, paramagnética, ferromagnética, antiferromagnética e ferrimagnética. São denominadas diamagnéticas as substâncias que possuem todos os elétrons emparelhados, e na presença de um campo magnético ficam no sentido oposto ao campo. Se tem elétrons desemparelhados e na presença de um campo magnético externo se alinham, são chamados de paramagnéticos. Ao remover o campo magnético externo as substâncias paramagnéticas voltam a se desordenar, se continuarem alinhadas são classificadas como

ferromagnéticas. Uma substância é chamada de antiferromagnética quando possui momento magnético nulo, ou seja, uma parte é atraída pelo campo magnético, e a outra parte não. São chamados de ferrimagnéticos os compostos que são como os antiferromagnéticos, porém com diferentes magnitudes (MOREIRA, 2020).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Obtenção do óxido de silício (SiO_2) a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar espectroscopicamente (região do infravermelho FTIR e por raios X por dispersão de energia EDX) a fibra *in natura* e cinzas;
- Investigar a estrutura cristalográfica da cinza a partir da difratometria de raios X (DRX);
- Comparar o perfil morfológico antes e após a obtenção das cinzas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Sintetizar o óxido de ferro (Fe_3O_4) e imobilizá-lo na superfície do SiO_2 ;
- Caracterizar espectroscopicamente esse sistema $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (região do ultravioleta-visível UV-Vis e por raios X por dispersão de energia EDX);
- Analisar o perfil morfológico do $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a estrutura cristalográfica do $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ a partir da difratometria de raios X (DRX);
- Realizar testes fotocatalíticos do corante amarelo de tartrazina e analisar seus potenciais de fotodegradação com os dois sistemas: SiO_2 e $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho encontram-se sumarizados abaixo:

- Hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol/L
- Bagaço da cana-de-açúcar
- Água destilada
- Corante Tartrazina
- Cloreto de Ferro (III) (FeCl₃)
- Cloreto de Ferro (II) (FeCl₂)
- Hidróxido de Amônio (NH₄OH)
- Gás Nitrogênio (N₂)

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Obtenção da sílica

Inicialmente o bagaço da cana-de-açúcar foi coletado na feira livre localizada no centro da cidade de Catalão-GO (Figura 6a). O bagaço foi lavado com água destilada para retirada das impurezas e pequenos insetos, em seguida foi cortado em pequenos pedaços e colocado na estufa a 80°C por 24 horas para a retirada do excesso de água. Em seguida o bagaço foi triturado no liquidificador para obtenção de um material particulado (Figura 6b).

Figura 6. Bagaço da cana-de-açúcar *in natura* (a) e material particulado (b).

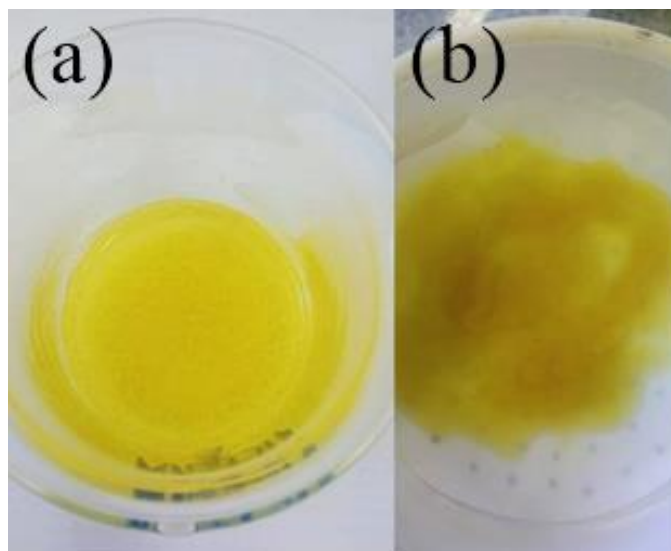


Fonte: Próprio autor.

Com o intuito de diminuir o caráter orgânico (remoção de lignina, celulose e hemicelulose), deixou-se o bagaço submerso em solução de NaOH 1,0 mol/L durante 1 hora (Figura 7 a). Após esse tempo, lavou-se e filtrou-se (Figura 7 b) o bagaço com água destilada até que o pH ficasse próximo de 7,0. Em seguida, novamente voltou-se a

biomassa para a estufa a 80°C por 24 horas para a retirada do excesso de água. Queimou-se o bagaço na mufla a 800°C, com taxa de aquecimento de 10°/min durante 1 hora para obtenção da cinza.

Figura 7. Fotografia mostrando o bagaço da cana-de-açúcar submerso em solução de NaOH (a) e após filtração (b).



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Preparo de Soluções

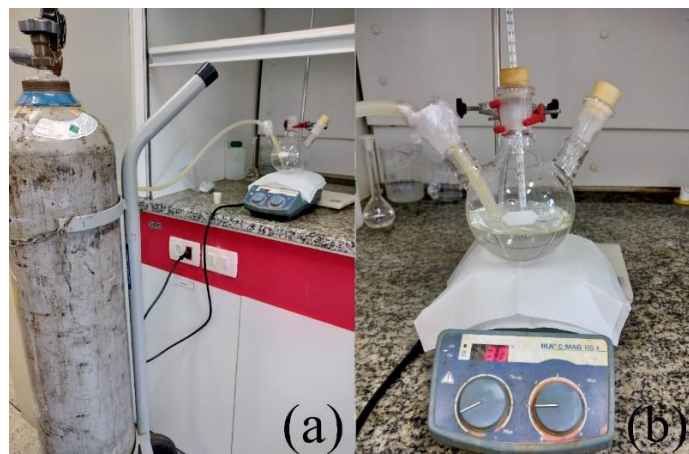
Foram preparadas as soluções para a realização da síntese de $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, dessa forma pesou-se 0,07 g de FeCl_2 , 0,09 g de FeCl_3 e 0,01 g de SiO_2 (obtida através da calcinação do BCA) e completou-se os volumes (100 mL) com água destilada.

4.2.3 Síntese de $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$

A síntese foi realizada por método de co-precipitação, o qual consiste na precipitação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio básico. Após preparar-se as soluções, montou-se um sistema (Figura 8), na qual em um balão de fundo redondo com três bocas, em uma das bocas foi borbulhado gás N_2 em toda a solução durante todo o procedimento, na outra boca foi colocado um termômetro e na última foi o local por onde as soluções foram colocadas. Primeiramente ligou-se o aquecimento e a agitação magnética e adicionou-se 100 mL da solução de FeCl_3 e 100 mL da solução de FeCl_2 dentro do balão de 3 bocas, deixou-se em agitação até atingir-se a temperatura de 50°C, enquanto borbulhava-se gás N_2 . Então foram adicionadas 2 gotas de NH_4OH , esperou-se aproximadamente 2 minutos e adicionou-se mais 2 gotas de NH_4OH , novamente foram esperados aproximadamente

dois minutos e adicionou-se 100 mL da solução de SiO₂, foram adicionadas mais 2 gotas de NH₄OH, esperou-se 10 minutos e desligou-se o sistema. A solução foi separada do material obtido, magneticamente por meio de um ímã de neodímio, em seguida lavou-se com acetona e foi colocado em estufa a 40°C por 24 horas.

Figura 8. Fotografia mostrando o sistema montado de longe (a) e sistema montado de perto (b).

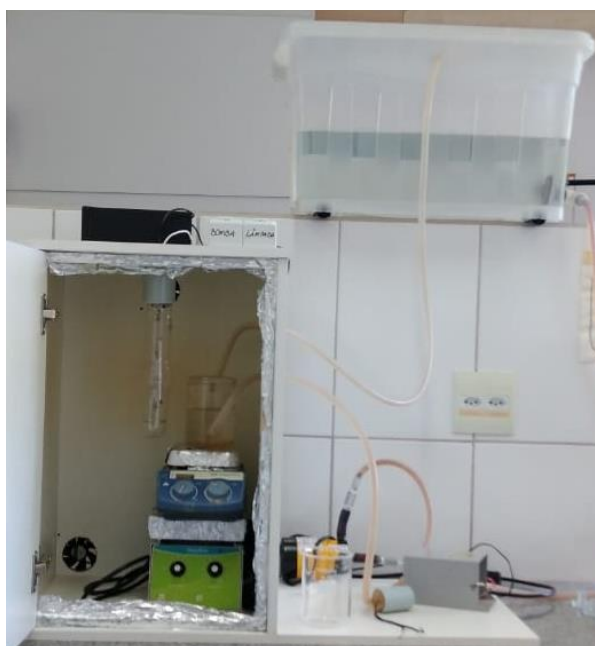


Fonte: Próprio autor.

4.2.4 Fotocatálise

A fotocatálise foi realizada em um reator (Figura 9) que tem como fonte de irradiação uma lâmpada de mercúrio de 400 W, com fluxo de 35.000 lm. Para monitorar a degradação do corante tartrazina em 2 horas, foram retiradas alíquotas de 3 mL de 15 em 15 minutos. Inicialmente lavou-se o fotocatalisador com acetona e colocou-o na estufa por 40°C durante 24 h. Em seguida, em 180 mL de água adicionou-se 18 mg do fotocatalisador e deixou-o no sonicador de ponteira (Processador Ultrassônico Sonics Vibra-Cell VCX 750) por 5 minutos com 40% de amplitude e pulso desligado. Após os 5 minutos, adicionou-se 0,9 mg de tartrazina para que a concentração fosse de 10⁻⁵ mol/L. Mediu-se a absorvância dessa solução no colorímetro em 426 nm (máximo de absorvância da tartrazina). Essa solução foi transferida para o reator onde deixou-se com agitação magnética para dispersar o fotocatalisador, deixou-se no escuro por 15 minutos para observar se haveria degradação e/ou adsorção e retirou-se uma alíquota de 3 mL e mediu-se a absorvância no colorímetro. Ligou-se o reator e foram retiradas alíquotas de 3 mL de 15 em 15 minutos até que completassem 120 minutos. Mediu-se a absorvância de cada uma destas alíquotas. Para separar o fotocatalisador da solução de corante para realizar as medidas de absorvância, o ímã de neodímio foi passado na solução, sem precisar de passar pela centrífuga.

Figura 9. Reator de fotocatalise.



Fonte: Próprio autor.

4.3 Técnicas de Caracterização

Para caracterizar as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar, as seguintes técnicas foram utilizadas: Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia acoplado à Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. E para caracterizar o $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, foram utilizadas: Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia acoplado à Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. Estas técnicas serão detalhadas nos tópicos a seguir.

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr (0,1 g de KBr + 0,001 g de amostra), sendo as amostras o bagaço *in natura*, após o tratamento com NaOH e após calcinação, e foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} . O espectrofotômetro que foi utilizado foi um Modelo R Prestige – 21, marca Shimadzu da Universidade Federal de Catalão.

Esta técnica identifica muitos tipos de moléculas orgânicas que contém ligações covalentes por meio de bandas características de cada composto (SILVERSTEIN

et al., 1994). A investigação do espectro pode fornecer informações sobre a estrutura da molécula investigada, pois é possível identificar as ligações químicas entre os átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, uma vez que as características químicas dos átomos envolvem uma absorção de energia em uma frequência de ressonância específica.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR (*Fourier transform infrared*) mede simultaneamente todos os comprimentos de onda, diminui os ruídos da análise e necessita de uma pequena quantidade de amostra (HOLLER et al., 2009). Então ela é utilizada para descobrir informações sobre as vibrações e rotações dos átomos da molécula investigada, pois cada molécula possui frequência de vibração característica.

4.3.2 Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis

O espectrofotômetro UV-Vis utilizado foi um Modelo USB2000+ com fonte de luz DT-MINI-2-GS da marca Ocean Optics do Professor Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo da Universidade Federal de Catalão. Os espectros foram registrados na região de 200 a 800 nm, foram feitas varreduras nas soluções de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ e SiO_2 .

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis é utilizada para medir a quantidade de luz que a amostra absorve. Um feixe de luz emite uma radiação eletromagnética na região do ultravioleta (200-400 nm), outra fonte de luz emite uma radiação na região do visível (400-800 nm). Então o monocromador separa o feixe de luz nos comprimentos de onda, e um sistema de fendas focaliza o comprimento de onda desejado. A luz que atravessa a amostra chega a um detector que registra a intensidade de luz que foi transmitida. (PAVIA et al. 2010)

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram terceirizadas e realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI). Para isso, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM IT300LV. A solução de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ foi gotejada em um porta amostra de carbono e colocada em um dessecador até a evaporação do solvente. Todas as amostras passaram por um pré-tratamento com vaporização de ouro para torná-las com a superfície condutora.

A microscopia eletrônica de varredura utiliza um feixe de elétrons sobre a amostra e se obtém imagens com resoluções espaciais, para que a resolução seja maior que a de um feixe de luz visível. A irradiação de elétrons se dá na superfície da amostra, na qual os sinais elétricos são traduzidos em forma de imagem. Ele fornece informações sobre a morfologia da amostra (DEDAVID et al., 2007).

4.3.4 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia acoplado à Microscopia Eletrônica de Varredura

Os espectros foram terceirizados e obtidos no espectrômetro de raios X por dispersão de energia acoplado à microscopia eletrônica de varredura, realizados no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI). Utilizou-se o MEV-FEG JEOL JMS-7100F. No espectrômetro de raios X por dispersão de energia pode-se obter informações sobre a composição química da amostra. Os átomos são excitados e ao voltarem ao seu estado fundamental, emitem fótons com energias características de cada átomo, estes fótons emitidos são identificados pela sua energia e detectados pelos raios X (DEDAVID et al., 2007).

4.3.5 Difração de Raios X

O difratograma para as cinzas foi obtido na Universidade Federal de Catalão no difratômetro de Raios X da marca SHIMADZU, modelo (XRD-6100), onde a amostra foi colocada no porta amostra e analisada com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Já o difratograma para o SiO₂@Fe₃O₄ foi obtido no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), no difratômetro de Raios X da marca Bruker, modelo D8 Discover, configuração θ -2 θ Bragg-Brentano.

A técnica de difração de raios X determina algumas informações sobre a amostra, como composição química, estrutura do cristal, tamanho do cristalito e orientação preferida. Os difratogramas são formados da seguinte forma, um feixe de raios X incide sobre a amostra e se detecta o feixe que emerge dela, quando interage com a estrutura atômica, este feixe é difratado pelos átomos. Então as diversas direções que surgem da amostra trazem informações sobre a estrutura atômica, podendo construir uma imagem da estrutura do cristal com as posições dos átomos (LPCM, 2020).

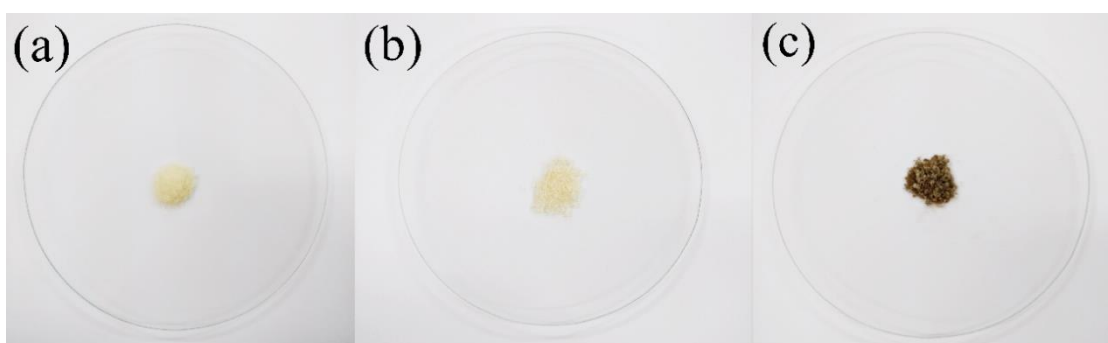
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Sílica

Após a coleta e a lavagem do bagaço da cana-de-açúcar, foram feitas as caracterizações da amostra denominada '*in natura*' (Figura 10a). De acordo com Oliveira (2014), o pré-tratamento do BCA resulta em SiO₂ mais pura, e com menor necessidade de tempo de calcinação. Deste modo, o bagaço foi deixado imerso em solução de Hidróxido de Sódio 0,1 mol/L durante uma hora para que diminuísse a quantidade de lignina, celulose e hemicelulose (Figura 10b). Em seguida lavou-se o bagaço até que este tivesse o pH próximo de 7,0 sendo esta denominada 'tratada'.

Conforme diversos autores (NATARAJAN et al., 2019; OSMAN e SAPAWE, 2019; FALK et al., 2019; HAMAD et al., 2019; CORDEIRO, 2009; PAULA et al., 2008; OLIVEIRA, 2015), a temperatura e o tempo de calcinação podem interferir na cristalinidade da sílica, além do solo no qual foi cultivado alterar a quantidade de minerais presentes na cana-de-açúcar. Desse modo foram testadas várias temperaturas e tempos de calcinação até que as condições ideais fossem encontradas. Sendo elas a temperatura de 800°C durante o tempo de 1 hora, e então novamente foram feitas as caracterizações na amostra denominada 'cinzas'. Dessa forma, observa-se claramente na Figura 10 (c) que a coloração do produto final da calcinação na temperatura de 800°C apresenta-se com um tom cinza, o que indica qualitativamente a obtenção de cinzas. Com a finalidade de progredir com as caracterizações e saber se havia sílica nas cinzas obtidas foram comparados os espectros de infravermelho encontrados na literatura, com os obtidos após cada queima. Ao utilizar temperaturas inferiores a 800°C por 1 hora ou mais horas, eram observados nos espectros de infravermelho apenas pequenas reduções nas intensidades dos picos.

Figura 10. Fotografia mostrando as amostras de bagaço da cana-de-açúcar *in natura* (a), bagaço da cana de açúcar tratado com NaOH (b) e cinzas do bagaço da cana-de-açúcar a 800°C (c).

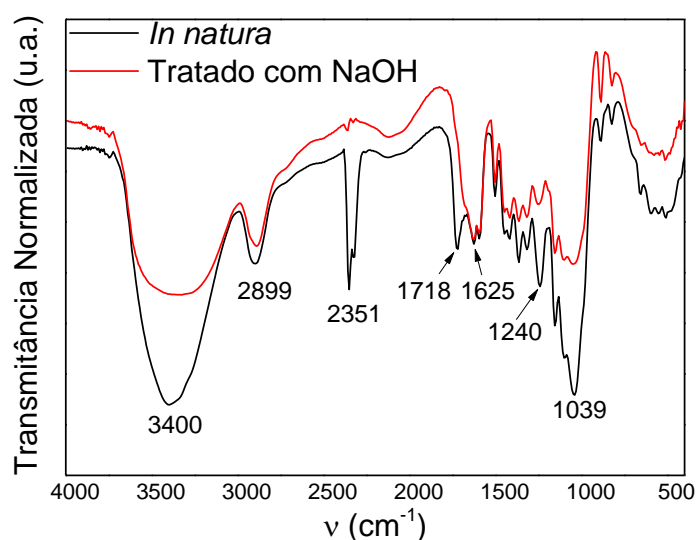


Fonte: Próprio autor.

5.2 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Com a finalidade de obter informações de mudanças na estrutura química antes e após a calcinação do bagaço da cana-de-açúcar, realizou-se inicialmente a análise espectroscópica na região do infravermelho entre o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e tratado com a solução de NaOH. A Figura 11 apresenta os dois espectros, o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* (preto) e após tratamento com base (vermelho).

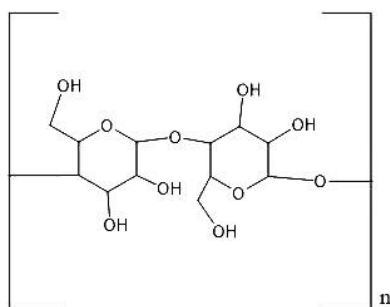
Figura 11. Espectro de Infravermelho do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e tratada com NaOH.



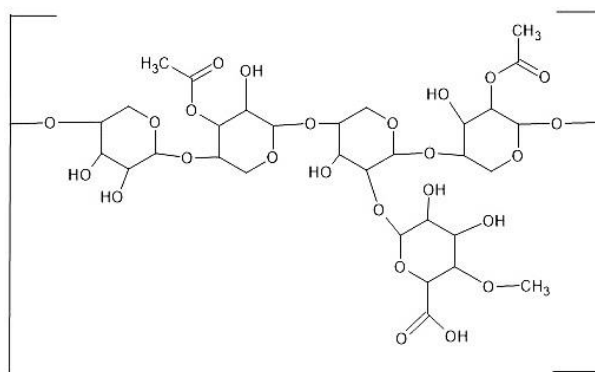
Fonte: Próprio autor.

Para ambos os espectros, observam-se nitidamente os principais modos vibracionais de estiramento de ligação (ν) e deformação angular (δ), dos principais cromóforos que constituem a estrutura orgânica do bagaço da cana-de-açúcar. Basicamente, a celulose, a hemicelulose e a lignina são os principais constituintes orgânicos que absorvem na região compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1} , conforme visualizado nas estruturas químicas representadas na Figura 12 (a), (b) e (c).

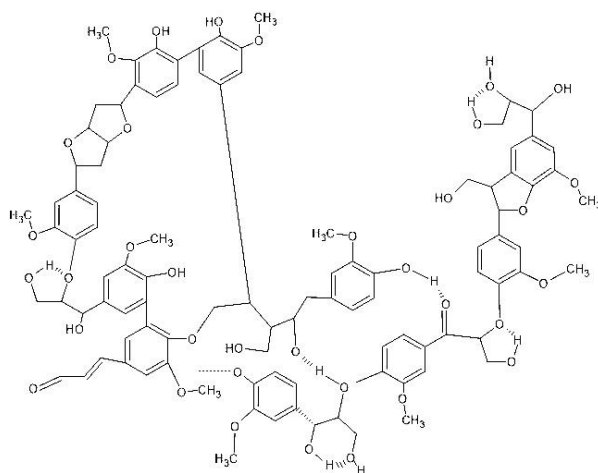
Figura 12. Estruturas químicas da celulose (a), hemicelulose (b) e lignina (c).
(a)



(b)



(c)



Fonte: próprio autor.

De acordo com Silverstein et al. (1994) e Pavia et al. (2010) a banda em 3400 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração de estiramento da ligação O-H, pertencente à celulose. Em 2899 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da ligação C-H. As bandas entre 1718 e 1625 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da ligação C=O existente na lignina e hemicelulose. Em 1240 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da ligação C-O. As bandas compreendidas entre 1155 a 1039 cm^{-1} são correspondentes às deformações angulares das

ligações C-O, existentes nas três estruturas. Cabe destacar que o pico presente em 2351 cm^{-1} é correspondente ao CO_2 atmosférico. Além disso, os posicionamentos desses principais cromóforos estão em concordância com outros trabalhos reportados na literatura como Silva e Oliveira (2012), Braga e Poletto (2020), Tejada-Tovar et al. (2020). Apesar do tratamento químico ter reduzido o caráter orgânico, ele não foi totalmente removido.

De maneira sumarizada, a Tabela 2 apresenta todos os modos vibracionais discutidos anteriormente. Nesta tabela, fica evidente que todos esses modos estão presentes nos dois espectros, *in natura* e tratado com solução de NaOH. No entanto, é nítido que, após o tratamento com a solução básica, praticamente todos os picos diminuem de intensidade, o que indica uma redução no teor orgânico do bagaço devido ao tratamento em meio básico.

Tabela 2: Modos vibracionais de estiramento e deformação.

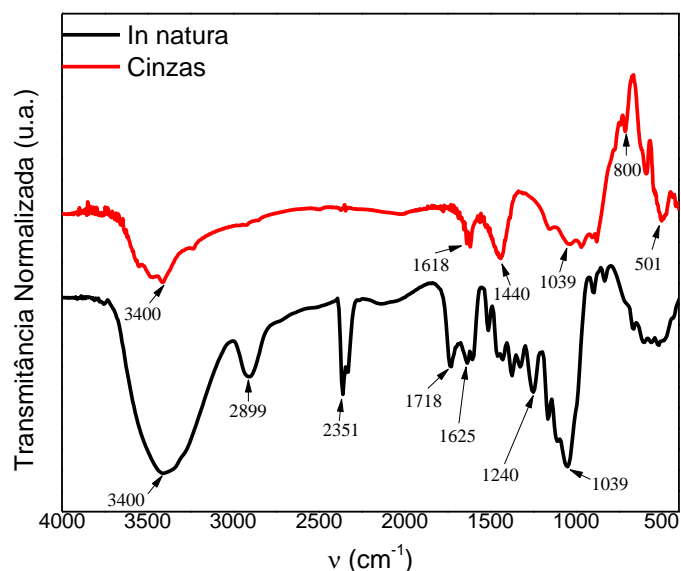
Modo Vibracional	Região de vibração em cm^{-1}	
	Fibra <i>in natura</i>	Fibra tratada com NaOH
$\nu(\text{O-H})$	3400	3400
$\nu(\text{C-H})$	2899	2899
$\nu(\text{C=O})$	1718	1625
$\nu(\text{C-O})$	1240	1240
$\delta(\text{C-O})$	1039	1030

Fonte: próprio autor.

Ao realizar a calcinação em temperatura de 800°C, na amostra tratada com solução de NaOH, observa-se diferenças espectrais significativas, conforme visto na Figura 13. No espectro de cor vermelha (cinzas) a banda larga na região de 3400 cm^{-1} , relaciona-se aos modos de estiramento da ligação O-H da água ou do grupo silanol (SiO-H). Ao comparar a região compreendida entre 1000 e 1700 cm^{-1} , observa-se a diminuição considerável de vários picos, o que indica a remoção de certos cromóforos devido à volatilização causada pela combustão. A banda em torno de 500 cm^{-1} está relacionada ao modo de vibração de deformação Si-O-Si. A banda em torno de 800 cm^{-1} é relativa ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, a banda em 1039 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação silanol Si-OH. A região de 1080-1200 cm^{-1} é relativa ao estiramento

assimétrico da ligação Si-O-Si. A banda em 1618 cm^{-1} refere-se à vibração de deformação da ligação O-H da água.

Figura 13. Espectro de Infravermelho do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e das cinzas.



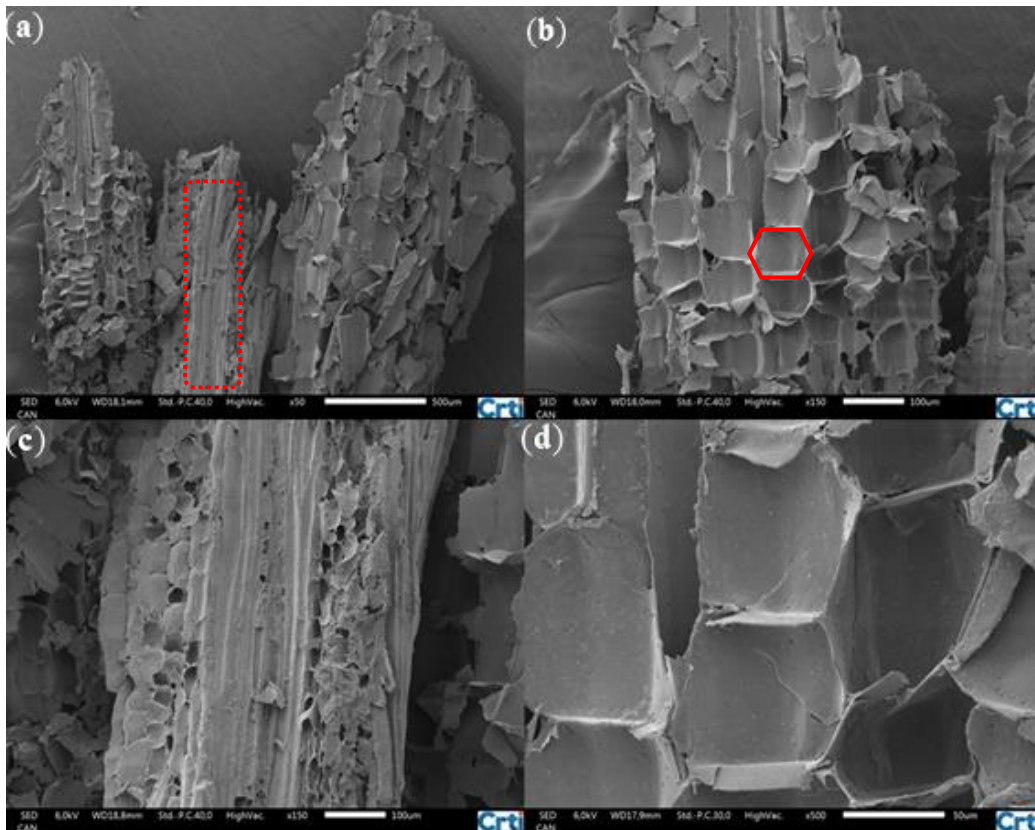
Fonte: Próprio autor.

De maneira geral, o tratamento químico e térmico realizado no bagaço da cana-de-açúcar, a partir da análise espectroscópica, indica fortemente que ocorreu a mineralização da matéria orgânica em matéria inorgânica.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada para obter informações morfológicas antes e após a obtenção das cinzas. A Figura 14 apresenta quatro imagens de MEV em diferentes resoluções de aumento e em diferentes regiões da amostra. Por meio da análise das micrografias foi possível observar que o bagaço *in natura* possui estrutura fibrosa, rugosa e irregular. De acordo com Lenço (2010), essas estruturas tipicamente são constituídas de fibras e medulas, as fibras são nitidamente observadas na região em destaque vermelho da Figura 14 (a) e as medulas na Figura 14 (b), as quais possuem uma geometria hexagonal, característica de parede celular vegetal. As Figuras 14 (c) e (d) mostram de forma mais detalhada as fibras e medulas. Esse perfil morfológico também foi reportado por Siqueira et al. (2020) e Adebisi et al. (2017).

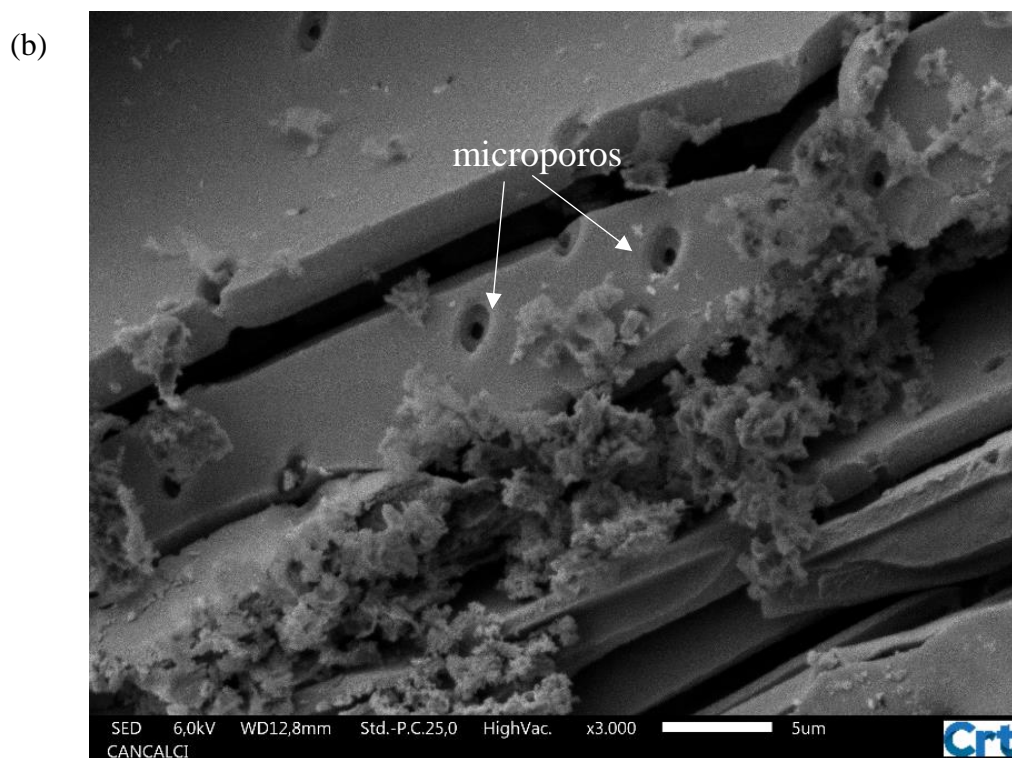
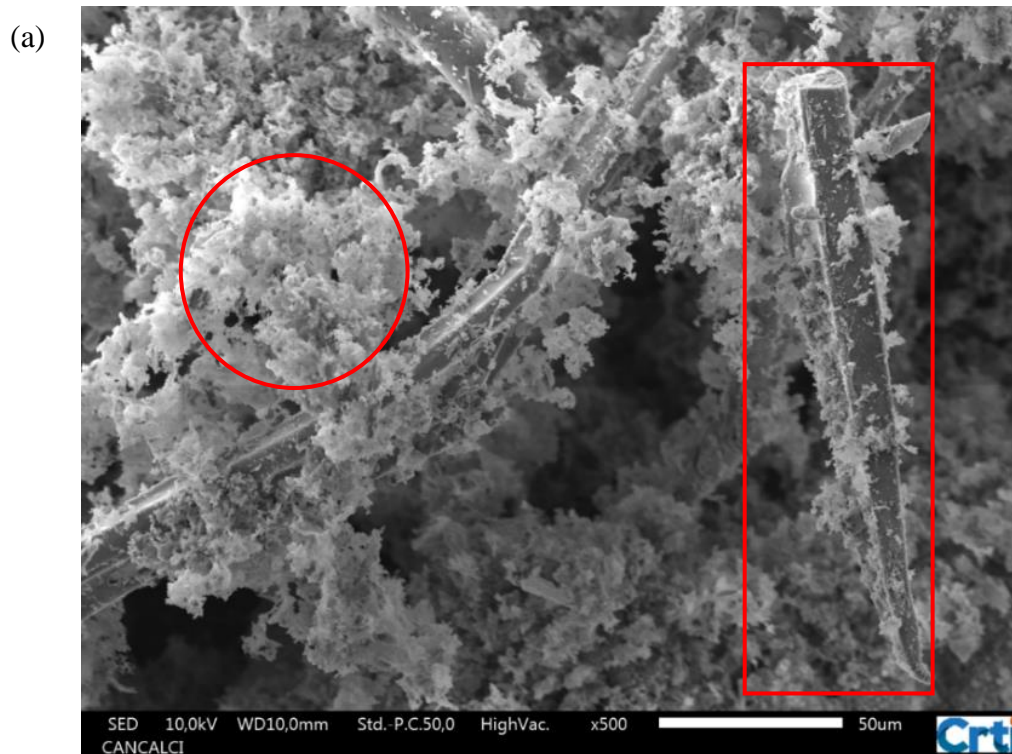
Figura 14. Micrografias obtidas pelo MEV do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* em diferentes ampliações, 50X (a), 150X (b e c) e 500X (d).



Fonte: Próprio autor.

Ao realizar a microscopia para as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar, nota-se nitidamente alterações morfológicas significativamente. Na figura 15 (a) é possível observar a micrografia do bagaço da cana-de-açúcar após calcinação, onde é notável a diferença entre as imagens antes da calcinação. Claramente não há a presença das estruturas medulares hexagonais e fibrosas. Percebe-se claramente a presença de estruturas sem uma forma definida (destaque circular na Figura 15 (a)), o qual conforme Musić et al. (2011) é sílica na forma amorfa. Conforme Riccomini et al. (1997), a parte mais sólida (destaque retangular na Figura 15 (a)) é sílica na forma de quartzo. Segundo o trabalho realizado por Mutalib et al. (2020), a aglomeração irregular observada pode ser devido à formação de óxidos metálicos após a queima. Na Figura 15 (b) observa-se também a presença de microporos, os quais são atribuídos à volatilização dos grupos cromóforos orgânicos devido à combustão, conforme também reportado por Fredericci et al. (2012).

Figura 15. Micrografias obtidas pelo MEV do bagaço da cana-de-açúcar calcinado (Cinzas) em diferentes resoluções de aumento, 500X (a) e 3000X (b).



Fonte: Próprio autor.

5.4 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

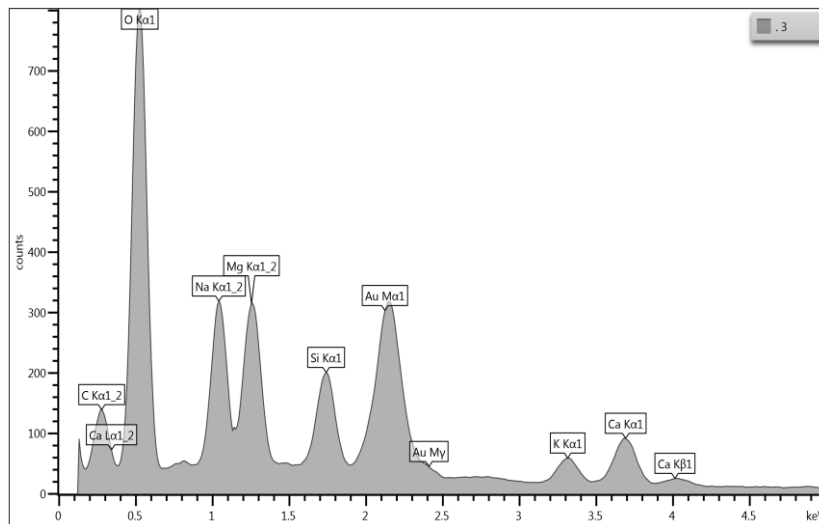
Com o objetivo de confirmar a composição química das cinzas obtidas, realizou-se a Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDX). O mapeamento químico foi realizado na superfície da amostra, onde o feixe de energia do equipamento foi focalizado em duas regiões distintas da amostra. Essas regiões estão destacadas por círculos vermelhos (+3) e (+8), conforme visto na Figura 16 (a), o que levou a geração dos espectros de EDX em 16 (b) e 16 (c), na região de kilo elétrons-volts (KeV) compreendida entre 0 a 6,5 KeV. Quando o feixe é focalizado no ponto +3 da imagen de MEV, o espectro, apresenta a presença dos elementos químicos Ca, Na, Mg, Si, Au, K, C e O. Porém, ao focalizar o feixe de energia do equipamento no ponto +8, a energia em KeV provenientes dos elementos químicos O e Si apresentam-se com maiores intensidades. Isso mostra que esta região da amostra possuem os mais elevados teores de sílica (SiO_2). Esse resultado pode confirmar o processo de mineralização ocorrido com o tratamento químico e térmico realizado no bagaço da cana-de-açúcar, o qual está em plena concordância com os espectros de FTIR das cinzas. As imagens de MEV são formadas apenas se a amostra for 100% condutora, e como se trata de um semiconductor, é necessário vaporizar ouro sobre a amostra para que a superfície se torne condutora, por isso há a presença de ouro. A presença de outros elementos além de Si, O e Au correspondem a presença destes na fibra do BCA, proveniente do solo no qual foi plantado.

Figura 16. Imagem de MEV (a) e espectros de EDX em dois pontos diferentes da amostra ponto +3 (b) e ponto +8 (c).

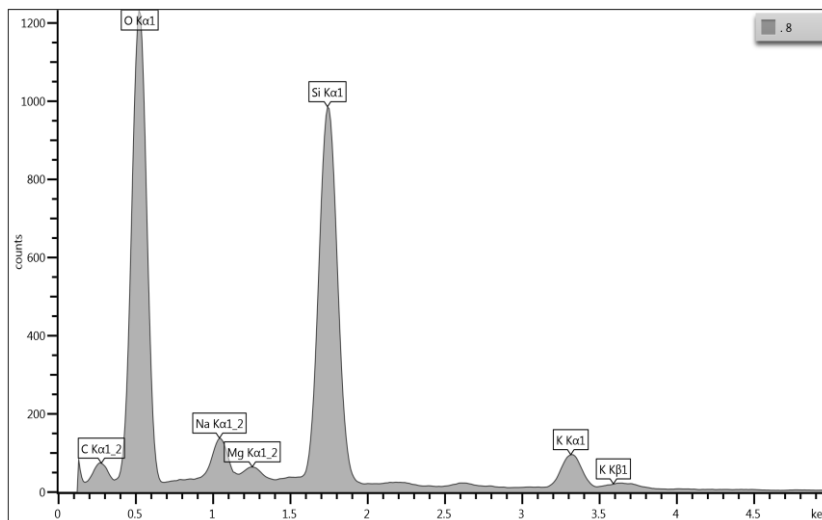
(a)



(b)



(c)

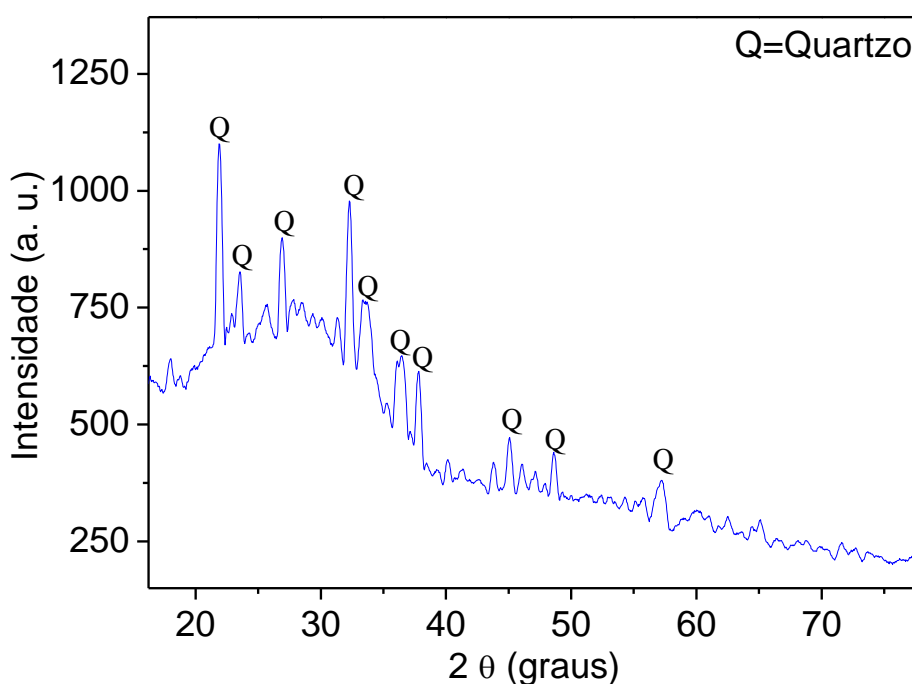


Fonte: Próprio autor.

5.5 Difração de Raios X

A Difractometria de raios X foi empregada para obter as informações do comportamento cristalográfico da cinza. Neste sentido, o difratograma da Figura 17 foi realizado com ângulos variando de 0 a 75 graus, onde estão indexados os principais picos que representam as fases cristalográficas da sílica. Os picos localizados em aproximadamente $2\theta = 21,88^\circ$, $32,32^\circ$, $36,44^\circ$, $37,84^\circ$, $45,04^\circ$, $48,60^\circ$ e $57,28^\circ$ podem ser atribuídos ao SiO_2 cristalino (quartzo), indicando uma estrutura cristalina hexagonal (LAZARINI, 2020). No entanto, existem outros picos com menores intensidades, os quais podem ser atribuídos a outras fases cristalográficas de menor proporção na amostra, como tridimita e cristobalita (CORDEIRO, 2017). Além disso, no intervalo de $2\theta = 20$ a 40 graus, observa-se claramente a presença de um halo na linha de base. Esse perfil, indica que uma parte da sílica permanece amorfa. Esses resultados estão em concordância com os resultados apresentados por Soares et al. (2014).

Figura 17. Difratograma de raios X referente às cinzas do bagaço da cana-de-açúcar.



Fonte: Próprio autor.

5.6 Modificação de SiO_2 com Fe_3O_4

Com o propósito de melhorar as propriedades físicas e químicas do SiO_2 para a aplicação em reações de fotodegradação do corante amarelo de tartrazina, realizou-se a síntese do Fe_3O_4 na presença do SiO_2 . Pois a magnetita pode ser recuperável devido

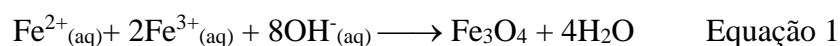
ao seu magnetismo evitando que o efluente a ser tratado fique com mais resíduos podendo reaproveita-lo, ela é altamente dispersa podendo degradar um corante com maior facilidade pois ela abrange uma maior área superficial, além de ser um material de baixo custo. Neste sentido, resumidamente, as soluções de FeCl₂ e FeCl₃ foram misturadas na presença do NH₄OH e de SiO₂, com controle de temperatura, agitação do sistema e da atmosfera de gás N₂. O produto final da síntese foi uma solução de coloração escura, conforme pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18. Solução de SiO₂@Fe₃O₄.



Fonte: Próprio autor.

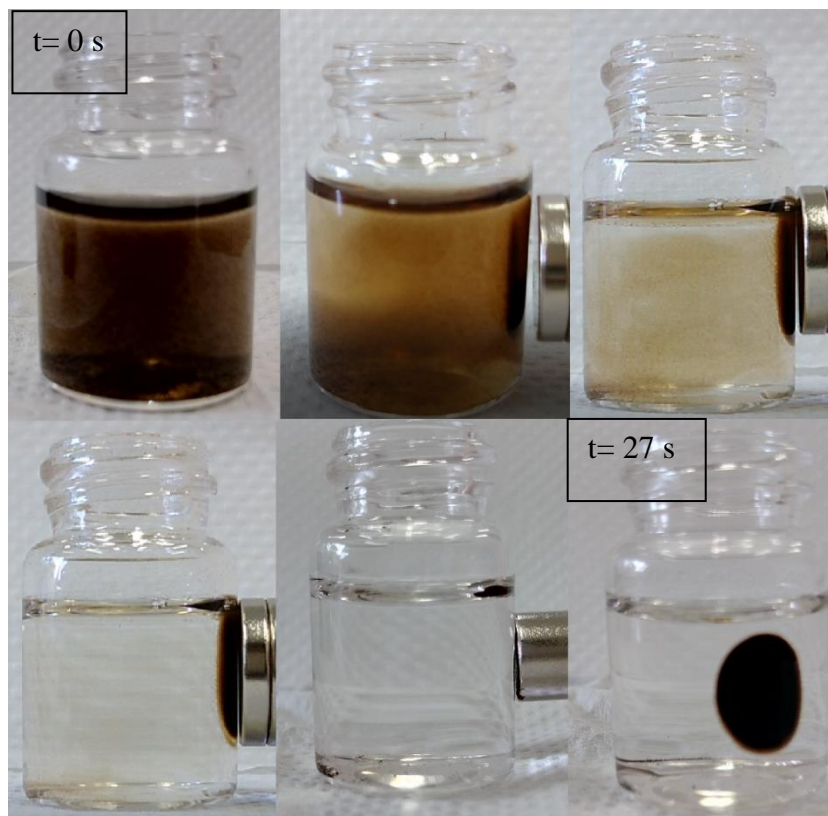
A coloração escura apresentada na síntese sugere a formação de magnetita (Fe₃O₄), a qual é obtida na reação química a seguir:



Na presença de atmosfera inerte de gás N₂, ocorre a precipitação completa dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ na proporção de 1:2, gerando a formação predominante da magnetita.

Ao realizar um teste qualitativo de resposta a um campo magnético aplicado (com ímã de neodímio) na solução contendo a magnetita observa-se que todo material escuro é atraído pelo ímã de neodímio, conforme pode ser visto na Figura 19. Com um tempo de 27 segundos de aplicação do campo magnético nesta solução observa-se nas imagens que há a separação nítida do solvente (água) e da magnetita, evidenciando que o material realmente é magnético e responde de forma muito rápida ao campo.

Figura 19. Solução de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ magnética.

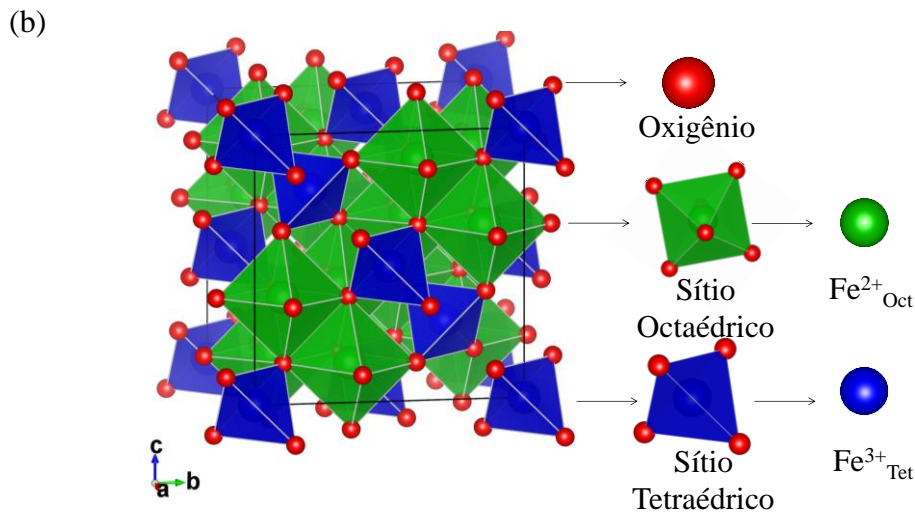
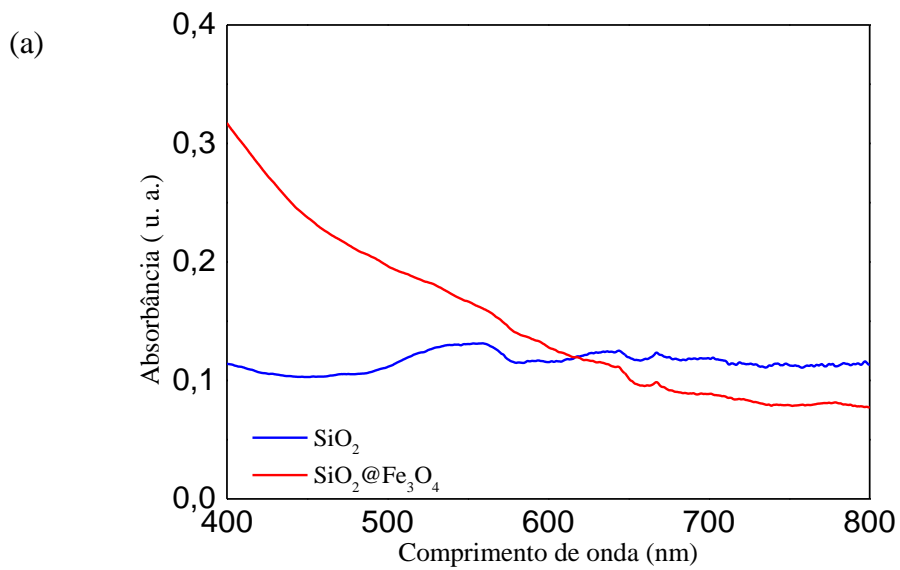


Fonte: Próprio autor.

5.7 Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis

Com a finalidade de analisar o comportamento óptico do SiO_2 e do sistema $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, empregou-se a espectroscopia na região do UV-Vis, compreendida entre 200 a 800 nm. Na Figura 20 (a), estão reportados os espectros para a sílica (linha azul) e para a magnetita (linha vermelha). Para ambos os espectros não se observam bandas de absorção bem definidas, conforme esperado e também reportado na literatura para esses dois materiais (CHEN et al., 2016; MORTAZAVI-DERAZKOLA et al., 2016; TZOUNIS E LOGOTHETIDIS, 2017). No entanto, na região próxima a 600 nm, para o espectro do $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ nota-se uma elevação da linha abruptamente. Segundo Cornell e Schwertmann (2003), essa elevação é atribuída à absorção de energia devido às transições de elétrons de sítios de coordenação octaédricos para sítios tetraédricos que estão presentes na estrutura de espinélio invertido da magnetita, conforme visualizado na simulação computacional realizada no software VESTA (Figura 20b) (MOMMA e IZUMI, 2011). Nesta estrutura os íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos e os íons Fe^{2+} ocupam os sítios octaédricos.

Figura 20. Espectro na região do UV-Vis das cinzas do BCA (SiO_2) (azul) e da solução de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (vermelho) (a) e simulação computacional realizada no software VESTA (b).



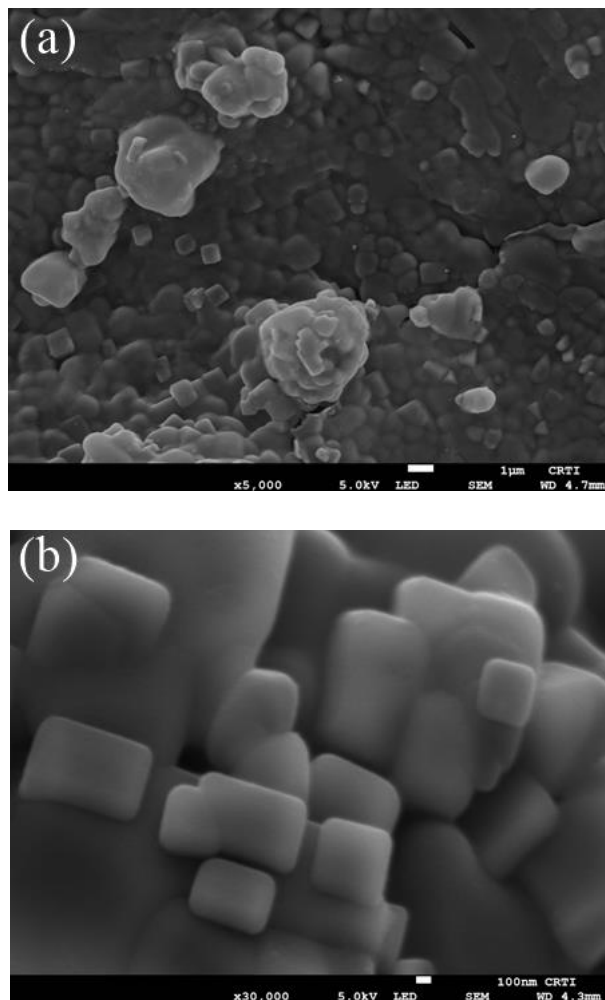
Fonte: Alvaro David Torrez Baptista.

5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para obter informações morfológicas do $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, realizou-se a caracterização a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 21 apresenta duas imagens de MEV em diferentes resoluções de aumento. Por meio da análise das micrografias foi possível observar que a morfologia do sistema $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ muda drasticamente ao comparar com a morfologia apresentada na Figura 15, tendo apenas o SiO_2 . Na Figura 21 é possível visualizar a presença de duas formas geométricas predominantes como estruturas cúbicas e esféricas com dimensões dentro das escalas do nanômetro e micrômetro. Essas estruturas também foram reportadas por Kamari e

Shahbazi (2020), Moghaddam-Manesh et al. (2020), Rahimi et al. (2014), Singh et al. (2020), e Zhang et al. (2015).

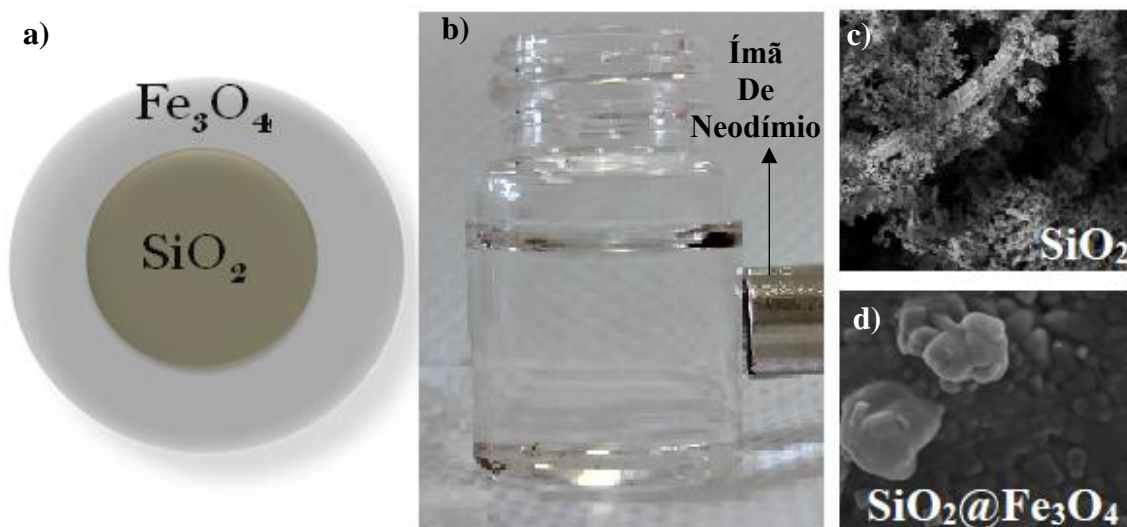
Figura 21. Micrografias obtidas pelo MEV do $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ em diferentes ampliações, 5000X (a) e 30000X (b).



Fonte: Próprio autor.

Essas imagens sugerem que toda magnetita sintetizada tenha formado uma camada por cima das partículas de sílica, levando a formar um sistema conhecido como *core-shell* de $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, conforme esquematizado na Figura 22 (a). Isso pode ser considerado levando-se em conta dois aspectos: primeiro que ao aplicar o campo externo na solução, há a separação por completo do material escuro da água, conforme visto na imagem da Figura 22 (b). Neste sentido, se o solvente tivesse ficado com aspecto turvo após os 27 segundos de aplicação do campo externo, provavelmente poderia ser atribuído à presença de sílica ou de outras fases de óxidos de ferro, as quais não respondem à um campo magnético externo aplicado; e segundo, devido a elevada alteração na morfologia de SiO_2 (Figura 22c) para $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Figura 22d).

Figura 22. Representação esquemática do sistema *core-shell*: $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (a), resposta da magnetita ao campo magnético externo de neodímio (b). Imagens de MEV para: SiO_2 (c) e $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (d).



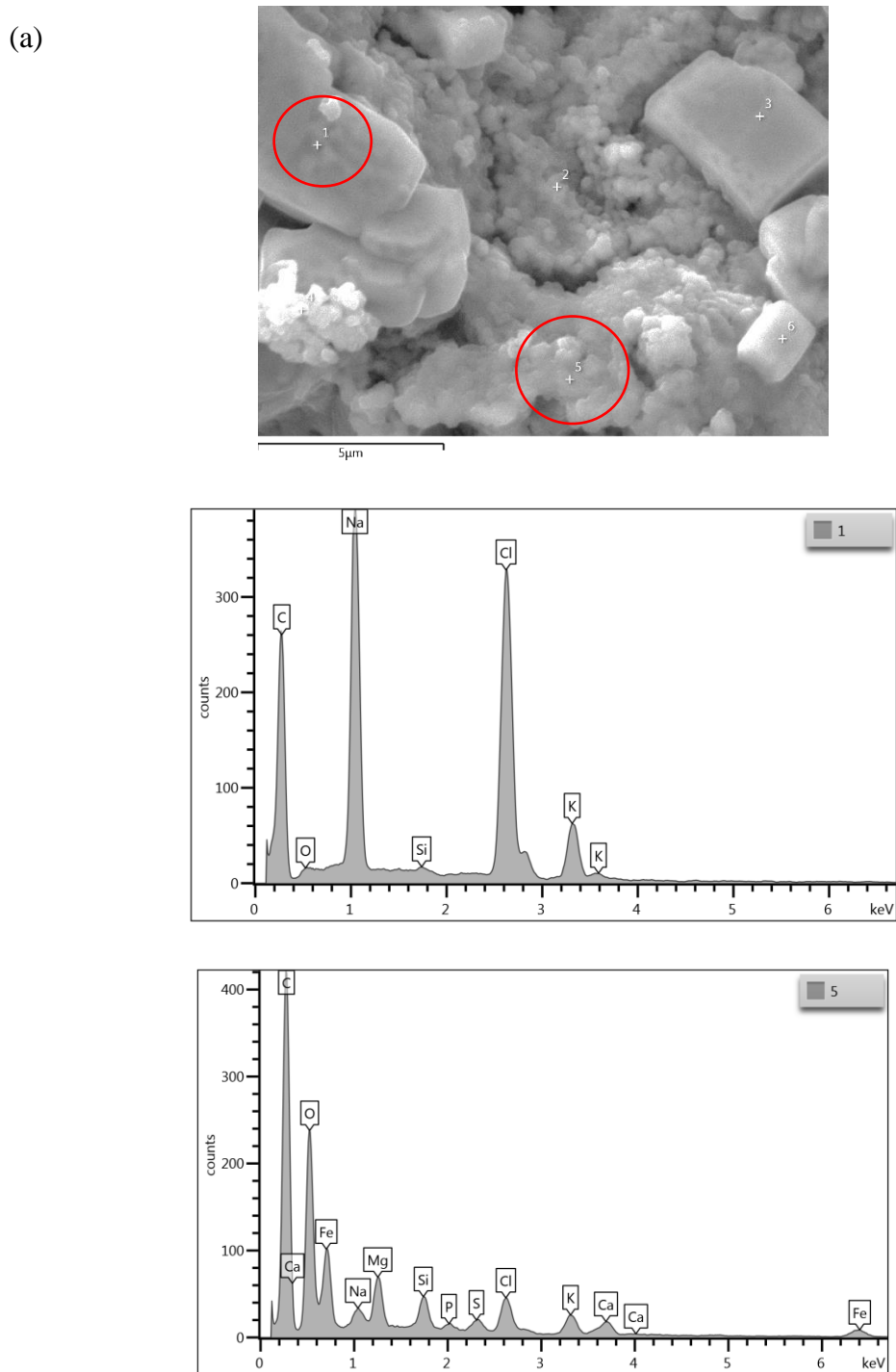
Fonte: Próprio autor.

5.9 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

Com o intuito de confirmar a composição química do $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, realizou-se a Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDX). O mapeamento químico foi realizado na superfície da amostra, onde o feixe de energia do equipamento foi focalizado em duas regiões distintas da amostra. Essas regiões estão destacadas por círculos vermelhos (+1) e (+5), conforme visto na Figura 23 (a), o que levou a geração dos espectros de EDX em 23 (b) e 23 (c), na região de kilo elétrons-volts (KeV) compreendida entre 0 a 6,5 KeV. Quando o feixe é focalizado no ponto +1 da imagem de MEV, o espectro, apresenta a presença dos elementos químicos Cl, Na, Si, K, C e O. Porém, ao focalizar o feixe de energia do equipamento no ponto +5, a energia em KeV provenientes dos elementos químicos O e Fe apresentam-se com maiores intensidades. Isso mostra que esta região da amostra possui os mais elevados teores de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$. Esse resultado pode confirmar a formação de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, assim como já observado pelo formato indicativo presente no MEV. O carbono está com pico de maior intensidade devido a sua secagem em porta amostra de carbono para a realização da leitura. A presença de Cl, é devido aos cloretos utilizados na síntese pois não foi feita uma lavagem da síntese, sua separação (parte líquida da parte sólida) foi realizada através de aplicação do ímã de neodímio. Mesmo após a aplicação do campo magnético externo, o material continuava com um pouco de solvente água, então foi lavado com um pouco de acetona

e seco em estufa a 40°C por 24 horas. E a presença dos outros elementos é proveniente do BCA.

Figura 23. Imagem de MEV (a) e espectros de EDX em dois pontos diferentes da amostra ponto +1 (b) e ponto +5 (c).



Fonte: Próprio autor.

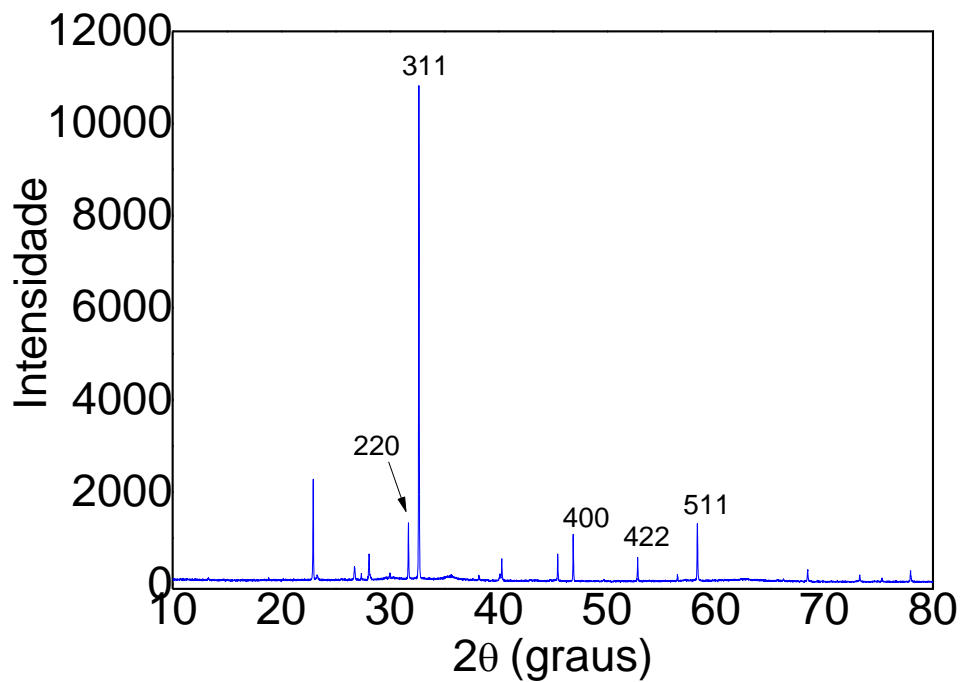
5.10 Difração de Raios X

A difratometria de raios X foi empregada principalmente para elucidar a formação do sistema *core-shell* $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ e também de confirmar a estrutura cristalográfica predominante neste sistema. Dessa forma, o difratograma da Figura 24 foi realizado com ângulos variando de 10 a 80 graus, onde estão indexados os principais picos que representam as fases cristalográficas da nanopartícula magnética, sendo encontradas reflexões em (220), (311), (400), (422) e (511) que são correspondentes à magnetita (DUTTA et al., 2018; PANTA, 2013). É possível também visualizar outros picos de menores intensidades, que podem ser associados à fase maghemita, uma vez que a maghemita também é um material magnético de coloração escura e de estruturas cristalográficas muito parecida com a magnetita (CORNELL e SCHWERMANN, 2003).

Outro fator que merece destaque é o perfil afilado dos picos e da ausência de halo na linha de base, o que demonstra que o material sintetizado $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ apresenta um elevado grau de cristalinidade. Além disso, também nota-se que as faces cristalográficas que interagem com a radiação proveniente dos raios X, são todas provenientes da interação com a magnetita em sua totalidade. Isso de fato elucidada a formação de uma estrutura do tipo *core-shell*.

Cabe destacar também que as reflexões anteriormente citadas (220), (311), (400), (422) e (511) aparecem levemente deslocadas em 2θ igual a 31° , 32° , 46° , 52° e 58° , respectivamente quando comparadas à literatura (GAO et al., 2011; NIKMAH et al., 2019; REZAEI et al., 2020; e TESSAROLLI et al., 2019). Esses leves deslocamentos podem ser atribuídos à presença da sílica no interior do sistema *core-shell* e à formação da heterojunção.

Figura 24. Difratograma de raios X referente ao $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$.



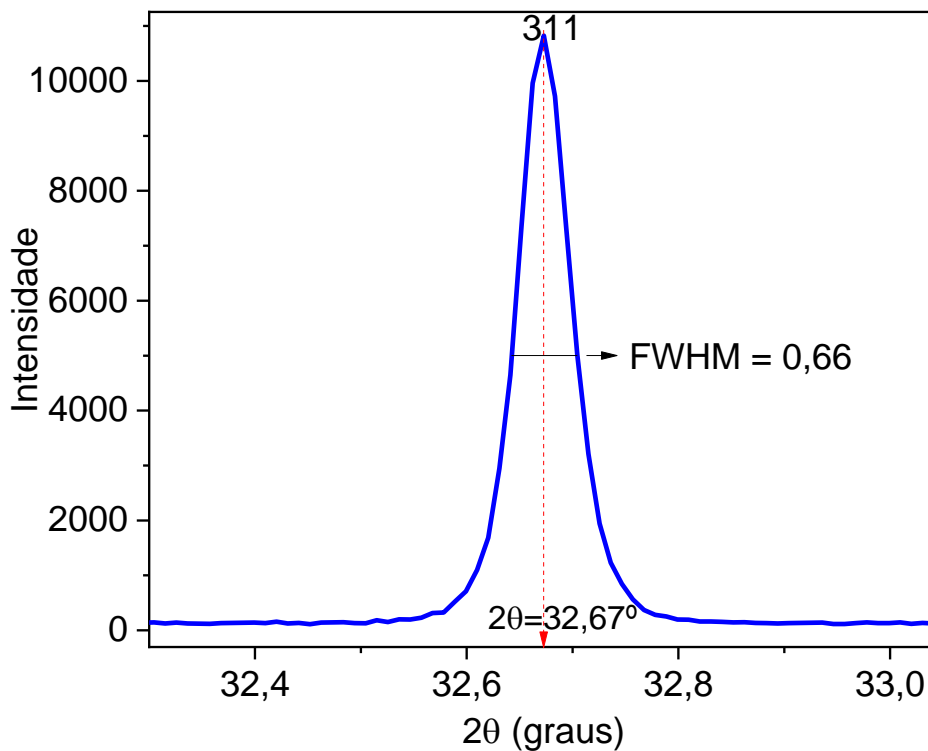
Fonte: Próprio autor.

A fim de obter o tamanho médio dos cristalitos formados pelo sistema $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$, utilizou-se a Equação de Scherrer (Equação 2):

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad \text{Equação 2}$$

Onde D é o tamanho do cristalito, K é a constante considerando as partículas esféricas com simetria cúbica, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura do pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg. Como o pico de reflexão 311, conforme visualizado na Figura 25, apresenta-se com maior intensidade no espectro ele foi usado para a aplicação da equação de Scherrer onde o valor de tamanho do cristalito obtido foi de 14 nm.

Figura 25. Destaque do pico de reflexão 311 usado para a obtenção do parâmetro β , conhecido como FWHM (do inglês *full width at half maximum*).

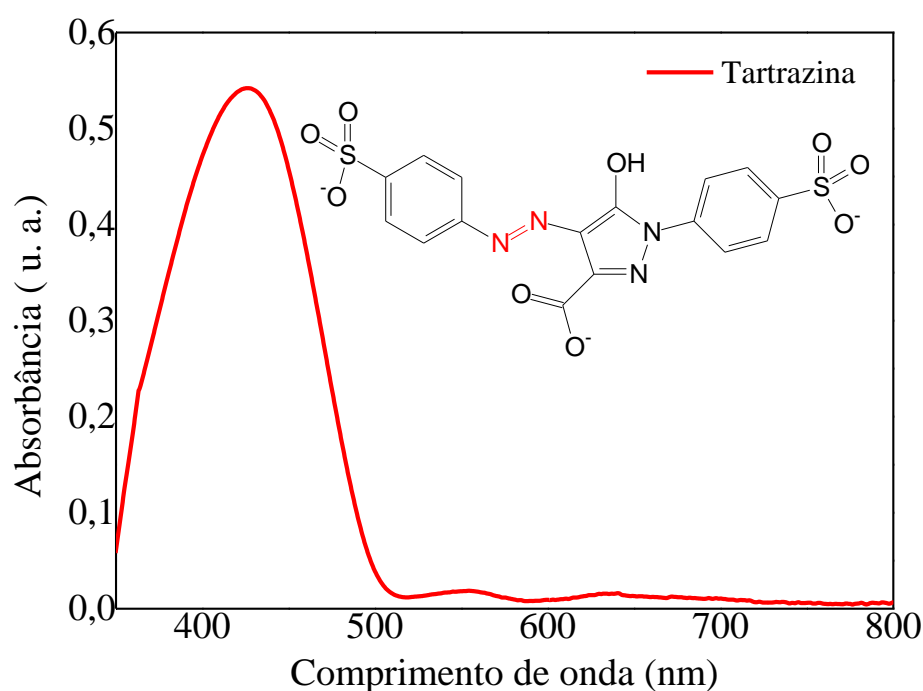


Fonte: Próprio autor.

5.11 Fotocatálise do corante amarelo de tartrazina

Para a realização dos testes de fotodegradação do corante amarelo de tartrazina, inicialmente realizou-se uma varredura espectroscópica na região do UV-Vis compreendida entre 200 a 800 nm, com o objetivo de escolher o comprimento de onda que apresenta a maior absorção do corante. Dessa forma, a Figura 26 apresenta o espectro de absorção UV-Vis do corante amarelo de tartrazina com uma banda de absorção máxima em 426 nm. Essa banda é atribuída à absorção de elétrons π existentes no grupo Azo ($-N=N-$), pertencente à estrutura química do corante, conforme destacado no interior da Figura 26. Esse valor de 426 nm foi utilizado para a realização dos testes de fotodegradação do corante com SiO_2 e $SiO_2@Fe_3O_4$.

Figura 26. Espectro de UV-Vis para o corante amarelo de tartrazina. No interior da figura apresenta a estrutura química do corante com destaque para o grupo Azo.

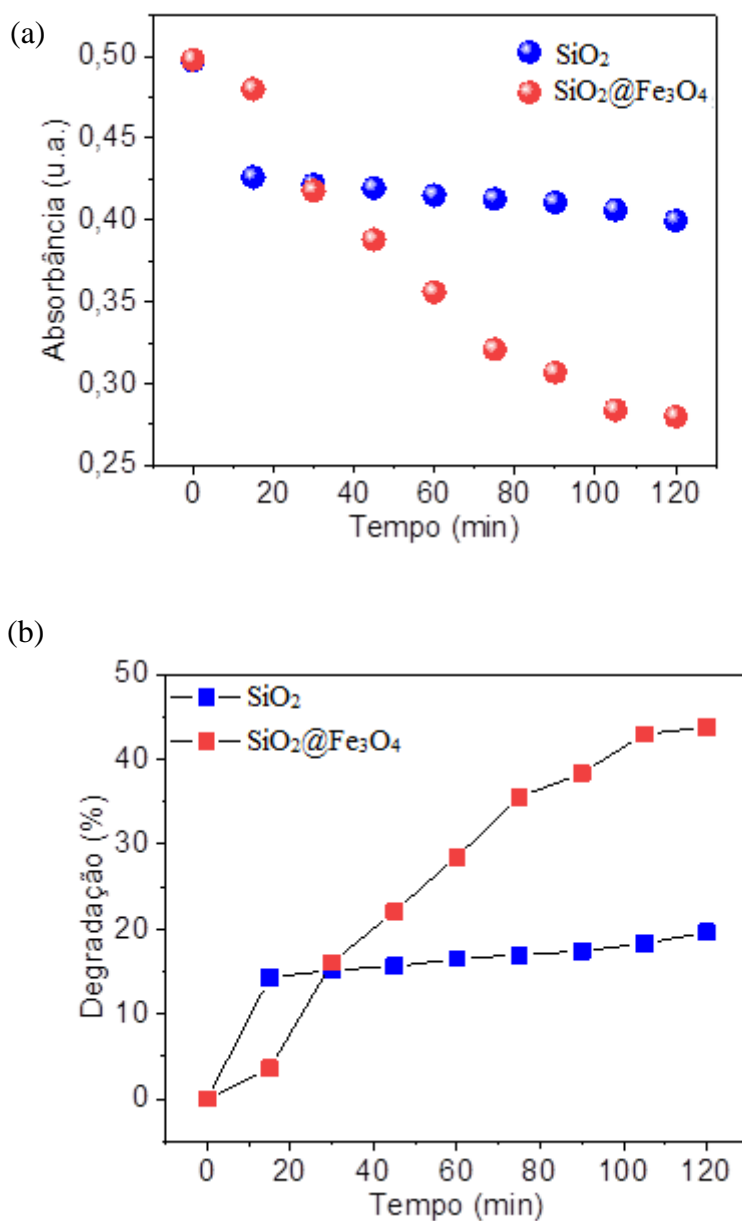


A aplicação dos sistemas SiO_2 e $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ como fotocatalisadores da reação de degradação do corante amarelo de tartrazina foi realizada durante um tempo máximo de 120 min de exposição da radiação de luz proveniente da lâmpada de mercúrio de 400W. Alíquotas de 3 mL foram retiradas de 15 em 15 minutos para o monitoramento da banda com absorção máxima em 426 nm da tartrazina. Neste sentido a Figura 27 (a) apresenta um gráfico da absorvância em 426 nm *versus* tempo de exposição da radiação da luz com o corante amarelo de tartrazina, tanto para o fotocatalisador SiO_2 (azul) quanto para o $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (vermelho). Para ambos os fotocatalisadores quando o tempo de exposição da luz é zero (reação não iniciada) a absorvância é de 0,5, em unidades de absorvância. Com o início da reação na presença da luz a absorvância é diminuída para 0,41 com 15 min de exposição, chegando a 0,39 quando o tempo é de 120 min. Por outro lado, ao aplicar o sistema $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ como fotocatalisador, a diminuição da absorvância parte de 0,47 quando o tempo de exposição é de 15 min, chegando a 0,27 quando o tempo é de 120 min. O SiO_2 apresenta maior degradação em 15 min se comparado ao outro sistema, isso pode ser devido à adsorção, pois a sílica por ser porosa se torna um ótimo material de adsorção. O $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ é muito disperso conforme observado na Figura 19, o que pode abranger uma maior área de degradação devido a uma maior superfície de

contato do fotocatalisador com a solução colorida, fazendo com que se torne um bom fotocatalisador, degradando mais o corante.

A eficiência na degradação do corante para SiO_2 é de 21%, enquanto que para o $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ é de 47%, conforme pode ser visualizado no gráfico da Figura 27 (b). Isso mostra que o sistema *core-shell* $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ tem mais do que o dobro de potencial de remoção do corante amarelo de tartrazina em meio aquoso.

Figura 27. Gráfico da Absorbância do corante em 426 nm versus o tempo de degradação com SiO_2 (azul) e $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (vermelho) (a). Gráfico do percentual de degradação em função do tempo (b).

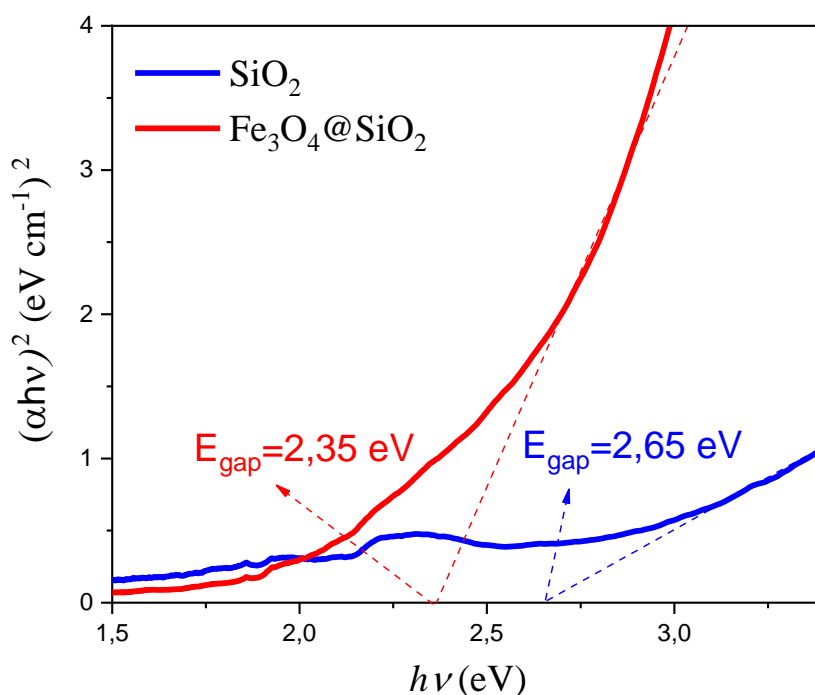


Fonte: Próprio autor.

O melhor desempenho do sistema $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ pode ser explicado devido ao aumento na cristalinidade do material formado, conforme visualizado no difratograma de raios X da Figura 24. Neste aspecto, provavelmente há uma mudança no valor da energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) quando se compara os sistemas SiO_2 e $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$. Para investigar isso aplicou-se o método de Tauc para obter o valor da energia de *band gap* (E_{gap}) óptico a partir dos espectros de UV-Vis da Figura 20 (DIANAT, 2018; TAUC et al., 1966).

Assim, a Figura 28 apresenta o gráfico de Tauc que correlaciona o $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia dada em elétrons-volts (eV) e que permite obter o valor da energia de *band gap* a partir da extrapolação da tangente até o eixo X. De acordo com Tauc a E_{gap} está associada com a absorbância e a energia do fóton. Com isso os valores obtidos para SiO_2 e $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ foram, respectivamente, 2,65 e 2,35 eV. O que é próximo ao valor encontrado na literatura, sendo observado um valor um pouco diferente o que pode ser devido a presença de sílica amorfa (MOHAMMADI-AGHDAM et al., 2017; NIKMAH et al. 2019; SILVA, 2014).

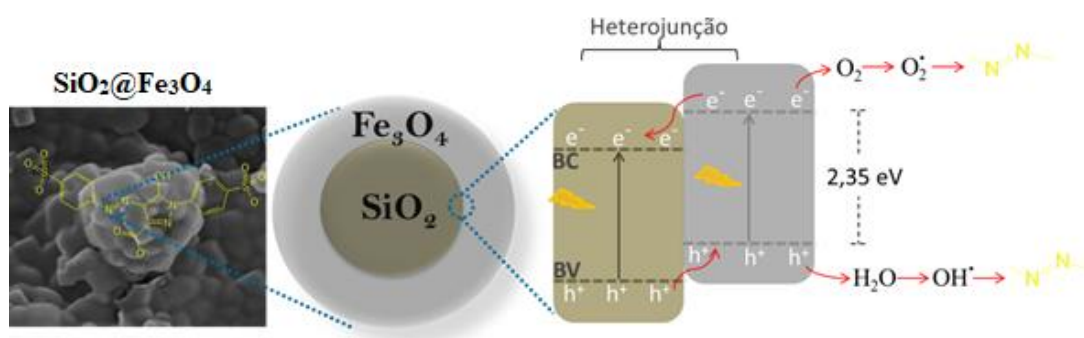
Figura 28. Gráfico de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ versus energia dada em elétrons-volts (eV) para SiO_2 (azul) e $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (vermelho) com seus respectivos valores de energia de *band gap*.



Fonte: Próprio autor.

A redução no valor da energia entre a BV e a BC indica que as transições eletrônicas ocorrem de maneira mais facilitada, o que gera uma maior quantidade de par elétron/buraco (e^-/h^+) no semiconductor. Por consequência, uma maior quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ são gerados e que atacam mais moléculas do corante amarelo de tartrazina especificamente no grupo Azo. Isso ocorre provavelmente devido a presença de uma heterojunção na estrutura de bandas do sistema $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (THEERTHAGIRI et al., 2018). A presença dessa heterojunção desfavorece o processo de recombinação entre elétron e buraco, de modo que o elétron pode migrar para a BC do outro material, ao invés de recombinar-se (SARKAR et al., 2016). Essa migração favorece a fotosensibilização e aumenta a eficiência fotocatalítica, conforme apresentado no esquema da Figura 29.

Figura 29. Representação esquemática do processo de fotodegradação do corante amarelo de tartrazina por ação facilitada da heterojunção $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$.



Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

O tratamento químico com NaOH e térmico na temperatura de 800°C realizado no BCA produziu a Sílica com sucesso. Isto pode ser confirmado através da espectroscopia na região do infravermelho, no qual comprovou-se que o tratamento com base promoveu a mineralização do BCA e a formação de sílica.

Morfologicamente confirmou-se que o tratamento realizado no BCA mudou drasticamente, levando à formação de cinzas com um perfil poroso (sílica amorfa) e quartzo. Por meio do difratograma de raios X foi possível afirmar que a sílica apresenta-se na forma de quartzo com estrutura hexagonal predominante. Além dos espectros de raios X por dispersão de energia também confirmarem a composição química da sílica.

Foi possível comprovar a formação de um sistema *core-shell* de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ através das caracterizações. Morfologicamente, obteve-se estruturas predominantemente esféricas com a presença de outras formas cúbicas com dimensões na escala do nanômetro. O valor médio de cristalito obtido por meio da equação de Scherrer foi de 14 nm.

Através do método de Tauc, foi possível obter os valores da energia de *band gap* para os dois sistemas usados como sendo 2,65 e 2,35 eV para SiO_2 e $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, respectivamente.

A presença de um sistema de heterojunção do $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ na estrutura de bandas de valência e de condução potencializam em mais do que o dobro a fotodegradação do corante com relação ao SiO_2 .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, E.; PACHECO, G.V.O. Degradação da cafeína via fotocatalise por diferentes fotocatalisadores. Ponta Grossa, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, 2018. Trabalho de Conclusão de Curso, p.58.

ADEBISI, J.A.; AGUNSOYE, J.O.; BELLO, S.A.; KOLAWOLE, F.O.; RAMAKOKOVHU, M.M.; DARAMOLA, M.O.; HASSAN, S.B. Extraction of silica from sugarcane bagasse, cassava periderm and maize stalk: proximate analysis and physico-chemical properties of wastes. *Waste Biomass Valor.* v.10, p.617-629, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0089-5>

ADEDIRAN, A.A.; ALANEME, K.K.; OLADELE, I.O. Synthesis of Si-Based refractory compounds from coconut shell by carbothermal method. *International Journal of Engineering Research in Africa.* v.41, p.20-25, 2019. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.41.20>

ANTONOPOULOU, M.; KOSMA, C.; ALBANIS, T.; KONSTANTINOU, I. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. *Science of the Total Environment.* v.765, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>

ANVISA. Informe técnico nº30 (Considerações sobre o corante amarelo tartrazina). 2007. <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/informe-tecnico-no-30-de-24-de-julho-de-2007_anvisa.pdf/view>. Acesso em: 23 julho 2020.

ANVISA. Informe técnico nº68 (Classificação dos corantes caramelos II, III e IV e dos demais corantes autorizados para uso em alimentos). 2015. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/alimentos/informes/copy_of_68de2015>. Acesso em: 25 maio 2021.

ANVISA. Resolução-RDC nº 340. 2002. <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-ebebidas/resolucao-rdc-no-340-de-13-de-dezembro-de-2002.pdf/view>>. Acesso em: 25 maio 2021.

ASKARULY, K.; AZAT, S.; SARTOVA, Z.; YELEUOV, M.; KERIMKULOVA, A.; BEKSEITOVA, K. Obtaining and characterization of amorphous silica from rice husk. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. v.55, n.1, p. 88-97, 2020.

AZAT, S.; KOROBENYK, A.V; MOUSTAKAS, K.; INGLEZAKIS, V.J. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *Journal of Cleaner Production*. v.217, p.352-359, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.142>

BACCARO, A.L.B.; GUTZ, I.G.R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova*. v.41, n.3, p.326-339, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>

BARROS, W.R.P., FRANCO, P.C., STETER, J.R., ROCHA, R.S., LANZA, M.R.V. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.722-723, n.1, p.46-53, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.03.027>

BRAGA, R. da S.; POLETTO, M. Preparation and characterization of hemicellulose films from sugarcane bagasse. *Materials*. v.13, n.4, p.941-951, 2020.

CÂMARA, A.M. Corantes Azo: características gerais, aplicações e toxicidade. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 2017. Trabalho de Conclusão de Curso, p.60.

CHEN, J.; PANG, S.; HE, L.; NUGEN, S.R. Highly sensitive and selective detection of nitrite ions using Fe₃O₄@SiO₂/Au magnetic nanoparticles by surface-enhanced Raman Spectroscopy. *Biosensors and Bioelectronic*. v.85, p.723-733, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.05.068>

CONAB. A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil: Análise do Desempenho da Safra 2009-2010. Companhia Nacional de abastecimento, p. 160, mar. 2011.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. v.7. n.4. Brasília, 2021. ISSN: 2318-7921.

CORDEIRO, G.C.; KURTIS, K.E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. *Cement and Concrete Research*. v. 97, p. 41-49, mar. 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.008>.

CORDEIRO, G.C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. *Construction Building Materials*. v.23, p.3301–3303, jul. 2009. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.013

CORNELL, M. R.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2ed. New York. Wiley, 2003.

CRUZ, R. da; AQUINO, T.F. de; ESTEVAM, S.T.; SILVA, T.D. da. Otimização do processo de lixiviação alcalina de cinzas de casca de arroz para obtenção de silicato de sódio. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*. v.9, p.846-858, mai. 2020. DOI: 10.19177/rgsa.v9e0I2020846-858

CUBAS, P. de J. Semicondutores CuCrO_2 e CuCr_2O_4 e seus compósitos formados com argila bentonita como fotocatalisadores na degradação do azocorante tartrazina. Ponta Grossa, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – UEPG, 2020. Dissertação de Mestrado, p.118.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostra. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 1ed.

DIANAT, S. Visible light induced photocatalytic degradation of direct red 23 and direct brown 166 by $\text{InVO}_4\text{-TiO}_2$ nanocomposite. *Iranian Journal of Catalysis*. v.8, n.2, p.121-132, 2018.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 51, p. 6862-6868, abr. 2012. dx.doi.org/10.1021/ie2030757.

DUTTA, B.; SHETAKE, N.; GAWALI, S. L.; BARICK, B. K.; BARICK, K. C.; BABU, P. D.; PANDEY, B. N.; PRIYADARSINI, K. I.; HASSAN, P. A. PEG mediated shape-selective synthesis of cubic Fe_3O_4 nanoparticles for cancer therapeutics. *Journal of Alloys and Compounds*. v.737, p.347-355, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.028

EISBERG, R.; RESNICK, R. Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles. 2ª ed. Canada. John Wiley & Sons. 1985. p.467-471.

FALK, G.; SHINHE, G.P.; TEIXEIRA, L.B.; MORAES, E.G.; OLIVEIRA, A.P.N. de. Synthesis of sílica nanoparticles from sugarcane bagasse ash and nano-silicon via magnesiothermic reactions. *Ceramics International*. v.45, n.17, p.21618-21624, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.157>

FARIRAI, F.; MUPA, M.; DARAMOLA, M.O. An improved method for the production of high purity silica from sugarcane bagasse ash obtained from a bioethanol plant boiler. *Particulate Science and Technology*. v.39, n.2, p.1-8, 2020. <https://doi.org/10.1080/02726351.2020.1734700>

FIM, L.G. Estudo do crescimento celular em culturas embriogênicas e não-embriogênicas de cana-de-açúcar. São Paulo, Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação Interunidades em Biotecnologia USP/ Instituto Butantã/ IPT – USP, 2012. Dissertação de Mestrado, p.72.

FREDERICCI, C.; LENZ E SILVA, G.F.B.; INDELICATO, R.L.; FERREIRA NETO, J.B.; RIBEIRO, T.R.; LANDGRAF, F.J.G. Caracterização de cinzas de bagaço de cana como matéria prima para a produção de cerâmica. *Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials*, Curitiba – PR, 2012, p. 136-147.

FURTADO, R.X. de S. Estudo de degradabilidade do ácido perfluoro-octanossulfônico por fotocatalise e tratamento biológico anaeróbico: otimização, cinética, produtos de degradação e ecotoxicologia. São Carlos, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos – IQSC/ USP, 2020. Tese de Doutorado, p.134.

GAO, M.; LI, W.; DONG, J.; ZHANG, Z.; YANG, B. Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ core-shell composite nanoparticles. *World Journal of Condensed Matter Physics*. v.1, n.2, p.49-54, 2011. doi:10.4236/wjcmp.2011.12008

GOMES, M.G. Produção de biogás a partir de bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento com ácido cítrico diluído. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis – UFU, 2019. Tese de Doutorado, p.215.

GONÇALVES, J.L. dos S. Fabricação de vidros utilizando sílica proveniente da cinza da casca de arroz. Alegrete, Universidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia – Unipampa, 2019. Dissertação de Mestrado, p.68.

GULYAS, H. Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes. Workshop ‘Pollution prevention technologies for developing countries’. 1992.

HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, D.; LEYVA-VERDUZCO, A.A.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F.; ACOSTA-ELÍAS, M.; WONG-CORRAL, F.J. Obtaining and characterization of silicon (Si) from wheat husk ash for its possible application in solar cells. *Journal of Cleaner Production*. v.271, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122698>

HAMAD, B.A.; XU, M.; LIU, W. Performance of environmentally friendly silica nanoparticles- enhanced drilling mud from sugarcane bagasse. *Particulate Science and Technology*. p.1-12, 2019. DOI: 10.1080/02726351.2019.1675835

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. *Princípios de análise Instrumental*. 6^a ed. Bookman, São Paulo, 2009.

IKPONMWOSA, E.E.; EHIKHUENMEN, S.O.; IRENE, K.K. Comparative study and empirical modelling of pulverized coconut shell, periwinkle shell and palm kernel shell as a pozzolans in concrete. *Acta Politecnica*. v.59, n.6, p.560-572, 2019.

DOI:10.14311/AP.2019.59.0560

IMOISILI, P.E.; UKOBA, K.O.; JEN, T.C. Synthesis and characterization of amorphous mesoporous silica from palm kernel shell ash. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.09.006>

IMOISILI, P.E.; UKOBA, K.O.; JEN, T.C. Green technology extraction and characterization of silica nanoparticles from palm kernel shell ash via sol–gel. *Journal of Materials Research and Technology*. v.9, n.1, p.307-313, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.059>

KAMARI, S.; SHAHBAZI, A. Biocompatible Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanocomposite as a green nanofiller embedded in PES-nanofiltration membrane matrix for salts, heavy metal ion and dye removal: Long-term operation and reusability tests. *Chemosphere*. v.243, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125282>

KHAN, M.I.; SAYYED, M.A.A.; ALI, M.M.A. Examination of cement concrete containing micro silica and sugarcane bagasse ash subjected to sulphate and chloride attack. *Materials Today: Proceedings*. v.39, n.1, p.558-562, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.468>

LAZARINI, R.G. Pré-tratamento de fibras de bagaço de cana-de-açúcar e seu uso em altos teores em compósitos com polipropileno via mistura termocinética. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, 2020. Dissertação de Mestrado, p.114.

LENÇO, P.C. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2010. Tese de doutorado, p.161.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. Química Nova. v. 38, n. 1, p. 106-117, out. 2014.
<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>.

LPCM/UNICAMP. Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais. Campinas, 2020. <<https://portal.ifi.unicamp.br/dfa/lpcm>>. Acesso em: 23 junho 2020.

MARINHO, C.C. do P. Estudo das etapas de pré-tratamento e hidrólise enzimática de palha de cana-de-açúcar visando a produção de etanol de segunda geração. João Pessoa, Universidade Federal da Paraíba, Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional – UFPB, 2019. Trabalho de Conclusão de Curso, p.70.

MARQUES. S.K.J. Produção de tijolos resíduo-cimento usando cascalho de perfuração e cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação do Centro de Ciências Exatas e da Terra – UFRN, 2015. Tese de Doutorado, p.139.

MARTÍNEZ SUÁREZ, J.F. Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos, azul de metileno, y compuestos afines en solución de solventes no-acuosos. La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 2018. Tese de Doutorado, p.325.

MARTÍNEZ, T.G. Nanomateriales reactivos (nanocatalizadores). Boletín del Grupo Español del Carbón. v.56, p.28-33, 2020. ISSN 2172-6094

MELLO, D. Bagaço de cana pode substituir petróleo na fabricação de plásticos. Curitiba, 2020. <<https://www.novacana.com/n/industria/tecnologia/bagaco-cana-pode-substituir-petroleo-fabricacao-plasticos-20200131>>. Acesso em: 22 julho 2020.

MOGHADDAM-MANESH, M.; GHAZANFARI, D.; SHEIKHHOSSEINI, E.; AKHGAR, M. Synthesis of bioactive magnetic nanoparticles spiro[indoline-3,4'-[1,3]dithiine]@Ni(NO₃)₂ supported on Fe₃O₄@SiO₂@CPS as reusable nanocatalyst for the synthesis of functionalized 3,4-dihydro-2H-pyran. *Applied Organometallic Chemistry*. v.34, n.4, 2020. <https://doi.org/10.1002/aoc.5543>

MOHAMMADI-AGHDAM, S.; SARKHOSH, B.; TAJODDIN, N.N. Recyclable Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂/Cu nanocomposites: synthesis, characterization and investigation of the photocatalytic and magnetic property. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. v.28, n.13, 2017. DOI 10.1007/s10854-017-6688-x

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of Crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*. v.44, p.1272-1276, 2011. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

MOREIRA, M.P. Estudo de viabilidade da síntese de nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ em um sistema de fluxo contínuo. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química – IQ/UFRJ, 2020. Trabalho de Conclusão de Curso, p.67.

MORTAZAVI-DERAZKOLA, S.; SALAVATI-NIASARI, M.; AMIRI, O.; ABBASI, A. Fabrication and characterization of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Ho nanostructures as a novel and highly efficient photocatalyst for degradation of organic pollution. *Journal of Energy Chemistry*. v.26, p.17-23, 2016. doi: 10.1016/j.jechem.2016.10.015

MUSIĆ, S.; FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ, N.; SEKOVANIĆ, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.28, n.1, p.89-94, 2011. ISSN 0104-6632

MURARO, P.C.L.; SILVA, W.L.; MORTARI, S.R. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de nanocatalisadores Fe₂O₃: efeito da dopagem com nanopartículas de TiO₂. *Anais do 10º Salão Internacional de ensino, pesquisa e extensão – SIEPE, Santana do Livramento – RS, 2018.*

MUTALIB, A.A.A; IBRAHIM, M.L.; MATMIN, J.; KASSIM, M.F.; MASTULI, M.S.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; SHOHAIMI, N.A.M.; ISLAM, A.; TAN, Y.H.; KAUS, N.H.M. SiO₂-Rich sugar cane bagasse ash catalyst for transesterification of palm oil. *BioEnergy Research*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10119-6>

NATARAJAN, S.; SUBRAMANIYAM, S.T.; KUMARAVEL, V. Fabrication of hydrophobic coatings using sugarcane bagasse waste ash as silica source. *Applied Sciences*. v.9, n.190, p.1-9, 2019. <https://doi.org/10.3390/app9010190>

NIKMAH, A.; TAUFIQ, A.; HIDAYAT, A. Synthesis and characterization of Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. v.276, 2019. doi:10.1088/1755-1315/276/1/012046

NOVACANA. Cana-de-açúcar – Tudo sobre esta versátil planta. Curitiba, 2013. <<https://www.novacana.com/cana-de-acucar>> Acesso em: 10 fevereiro 2020.

OKORONKWO, E.A.; IMOISILI, P.E.; OLUBAYODE, S.A.; OLUSUNLE, S.O.O. Development of silica nanoparticle from corn cob ash. *Advances in Nanoparticles*. v.5, p.135-139, 2016. doi: 10.4236/anp.2016.52015

OLIVEIRA, D. L. A. Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e aplicação no solo. Jaboticabal, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, 2015. Tese de Doutorado, p.137.

OLIVEIRA, J.F. Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar. São Paulo, Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP, 2014. Dissertação de Mestrado, p.154.

OSMAN, N.S.; SAPAWE, N. Waste material as an alternative source of silica precursor in silica nanoparticle synthesis – a review. *Material Today: proceedings*. v.19, parte 4, p.1267-1272, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.132>

PANTA, P. C. Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, 2013. Tese de Doutorado, p.115.

PAULA, M. O. Potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola – UFV, 2006. Dissertação de Mestrado, p.77.

PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J.R. Introduction to spectroscopy. 4ed. Washington. Thomson Learning, 2010.

PIEŁA, A.; ŻYMAŃCZYK-DUDA, E.; BRZEZIŃSKA-RODAK, M. DUDA, M.; GRZESIAK, J.; SAEID, A.; MIRONIUK, M.; KLIMEK-OCHA, M. Biogenic synthesis of sílica nanoparticles from corn cobs husks. Dependence of the productivity on the method of raw material processing. Bioorganic Chemistry. v.99, 2020.
doi:10.1016/j.bioorg.2020.103773

PINAZO BELTRÁN, K.F.P. Determinación de la eficacia de biomassa de *Cladophora sp.* en la biosorción de azul de metileno. Arequipa, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, 2015. Trabalho de Conclusão de Curso, p.91.

PRAMANA, Y.B.; PAHLEVI, M.A.; ASHARI, Z.; EFFENDI, M.F.; RAMADHAN, F.G. Production of sodium silicate from rice husk ash with regulatory sets magnesium. *Journal of Applied Industrial Engineering- University of PGRI Adi Buana TiBuana*, v.3, n.1, 2020. p-ISSN 2622-2027, e-ISSN 2622-2035

RAHIMI, R.; MALEKI, A.; MALEKI, S.; MORSALI, A.; RAHIMI, M. J. Synthesis and characterization of magnetic dichromate hybrid nanomaterials with triphenylphosphine surface modified iron oxide nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PPh}_3@ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). *Solid State Sciences*. v.28, p.9-13, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.11.013>

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M. Impactos ambientais dos corantes azo e tratamentos de remoção: uma revisão. *Revista Uningá Review*. v. 28, n. 2, p. 61-66, 2016.

REZAEI, F.; AMROLLAHI, M. A.; KHALIFEH, R. Brønsted Acidic Dicationic Ionic Liquid Immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ Nanoparticles as an Efficient and Magnetically Separable Catalyst for the Synthesis of Bispyrazoles. *Chemistry Select*. v.5, n.5, p.1760-1766, 2020. DOI: 10.1002/slct.201904831

RICCOMINI, C.; SANT'ANNA, L.G.; COIMBRA, A.M. Sílica microcristalina (trípoli) em rochas sedimentares permianas do flanco leste da bacia do Paraná, estado de São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. v.27, n.4, p.395-402, 1997.

RUAS, B.O. Análise microestrutural do óxido de zinco e do óxido de zinco dopado. Niterói, Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química – UFF, 2018. Trabalho de Conclusão de Curso, p.63.

SANTANA, R.M.R.; CHARAMBA, L.C.V., do NASCIMENTO, G.E.; OLIVEIRA, J.G.C.; SALES, D.C.S.; DUARTE, M.M.M.B.; NAPOLEÃO, D.C. Degradation of textile dyes employing advanced oxidative processes: kinetic, equilibrium modeling,

and toxicity study of seeds and bacteria. *Water Air Soil Pollut*, v.230, n.136, 2019.
<https://doi.org/10.1007/s11270-019-4178-x>

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; MANFREDI, M.; QUEIROZ, M. E. L. R.; CALDAS, C.S.; SOARES, F.E.F. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 56- 62, 2014.

SARKAR, A. K.; SAHA, A.; TARAFDAR, A.; PANDA, A. B.; PAL, S. Efficient removal of toxic dyes via simultaneous adsorption and solar light driven photodegradation using recyclable functionalized amylopectin-TiO₂-Au nanocomposite. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. v.4, n.3, p.1679-1688, 2016.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01614>

SETIAWAN, W.K.; CHIANG, K.Y. Crop residues as potential sustainable precursors for developing silica materials: a review. *Waste and Biomass Valorization*. 2020.
<https://doi.org/10.1007/s12649-020-01126-x>

SHARMA, V.K.; SHARMA, V. Soil stabilization by using wheat husk ash and iron slag. *International Journal of Advance and Innovative Research*. v.6, n.2, p.152-160, 2019. ISSN 2394-7780

SILVA, J. J. B. Análise da variação diurna de carboidratos e metabólitos de cana-energia e cana-de-açúcar. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Biologia, 2021. Dissertação de Mestrado, p.118.

SILVA, L.M. Eletroquímica do estado sólido: fundamentos sobre materiais semicondutores. Apostila. Campinas, UNICAMP – Laboratório de Química Ambiental (LQA), 2005.

SILVA, L.N. Casca de arroz como fonte de sílica para produção de concretos refratários autoescoantes. Lavras, Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais – UFLA, 2020. Dissertação de Mestrado, p.65.

SILVA, R.S.da. Estimativa de produção de cana-de-açúcar com base em dados remotos de baixa resolução espacial e índices climáticos. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP, 2016. Dissertação de Mestrado, p.100.

SILVA, R. S. O. Estudo do efeito de diferentes cátodos na oxidação de um corante Azo. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química – UFRN, 2018. Trabalho de Conclusão de Curso, p. 32.

SILVA, T. G. Introdução as espectroscopias – luminescência e absorção óptica. Minicurso de Verão – Departamento de Física. Universidade Federal do Paraná, 2014.

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, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5 ed. Rio de Janeiro, p. 85 - 87, 1994.

SINGH, J.; BODDULA, R.; JIRIMALI, H.D. Utilization of secondary agricultural products for the preparation of value added silica materials and their important applications: a review. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2020.
<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05353-5>

SINGH, P.; YADAV, P.; MISHRA, A.; AWASTHI, S. K. Green and mechanochemical one-pot multicomponent synthesis of bioactive 2-amino-4H-benzo[b]pyrans via highly efficient amine-functionalized SiO₂@Fe₃O₄ nanoparticles. ACS Omega. v.5, n.8, p.4223-4232, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b04117

SIQUEIRA, T.C.A.; SILVA, I.Z. da; RUBIO, A.J.; BERGAMASCO, R.; GASPAROTTO, F.; PACCOLA, E.A. de S.; YAMAGUCHI, N.U. Sugarcane bagasse as an efficient biosorbent of methylene blue removal: kinetics, isotherms and

thermodynamics. *International Journal of Environmental Research Public Health*. v.17, n.2, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph17020526>

SOARES, L.A.; ALEXANDRINO, A.C.; SOUZA, C.P.; DUARTE, M.M.L.
Caracterização do bagaço da cana-de-açúcar visando a produção de carvão ativado. *Anais do 54º Congresso Brasileiro de Química – CBQ, Natal – RN, 2014*, p.6241.

SOARES, L. C. S. R. Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar para utilização em processos fermentativos. Lorena, Mestrado em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada – EEL USP, 2012. Dissertação de Mestrado, p.112.

SOUSA, F. das C.D.A.de; MOREIRA, L.R.S.; OLIVEIRA, J.M. de S.; BRITO, M.M. de; BARROS, N.V. dos A.; SANTOS, G.M. dos; ABREU, B.B. de; SOUSA, P.V. de L. Verificação de corantes por meio da rotulagem de alimentos destinados ao público infantil. *Research, Society and Development*. v.9, n.7, p. 1-13, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i7.4146>

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Basic Solid State Physics*. v.15, p.627-637, 1966. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos*. Caderno Temático, v.3. Campinas, UNICAMP, 2004.

TEJADA-TOVAR, C.; BONILLA-MANCILLA, H.; PINO-MOREYRA, J del.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; ORTEGA-TORO, R. Effect of the adsorbent dose in Pb(II) removal by using sugar cane bagasse: Kinetics and isotherms. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. v.19, n.3, p.1413-1423, 2020.

TELLES, M.R.; SARAN, L.M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S.H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. *Ciência e Tecnologia: FATEC-JB*. v.2, n.1, 2011. ISSN: 2178-9436

TERZIOĞLU, P.; YÜCEL, S.; KUŞ, Ç. Review on a novel biosilica source for production of advanced silica-based materials: Wheat husk. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. v.14, n.1, p.1-14, 2018. <https://doi.org/10.1002/apj.2262>

TESSAROLLI, B. O.; SILVA, P. V.; GALLARDO, E. C.; MAGDALENA, A. G. Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂. *Revista Matéria*. v.24, n.4, 2019. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190004.0831>

THEERTHAGIRI, J.; CHANDRASEKARAN, S.; SALLA, S.; ELAKKIYA, V.; SENTHIL, R. A.; NITHYADHARSENI, P.; MAIYALAGAN, T.; MICHEAL, K.; MARIAM, A.; ARASU, M. V.; AL-DHABI, N. A.; KIM, H.-S. Recent developments of metal oxide based heterostructures for photocatalytic applications towards environmental remediation. *Journal of Solid State Chemistry*. v.267, p.35-52, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.006>

TZOUNIS, L.; LOGOTHETIDIS, S. Fe₃O₄@SiO₂ core shell particles as platforms for the decoration of Ag nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*. v.4, p.7076-7082, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.041>

UENO, D.Y.; MORAES FILHO, A.A. de; SILVA, J.R.R. da; GONÇALVES, J.E. Análise do potencial da cinza da cana-de-açúcar em substituição ao cimento Portland para produção de placas cimentícias. *Anais do XI Encontro Internacional de Produção Científica – EPCC, Maringá – PR, 2019*.

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

ZHANG, Z.; HE, Y.; XU, Z.; SHI, H.; DI, H.; PAN, Y.; XU, W. Fabrication of Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposites to enhance anticorrosion performance of epoxy coatings. *Polymers for Advanced Technologies*. v.27, n.6, p.740-747, 2015. <https://doi.org/10.1002/pat.3707>