



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FERNANDA RODRIGUES TORRES DA COSTA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO CARBONÁCEO DE  
MAGNETITA PARA APLICAÇÃO COMO FOTOCALISADOR**

SÃO LUÍS

2018

**FERNANDA RODRIGUES TORRES DA COSTA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO CARBONÁCEO DE  
MAGNETITA PARA APLICAÇÃO COMO FOTOCALISADOR**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Pereira Maciel

SÃO LUÍS

2018

RODRIGUES TORRES DA COSTA, FERNANDA.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO CARBONÁCEO DE  
MAGNETITA PARA APLICAÇÃO COMO FOTOCALISADOR / FERNANDA  
RODRIGUES TORRES DA COSTA. - 2018.

51 p.

Orientador(a): ADEILTON PEREIRA MACIEL.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em  
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUÍS,  
2018.

1. BIOMASSA. 2. FOTOCÁLISE. 3. RODAMINA B. I.  
PEREIRA MACIEL, ADEILTON. II. Título.

**Título:** “Síntese e Caracterização de compósito carbonáceo de magnetita para aplicação como fotocatalisador”.

Fernanda Rodrigues Torres da Costa

APROVADA: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador)  
Universidade Federal do Maranhão

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Kiany Sirley Brandão Cavalcante  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão

---

Prof. Dr. Flávio Santos Damos  
Universidade Federal do Maranhão

*Aos meus pais e irmã, e a minha  
nova família, que me proporcionou  
tempo e acomodação para término  
desde trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente, por ter me levantado e dado ânimo frente às circunstâncias encontrada ao longo da trajetória. Por seu amor que se renova cada dia na minha vida, pelo seu cuidado e proteção.

Ao professor Dr. Adeilton, meu orientador por ter sido um verdadeiro educador. Por se mostrar sempre disposto a ajudar, pela paciência, compreensão, por compartilhar conhecimentos fundamentais para minha formação profissional, minha gratidão a você.

A Universidade Federal do Maranhão pelas oportunidades de estudos, e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela nova formação acadêmica. Aos laboratórios que ajudaram ao longo da pesquisa: Central Analítica de Materiais pelas análises de infravermelho, Central de Energia e Ambiente pelas análises térmicas, Laboratório de Odontologia da UFMA pelas análises morfológicas e a EMBRAPA (São Carlos – SP) pelas análises de energia dispersiva de raios x e microscopia eletrônica de varredura.

As professoras que compõem o grupo de pesquisa, em especial a prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cáritas Mendonça, que diariamente me orientou, ensinou, e me ajudou a vencer as pequenas batalhas que foram aparecendo ao decorrer desses anos, a prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gilza Prazeres, pela atenção e compreensão sempre que necessário.

Ao laboratório de pesquisa Núcleo de Catálise, Combustíveis e Ambiental e aos seus membros, em especial ao Thonny pela dedicação e empenho para que este trabalho pudesse ser realizado. A Thamara pelo ombro amigo, por me ouvir quando o desespero chegava, obrigada a vocês dois, vocês foram essenciais para o término desse trabalho. E aos meus amigos que levarei para sempre na memória: Danielle, Neurene, Brenda, Lucialice, Andrielly, Genesis, Vanessa, Sergiane, Leonel, Ângela, Sandrinho, Vinicius, Aline.

A meu namorado Brandão Junior e sua família que sem eles nada disso seria possível, vocês são responsáveis pelo término desse trabalho. Aos meus pais e irmã por todo apoio e carinho. E a toda minha família e a todos que caminharam junto comigo para mais uma conquista em minha vida.

Aos meus amigos da que estão sempre presentes na minha vida: Alicya, Jhonatan, Jéssica, Bia, Maressa, Renatinha, Tatá, Bruninha, Aninha, Taty, sem vocês es

caminhada teria sido impossível. E a todos que de forma direta e indiretamente contribuíram para mais uma etapa da minha vida, meu muito obrigada.

A FAPEMA e ao CNPq pelo auxílio aos projetos de pesquisa para desenvolvimento da ciência, em destaque a CNPq pelo auxílio de bolsa nº. processo 147555/2016-7.

*“O cientista não é  
homem que fornece as  
verdadeiras respostas; é quem  
faz as verdadeiras perguntas”*

*(Claude Lévi-Strauss)*



## RESUMO

No presente trabalho foi preparado um compósito carbonáceo de magnetita obtido da biomassa de coco ariri, pelo método de impregnação úmida com o cloreto de ferro III, para a degradação do corante rodamina B. O compósito foi caracterizado pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por dispersão de energia de Raios X (EDX), Espectroscopia Raman e Análise termogravimétrica da biomassa. O composto obtido apresentou características magnéticas, onde tal propriedade facilita a remoção do material numa mistura reacional. Com a técnica de DRX, pode-se observar a presença de fases referentes a um material carbonáceo com fase de magnetita. Os espectros de infravermelho confirmaram a presença das vibrações das principais ligações presentes na biomassa in natura e no compósito obtido. As micrografias ilustraram um material heterogêneo. A técnica de EDX mostra que o compósito é composto principalmente por carbono, ferro e oxigênio. A espectroscopia RAMAN demonstra que o compósito obtido tem características de composto carbonáceo. Na análise térmica da biomassa, observou-se as principais perdas de massa, referentes a decomposição do material lignino-celulósico, e também a influência do cloreto de ferro. Depois de caracterizado esse composto carbonáceo foi aplicado na degradação da rodamina B, onde a atividade fotocatalítica foi avaliada por irradiação luminosa em solução de rodamina. A fotodegradação do corante orgânico chegou a 80% em tempo máximo de 140 min irradiação luminosa.

**Palavras-chave:** biomassa, rodamina B, fotocatalise

## ABSTRACT

In the present work a carbonaceous composite of magnetite obtained from the coconut ariri biomass was prepared by the wet impregnation method with iron chloride III for the degradation of the rhodamine B. The composite was characterized by X-Ray Diffraction), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX), Raman Spectroscopy and Thermogravimetric analysis of biomass. The obtained compound presented magnetic characteristics, where such property facilitates the removal of the material in a reaction mixture. With the XRD technique, one can observe the presence of phases referring to a carbonaceous material with phase of magnetite. The infrared spectra confirmed the presence of the vibrations of the main bonds present in the in natura biomass and the obtained composite. The micrographs illustrated a heterogeneous material. The EDX technique shows that the composite is composed primarily of carbon, iron, and oxygen. The RAMAN spectroscopy demonstrates that the composite obtained has characteristics of carbonaceous compound. In the thermal analysis of the biomass, it was observed the main losses of mass, referring to the decomposition of the lignino-cellulosic material, as well as the influence of iron chloride. After characterizing this carbonaceous compound was applied in the degradation of rhodamine B, where the photocatalytic activity was evaluated by light irradiation in rhodamine solution. The photodegradation of the organic dye reached 80% in maximum time of 140 min light irradiation.

**Keywords:** biomass, rhodamine B, photocatalysis

## **LISTA DE ABREVIÇÕES**

DRX – Difração de Raios X

CPFeO – composto de ferro obtido

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

POA – Processos Oxidativos Avançados

RhB – Rodamina B

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

US – Ultrassom

UV – Ultravioleta

TG – Análise termogravimétrica

DTG – Termogravimetria derivada

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura cristalina da magnetita .....	21
<b>Figura 2</b> - Palmeira do coco ariri.....	22
<b>Figura 3</b> - Reator construído para o processo de queima sob atmosfera de nitrogênio.....	25
<b>Figura 4</b> - Partes do Fracionamento .....	29
<b>Figura 5</b> - Curvas de TG da biomassa in natura e da amostra CPFeO .....	31
<b>Figura 6</b> - Curvas de DTG da biomassa in natura e da modificada.....	31
<b>Figura 7</b> - Espectro de infravermelho da biomassa in natura e o CPFeO .....	32
<b>Figura 8</b> - Espectro Raman do compósito obtido.....	34
<b>Figura 9</b> - Difratoograma de raios X do compósito CPFeO.....	36
<b>Figura 10.</b> Micrografias de vários pontos da superfície do compósito CPFeO: A) aumento de 100 vezes; B) aumento de 500 vezes C) aumento de 800 vezes e D) aumento de 500 vezes.....	39
<b>Figura 11</b> Mapeamento do EDS de acordo com cada elemento (B) carbono, (C) ferro e (D) oxigênio.....	40
<b>Figura 12.</b> Espectro de adsorção de Rh B (A), curva de decaimento (B) e cinética para fotodegradação da rodamina B (C) .....	41

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Principais modos vibracionais .....	33
<b>Tabela 2.</b> Parâmetro de rede (a), tamanho do cristalito (D), microdeformação ( $\epsilon$ ), resíduo ponderado (Rwp), Goodness-of-fit (Gof) .....	37

## SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO .....	15
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1) Processos Oxidativos Avançados .....	18
2.2) Compostos de Ferro.....	20
2.3) Coco ariri .....	21
3) OBJETIVOS.....	23
3.1) Objetivo geral .....	23
3.2) Objetivos específicos.....	23
4) METODOLOGIA .....	24
4.1) Materiais e procedimentos.....	24
4.1.1) Tratamento da Biomassa.....	24
4.1.2) Preparo do compósito .....	24
4.2) Caracterização do material .....	26
4.3) Aplicação do material como fotocatalisador .....	28
5) RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
5.1) Caracterização do compósito e biomassa .....	29
5.1.1) <i>Fracionamento da biomassa</i> .....	29
5.1.2) <i>Análise Térmica</i> .....	29
5.1.3) <i>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</i> .....	32
5.1.4) <i>Espectroscopia Raman</i> .....	34
5.1.5) <i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	35
5.1.6) <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia de Raios X</i> .....	38
5.2) APLICAÇÃO DO COMPÓSITO .....	40
6) CONCLUSÃO .....	43
REFERÊNCIAS .....	44

## 1) INTRODUÇÃO

O maior desafio da sociedade contemporânea tem sido os grandes impactos ambientais gerados pela poluição das águas. As indústrias têxteis, tecnológicas, alimentícias, farmacêuticas, por exemplo, geram resíduos no seu processo produtivo que afetam a qualidade da água, devido ao despejo de forma irregular. Sendo assim, prejudica não só o ambiente aquático, como também a saúde pública. Diante disso, os pesquisadores vêm sendo instigados a buscar novas metodologias para descontaminação dessa água. (CHENGA et al., 2011; CHIENG et al., 2015; KUMAR et al., 2016).

Os poluentes liberados na água que mais afetam a sua qualidade podem ser o petróleo e seus derivados, metais pesados, substâncias organocloradas e também os corantes. Dando ênfase aos corantes que são despejados no ambiente aquático, estes são a principal causa de contaminação de águas residuais, devido a sua toxicidade, e também por não serem biodegradáveis, tornando-os difíceis de serem tratados. (MARIANO et al., 2015)

Os corantes podem afetar a atividade fotossintética na vida aquática, devido à redução da penetração da luz, podendo ser tóxico para alguns tipos de vida aquática, devido à presença de compostos aromáticos, metais e cloretos. Os corantes, geralmente, têm uma origem sintética e estruturas moleculares aromáticas complexas que os tornam mais estáveis e difíceis de biodegradar. Existem uma infinidade de corantes artificiais, cada um com seu propósito.

Na categoria de corantes, a Rodamina B (cloreto de 9 – (2 – carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 – xantenilideno – dietilamonio) é um dos mais importantes corantes da classe dos xantenos, que se destaca por sua estabilidade, altamente solúvel em água, sendo amplamente utilizado na indústria têxtil para o tingimento de seda, lã, couro, algodão, entre outros. No entanto, apesar de ser bastante aplicável tem demasiado efeitos cancerígenos e teratogênicos para a sociedade. (SINGH et al., 2018; PTASZKOWSKA-KONIAR et al., 2018; DA ROSA et al., 2018; CHENG et al., 2018)

Entre as várias técnicas e metodologias utilizadas para descontaminação da água, alguns métodos tradicionais têm se destacado, como adsorção, filtração por membrana, precipitação química. No entanto, a tecnologia de fotocatalise é considerado nos últimos

anos um método alternativa e eficiente para degradar diversos contaminantes. A fotocatalise é uma nova maneira usada para transformar os corantes orgânicos em gás carbônico e água, principais produtos finais da reação de degradação de corantes. A fotocatalise é um processo empregado para eliminar resíduos das águas, especialmente compostos orgânicos que são degradados para materiais menos tóxicos ou menos nocivos. O processo de oxidação catalítica, envolvendo um fotocatalisador sólido e radiação ultravioleta, permite a degradação de moléculas em fase aquosa ou gasosa, onde já comprovou sua eficácia na mineralização completa de muitos poluentes da água como para pesticidas e corantes. (SHI et al., 2014; AO YANHUI et al., 2015; XIE et al., 2018; SARAVANAKUMAR et al., 2016; GUO et al., 2018)

Alguns compostos inorgânicos e orgânicos têm sido testados, devido a atividade fotocatalítica em relação à degradação de compostos orgânicos nocivos em moléculas menos nocivas sob irradiação de luz. Estudos vem mostrando, que fotocatalisadores a base de fosfatos, óxido de titânio, óxido de zinco e óxido de estanho, mostraram a boa eficiência dos mesmos na degradação dos poluentes no corpo d'água, devido suas às propriedades químicas e físicas. (YAZAWA et al., 2009; YANG et AL., 2012; DONG et al., 2007; LI et al., 2011; PIRHSHEMI et al., 2018) E também substâncias de origem orgânica têm sido destaque como alternativa para produção de fotocatalisadores, sendo originadas de biomassas de coco, bagaço da cana-de-açúcar e até microalgas que auxiliam no processo de biológico e na biorremediação. (PEHILIVAN et al., 2007; NASHINE et al., 2016; STARON et al., 2017)

A degradação de diversos poluentes orgânicos vem sendo tema de muitos trabalhos ultimamente, devido a contaminação em águas residuárias. A reação Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ ), envolvendo peróxido de hidrogênio e  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, é usada para degradar diversos contaminantes, como efluentes contendo corantes têxteis. A substituição do sal solúvel de  $\text{Fe}^{2+}$  por sistemas catalíticos heterogêneos à base de compostos sólidos de ferro tem sido estudada, a fim de diminuir as desvantagens do processo. Sistemas redoxes heterogêneos ativos estão substituindo cada vez mais os sistemas redoxes homogêneos na pesquisa em catálise, em algumas aplicações tecnológicas e na remediação de contaminações ambientais. Além disso, os diferentes óxidos de ferro têm sido aplicados como adsorventes de diferentes moléculas e íons metálicos, principalmente em processos de remediação ambiental. (OLIVEIRA et al., 2013)



O processo produtivo de biomassa de coco no geral, da cana-de-açúcar gera resíduos sólidos que muitas vezes não tem uma utilidade, assim com intuito de dar um destino aos resíduos sólidos desse processo produtivo o aproveitamento das cascas de coco no geral tem sido amplamente utilizado pelos pesquisadores como fonte de estudo. Isso acontece devido ao alto teor de carbono em sua composição, a presença de celulose e lignina. Assim, surgem alternativas de carbonização desses materiais com tratamento químicos, para serem utilizados como fotocatalisadores para fotodegradação. (GOMES et al., 2017; BRIGIDA et al., 2010)

No presente trabalho, foi obtido um compósito a partir de biomassa do coco *Syagrus cocoides Martius*, conhecido popularmente como ariri, presente na vegetação maranhense. A espécie *Syagrus cocoides Martius* foi recentemente catalogada e os primeiros estudos sobre essa biomassa tem sido desenvolvido no Núcleo, Combustíveis, Catálise e Ambiental na Universidade Federal do Maranhão.

Portanto, este trabalho tem como objetivo sintetizar um compósito de magnetita a partir da biomassa do coco ariri, especificamente a sua casca, o epicarpo, via impregnação úmida com cloreto de ferro, caracterização e investigação das suas propriedades fotocatalíticas com aplicação na degradação do corante do tipo rodamina B, que são efluentes que podem causar desequilíbrio no ecossistema aquático devido ao descarte irregular.

## 2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1) Processos Oxidativos Avançados

Os novos processos de descontaminação ambiental que vem sendo desenvolvido, são os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA). Se destacam devido serem sustentáveis a longo prazo, consistem na reação de formação de radicais hidroxila, um agente altamente oxidante, devido á sua alta reatividade, os radicais de hidroxila podem reagir com uma grande variedade e classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos como CO<sub>2</sub> e água. Assim, os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. (NOGUEIRA, 1998)

Nos sistemas homogêneos são utilizados compostos como ozônio, peróxido de hidrogênio, que no processo de decomposição catalítica em meio ácido tem-se a reação de Fenton ou foto-Fenton com ou sem a irradiação de luz UV, são processos em que não há o uso de catalisadores sólidos. Já para os processos heterogêneos são utilizados como fotocatalisadores semicondutores, como o dióxido de titânio, óxido de zinco que ocorre na presença de irradiação da luz UV, que para seu processo há o uso de catalisadores sólidos. Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente utilizada para a descontaminação da água, devido na reação de fotocatalise ocorrer a degradação completa de compostos orgânicos e inorgânicos. (NOGUEIRA, 1998)

O sistema homogêneo com irradiação pode utilizar os raios UV como fonte única para a degradação dos poluentes (fotocatálise direta), que normalmente apresenta baixo desempenho. No entanto, pode-se usar a radiação UV em conjunto com o gás ozônio (O<sub>3</sub>) ou/e com o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Nesse sistema, também há o uso da radiação de feixe de elétrons, de ultrassom (US) e a ação conjunta do US com o UV e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que apresentam maior eficiência no processo de degradação em relação a fotocatalise. Já o sistema sem irradiação utiliza o gás ozônio em conjunto com o peróxido de hidrogênio, assim como com o ânion hidroxila. Nesse sistema sem irradiação, pode-se colocar o peróxido de hidrogênio para reagir com o íon ferroso Fe<sup>2+</sup> em um meio ácido, sendo essa reação chamada de reação Fenton. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004)

O sistema heterogêneo apresenta sistemas com irradiação e sem irradiação. O primeiro apresenta subdivisões, sendo um deles a fotocatalise heterogênea. Nela, há o uso de radiação ultravioleta (artificial) ou luz solar (natural), que incide no semicondutor para a obtenção de hidroxila, agente oxidante. Nesse processo, o semicondutor inorgânico ou fotocatalisador tem de apresentar uma energia de fóton maior ou igual a energia de “band gap” do semicondutor, para que haja a transição eletrônica ou excitação dos elétrons. Com a presença da irradiação, o elétron sai da banda de valência para a banda de condução, com formação dos chamados sítios oxidantes e de redução, que permitem a oxidação de compostos, nesse caso, os poluentes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ZIOLLI; JARDIM, 1998).

A determinação da eficiência do processo de fotocatalise é dependente do processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor e da recombinação dos pares de elétron-vacante ou elétron-lacuna (KABRA et al., 2004; MAGALHÃES, 2008). Além disso, há a existência de uma competição entre o processo interfacial de cargas e o processo de recombinação, que influencia no desempenho fotocatalítico a ser obtido. Em adição, o oxigênio presente apresenta dupla função: captador de elétrons e oxidante (ZIOLLI; JARDIM, 1998; MAGALHÃES, 2008), sendo assim um dos elementos preponderantes na reação fotocatalítica.

Os estudos acerca da fotocatalise e dos fotocatalisadores receberam maior atenção nos últimos anos. Isso ocorreu devido ao potencial deles de aplicação no combate à problemas ambientais e também devido a ação mitigatória dos mesmos contra a deterioração ambiental causada por poluentes no ar e na água (GAO et al., 2012; LIU; WU, 2015). Um dos mais conhecidos é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), composto aplicado com frequência na realização de fotocatalise, pois apresenta valor comercial baixo, potencial oxidativo elevado e não é tóxico (AO et al., 2004; LIU; WU, 2015). No entanto, tal semicondutor absorve apenas uma fração de luz visível do espectro solar (MURDOCH et al., 2011).

Atualmente, existem outros semicondutores que apresentam a habilidade de boa absorção de luz visível e que são considerados como alternativas para o dióxido de titânio. (ZHANG et al., 2013). Para a superação desse desafio, vem sendo desenvolvido nanoestruturas que se mostram vantajosas no processo fotocatalítico. Isso ocorre, pois elas permitem a obtenção de novos materiais ao mesmo tempo que há a possibilidade de

controlar a morfologia e defeitos do nanomaterial, elevar a área de superfície e cristalinidade, incluir dopantes e formar heteroestruturas (DO AMARAL, 2016).

## 2.2) Compostos de Ferro

O ferro é um elemento que se encontra com bastante facilidade, compondo 35% da massa total do planeta. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro. A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , mas é rapidamente oxidada na superfície a  $\text{Fe}^{3+}$ . (ZHANG et al., 2018)

Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 70% em massa de ferro, goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), 63% em massa de ferro, e magnetita que também apresenta altos teores de ferro, 72% em massa. Esses óxidos representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico. (OLIVEIRA et al., 2013)

Dentre os diversos campos em que compostos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo adsorção e fotocatalise, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, às suas propriedades oxidantes e texturais. (ZHANG et al., 2018)

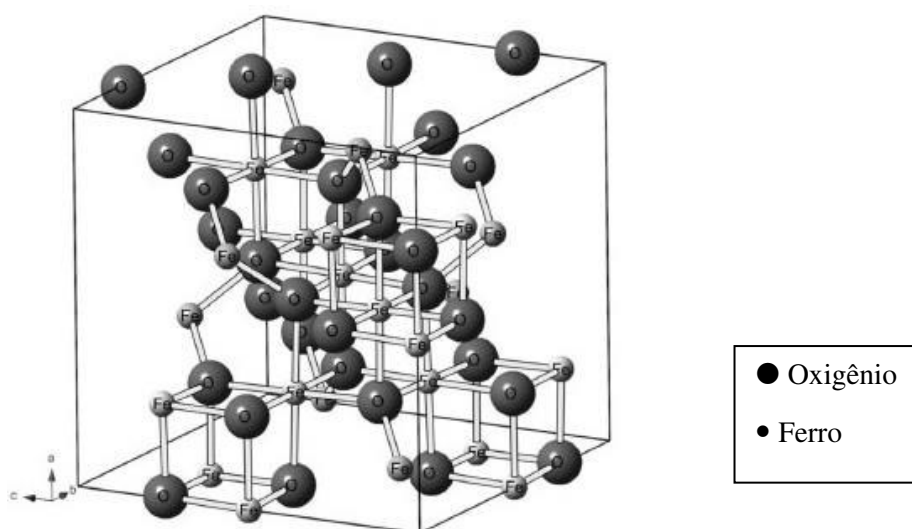
A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . É uma fonte importante de minério de ferro, que é um óxido de ferro misto com  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentando estrutura semelhante à montmorilonita, de espinélio invertida, com os íons  $\text{O}^{2-}$  coordenados tanto a íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , nos interstícios octaédricos, quanto a íons  $\text{Fe}^{3+}$  em interstícios tetraédricos. Como os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante de presença destes íons. Entretanto, todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material. (OLIVEIRA et al., 2013)

Os compostos de ferro têm sido abundantemente relatados na literatura recente, principalmente em estudos de degradação envolvendo espécies de relevância ambiental, por exemplo, corantes têxteis. Xugang *et al.* fizeram um estudo de fotodegradação do 2-

mercaptobenzotiazol utilizando o óxido de ferro magnetita com oxalato, para simular ambientes aquáticos com a presença desses compostos, pois são encontrados em solos e águas de superfícies em regiões tropicais e subtropicais. Vários outros estudos realizados por Yanhui *et al.* mostraram o potencial fotocatalítico da magnetita, para a degradação de compostos orgânicos. (OLIVEIRA et al.,2013)

Na Figura 1, podemos observar a estrutura cristalina de uma das fases do ferro a magnetita. É a fase de interesse desse trabalho. Apresenta características magnéticas onde tal propriedade pode facilitar a remoção do material numa mistura reacional.

**Figura 1** - Estrutura cristalina da magnetita



Fonte: OLIVEIRA et al.,2013

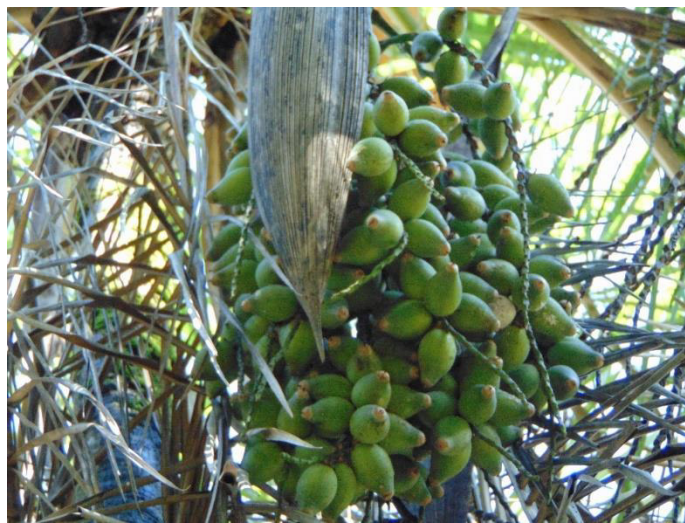
### 2.3) Coco ariri

A espécie *Syagrus cocoides Martius*, foi recentemente catalogada, e os primeiros estudos sobre essa biomassa tem sido desenvolvido no Núcleo, Combustíveis, Catálise e Ambiental na Universidade Federal do Maranhão. No presente trabalho, foi obtido um compósito a partir de biomassa do coco *Syagrus cocoides Martius*, conhecido popularmente como ariri, presente na vegetação maranhense.

Trata-se de uma planta originária da América Latina, especialmente no Brasil, esta espécie está amplamente distribuída pelo leste do Amazonas, Pará, Maranhão, Piauí,

Tocantins Goiás e Mato Grosso. Sua floração acontece normalmente duas vezes ao ano, a frutificação também. Os troncos são usados localmente na construção rural, as amêndoas, são ricas em óleos comestíveis e proteínas, por apresentar certa goma na polpa, é pouco consumida pelo homem. As plantas possuem atributos também ornamentais. (NOBLICK, 2017) Na Figura 2, temos a ilustração da palmeira do coco ariri. O coco ariri em sua composição pode-se dizer que possui 32% de epicarpo, 37% de endocarpo e 31% de amêndoa. A parte utilizada neste trabalho para o estudo foi o epicarpo.

*Figura 2 - Palmeira do coco ariri*



Fonte: Autora

### 3) OBJETIVOS

#### 3.1) Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar um material carbonáceo magnético a partir da biomassa do coco gênero *Syagrus cocoides martius* para ser aplicado como fotocatalisador.

#### 3.2) Objetivos específicos

- ✓ Realizar o fracionamento da biomassa a fim de obter frações menores.
- ✓ Tratar a biomassa com o cloreto de ferro III para ativar os sítios presentes na superfície do material;
- ✓ Obter o material carbonáceo rico em magnetita pelo método de impregnação úmida num reator adaptado;
- ✓ Caracterizar o material obtido por parâmetros estruturais, morfológico e térmico.
- ✓ Aplicar o material obtido na reação de degradação da rodamina B.

## 4) METODOLOGIA

### 4.1) Materiais e procedimentos

#### 4.1.1) Tratamento da Biomassa

A biomassa foi coletada na Universidade Federal do Maranhão no Campus Dom Delgado pelo laboratório Núcleo de Catálise, Combustíveis e Ambiental (NCCA). O material foi fracionado e separado em diferentes partes: epicarpo, endocarpo, amêndoa. A fração de epicarpo foi separada para o estudo, primeiramente colocou-se para secar na temperatura ambiente e em exposição no sol por 24 horas, em seguida levou-se para uma forrageira (TRAPP/TRF80), onde foi utilizada a peneira com 0,8 mm de especificação de granulometria, a fim de obter frações menores. Após isso o material foi separado do pó manualmente, uma vez que não pode ser peneirado devido suas características fibrosas, e depois fez-se uma lavagem com água deionizada várias vezes, e levou-se para a estufa na temperatura de 60°C por 12 horas. Após ser fracionado, lavado e seco, o epicarpo foi ativado quimicamente com uma solução de cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) pelo método de impregnação via úmida. A mistura para ativação química foi feita na proporção 0,1/50 m/v, onde 100 mg de biomassa lavada foi deixada em contato com 50 ml da solução de cloreto de ferro a 1M, por um tempo de 48 horas. (COSTA adaptada, 2015)

#### 4.1.2) Preparo do compósito

Para a carbonização, foi utilizado um forno tipo MUFLA (EDG,) presente no Núcleo de Catálise, Combustíveis e Ambiental (NCCA – UFMA). Confeccionou-se um reator para ser adaptado a mufla, para realização do trabalho, como ilustra a Figura 3. As peças todas são de aço inox, e com um auxílio de um torneiro mecânico, fez-se o reator, composto de uma porta amostra, cano comprido onde a porta a amostra entra; entrada e saída de gás; uma tela onde a amostra foi depositada para queima. Na figura 3-A, temos de vista de frente o forno do tipo mufla, com programação de tempo, temperatura e velocidade de aumento de temperatura, ao lado temos um medidor de fluxo de nitrogênio



adaptado, onde foi colocado uma entrada de gás e uma saída de gás, nessa saída tem-se um tudo de ensaio adaptado com água para poder observar a saída do gás, e o observar o fluxo. Em 3-B, temos a entrada da porta amostra, em 3-C o cano comprido onde fica a porta amostra, todo de aço inox e em 3-D a porta amostra propriamente dito, com a tela onde amostra era colocada para queima.

O experimento foi realizado com uma rampa de aquecimento de 30°C por minuto até um patamar de 400 °C por 3 horas, sob fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Após esse tempo, aguardou-se o resfriamento do material, o qual foi lavado com água deionizada diversas vezes. Depois de lavado o material foi seco na estufa para retirada da água, e depois de seco foi conduzido às caracterizações e aplicações.

**Figura 3** - Reator construído para o processo de queima sob atmosfera de nitrogênio



Fonte: Autora

#### 4.2) Caracterização do material

A amostra foi analisada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em um equipamento IRPrestige-21 da Shimadzu, solubilizando o material em pastilhas de brometo de potássio (KBr), com leitura realizada na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , em absorvância e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A Espectroscopia na região do infravermelho, se baseia na interação entre a matéria e a radiação infravermelha, compreendida no espectro eletromagnético entre as regiões do visível e as micro-ondas. É uma técnica amplamente aplicada na identificação de estruturas moleculares, podendo ser utilizada numa grande variedade de materiais ou amostras. Ela consiste na medição das transições entre os níveis de energia na vibração molecular, tendo como resultado a absorção da radiação infravermelha. Sabe-se que os níveis de energia em cada molécula são únicos, então a interação entre a radiação IV e as moléculas geram uma identidade única no espectro para aquela molécula, que dependem de fatores como o arranjo geométrico e a força das ligações químicas. (LARKIN, 2011; SILVERSTEIN, 2005)

A identificação das fases cristalinas foi realizada por Difração de Raios X. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento da marca PANalytical, modelo X'Pert Pro, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com intervalo de medida ( $2\theta$ ) de  $10-80^\circ$ , tamanho do passo ( $2\theta$ ) de  $0,013^\circ$  e 39,5 s por passo, foi realizado um refinamento pelo método Rietveld, através do programa TOPAS. Essa técnica consiste em uma das principais de caracterização microestrutural de materiais, podendo ser aplicada em diversas áreas do conhecimento. Ela fornece informações qualitativas e quantitativas sobre fases cristalinas, além de detalhes sobre o tamanho, forma de cristais e parâmetros de rede. (BARROS, 2011; GOBBO, 2009)

As medidas de Raman, foram realizadas no Espectrômetro Raman modelo T64000, marca Horiba – Jobin Yvon, equipado com um microscópio confocal Olympus; com sistema de detecção CCD, refrigerada a  $\text{N}_2$  líquido, com comprimento de onda 532 nm, em uma região de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , com aquisições de 20 s cada. Posteriormente, o espectro de RAMAN foi refinado por meio de desconvoluções. É uma técnica fotônica de alta resolução que nos fornece informações químicas e estruturais da amostra, permitindo assim sua identificação. Uma técnica que utiliza uma fonte monocromática de

luz a qual ao atingir um objeto é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente do incidente. (DUDEK,2019; FAN, 2011)

A morfologia da amostra sintetizada foi verificada por imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (FE – SEM Jeol JSM 6701F) trabalhando a 5 kV. E também a composição atômica semi – quantitativa, foi avaliada por Espectroscopia de energia dispersiva de raios X usando um dispositivo Thermo Noran acoplado a um MEV (Jeol JEM 2010). O princípio da técnica do MEV consiste na utilização de um feixe de elétrons, gerado a partir de um filamento ou cristal, que tem como finalidade explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. (BOZOLLA, 1999) Já a espectroscopia de energias dispersiva de raios X, consiste que na ação dos feixes eletrônicos permite a identificação da emissão de raios X pela amostra, dessa forma, identifica-se a composição da amostra com até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro e com até 1%, de determinados elementos que constituem a amostra. (ZAYED, 2017)

O estudo da decomposição térmica foi realizado em um analisador térmico simultâneo STA 449 F3 – Jupiter, marca Netzsch, utilizando cadinho de alumina, ao se empregar as seguintes taxas de aquecimento: 10, 20 e 30  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  e nitrogênio como gás de purga (50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ ). As amostras foram submetidas a uma varredura na faixa de temperatura compreendida de 30 – 1400  $^{\circ}\text{C}$ , simultaneamente em módulos TGA e DSC. A análise térmica consiste no estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição. (SHARMA, 2009; WANG,2018)

#### 4.3) Aplicação do material como fotocatalisador

Os ensaios fotocatalíticos do compósito carbonáceo sintetizado foram realizados dispersando 0,1 g de amostra em 100 mL de solução de corante rodamina ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol.  $L^{-1}$ ). A solução contendo partículas do catalisador dispersas foi sonicada (banho ultrassom) por 20 min. Levada ao reator fotocatalítico sob uma chapa com agitação e temperatura estabilizada (25 °C) por 30 min sem irradiação (no escuro). Foi ligada a luz (lâmpadas UV de 15 W–365 nm) na região do visível no reator fotoquímico seguido pela coleta de alíquotas de 5 mL da solução durante intervalos de tempo até 120 min. As alíquotas coletadas, foram levadas para análise por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis), para observação da fotodegradação no comprimento de onda de 200nm–800 nm. (Espectrofotômetro UV-vis de duplo feixe - SHIMADZU UV-1800).

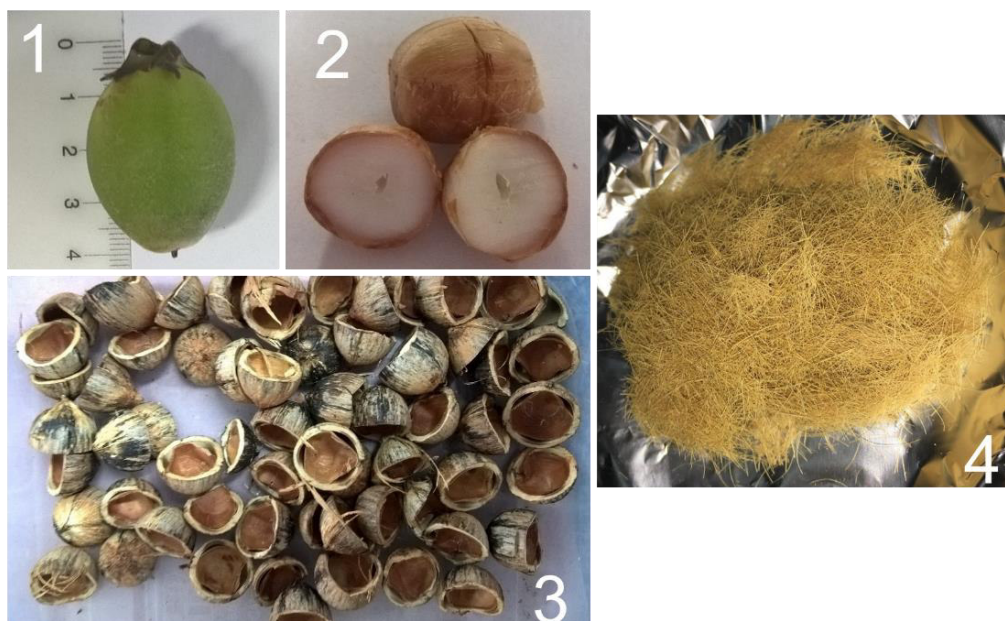
## 5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1) Caracterização do compósito e biomassa

#### 5.1.1) Fracionamento da biomassa

Na Figura 4, temos a ilustração do fracionamento da biomassa do coco ariri. Na Figura 4-1, temos o coco com uma régua, onde mostra geralmente o tamanho que o coco inteiro chega, cerca de 4 a 5 cm. Na figura 4-2, representa a amêndoa, que é a parte de onde é extraído o óleo, alguns extrativos para estudo. Já na figura 4-3, ilustra a parte do endocarpo, que seria a camada em volta da amêndoa. E para finalizar na Figura 4-4, temos o epicarpo, que seria a parte mais fibrosa do coco, na imagem ele já passou por tratamentos, por isso essa característica fibrosa marcante.

*Figura 4 - Partes do Fracionamento*



Fonte: Autora

#### 5.1.2) Análise Térmica

As análises apresentadas abaixo correspondem as curvas de TG e DTG (análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica), realizadas em atmosfera oxidante para diferentes taxas de aquecimento das partículas. Na Figura 5, estão representadas as

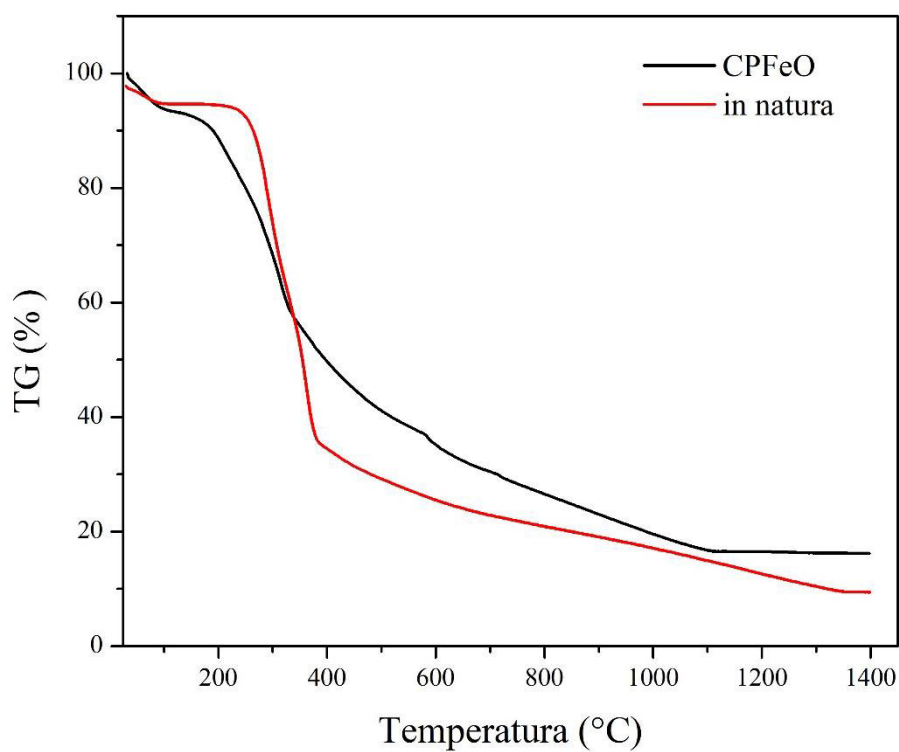
curvas termogravimétricas (TG), que consiste em uma técnica de análise térmica que permite observar a variação de massa em função do tempo ou da temperatura. Onde essa perda de massa é estudada à uma programação de temperatura controlada. No presente trabalho, foram utilizadas taxas de aquecimento de 10°C por minuto. Abaixo tem-se a TG, DTG da biomassa in natura e da biomassa modificada com o cloreto de ferro antes da queima a 400°C no forno do tipo mufla.

A curva de DTG (Diferencial Termogravimétrico) permite separar as diferentes etapas pelas quais atravessa a amostra, visto que as mesmas aparecem representadas na forma de picos, a área abaixo dos quais, é proporcional à variação absoluta da amostra. (MEILI, 2015)

Segundo a análise das curvas de perda de massa (TG) e a curva diferencial (DTG), até aproximadamente uns 100°C, ocorre uma leve variação do peso devido à saída da umidade livre da amostra, correspondente ao primeiro pico na curva DTG. Já entre 150°C e 400°C observa-se um grande aumento na taxa de perda de massa, isto provocado pelo crescimento acelerado da destruição das ligações estáveis da celulose e hemicelulose basicamente, produzindo-se a saída fundamental dos voláteis e depois com temperaturas mais altas, a perda de massa fica constante, restando apenas massa residual. Assim, quanto maior a taxa de decomposição, menor será a taxa de massa residual. E também quanto maior a faixa de temperatura observa-se que maior taxa de decomposição. (CUNHA et al., 2014)

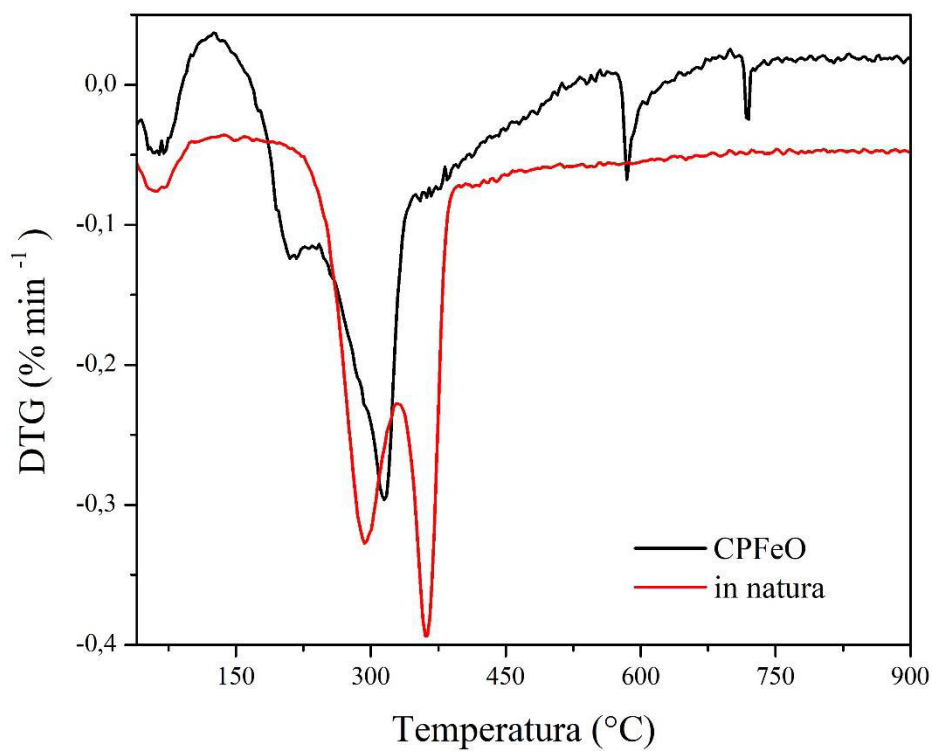
As curvas de TG podem ser derivadas resultando nas curvas de DTG (termogravimetria derivada), que fornece informações a derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo ou em função da temperatura. A curva de DTG mostra em quantas etapas ocorre a decomposição térmica. Na Figura 6, mostra que acima de 500°C a presença de picos que indicam a quebra da molécula lignina presente na biomassa in natura, que quando sofre a modificação com o cloreto de ferro facilita essa quebra.

**Figura 3** - Curvas de TG da biomassa in natura e da amostra CPFeO



Fonte: Autora

**Figura 6** - Curvas de DTG da biomassa in natura e da amostra CPFeO

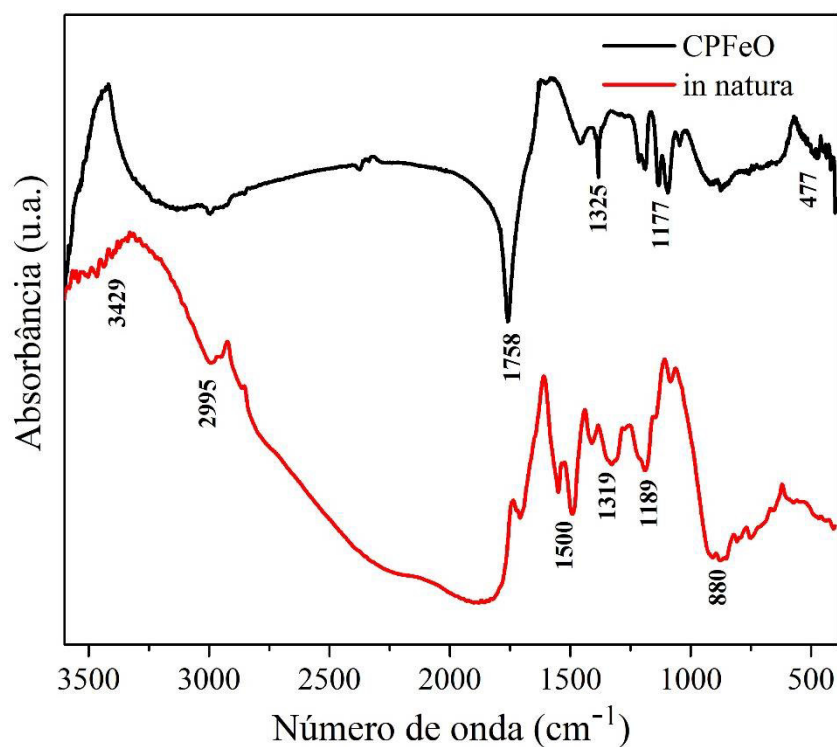


Fonte: Autora

### 5.1.3) Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presentes na biomassa e no material carbonáceo obtido, o espectro compreende a região de 3500 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , apresentado na Figura 7.

**Figura 7** - Espectro de infravermelho da biomassa *in natura* e da amostra CPFeO



Fonte: Autora

Na Figura acima, o modo vibracional localizado  $3429 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento da vibração de ligação OH, podendo ser da lignina e carboidratos, que tratando de biomassa *in natura* têm-se como macromoléculas a lignina, hemicelulose e celulose, e também pode ser proveniente da água adsorvida. Já o pico em  $2995 \text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao estiramento da ligação C – H dos grupos  $\text{CH}_2$  alifáticos, presentes em materiais carbonáceos. Na tabela 1, encontra-se os principais grupos funcionais. (STUART, 2004; YANG et al., 2003; SNYDER et al., 1989; VIEIRA et al; 2009)



**Tabela 1** - Principais modos vibracionais

Bandas de adsorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Função Orgânica
3429	O – H	Carbonilas; Fenóis H <sub>2</sub> O adsorvida
2995	C – H	Alcanos alifáticos
1758	C = O	Aldeídos; Ésteres; Cetonas
1000 – 1325	C – O	Ésteres saturados e insaturados Aromáticos
400 – 500	Fe - O	Metal ligado no oxigênio, óxido de Ferro

O modo vibracional de  $1758 \text{ cm}^{-1}$  indica um estiramento correspondente à ligação de C = O, da deformação axial simétrica acoplada do grupamento de cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, presentes na estrutura da hemicelulose, presente na biomassa. O estiramento por volta de  $1702 \text{ cm}^{-1}$  sugere a ligação C = C, que corresponde a presença de estruturas aromáticas na estrutura da lignina no espectro da biomassa, devido a possivelmente presença de grupos carbonilas de proteínas e outros componentes da biomassa. (VIEIRA et al., 2014; KOTWAL et al., 2013; MOROS et al., 2010)

A presença da cadeia de celulose é evidenciada pelas vibrações de C – O, C – H que podem ser vistas nos picos de  $1177$  e  $1325 \text{ cm}^{-1}$  no espectro da biomassa e no espectro do composto obtido por volta de  $1077 \text{ cm}^{-1}$ , que como já foi dito de materiais lignocelulósicos, provavelmente polissacarídeos nos tecidos vegetais. (VEERASSINGAM et al., 2014)

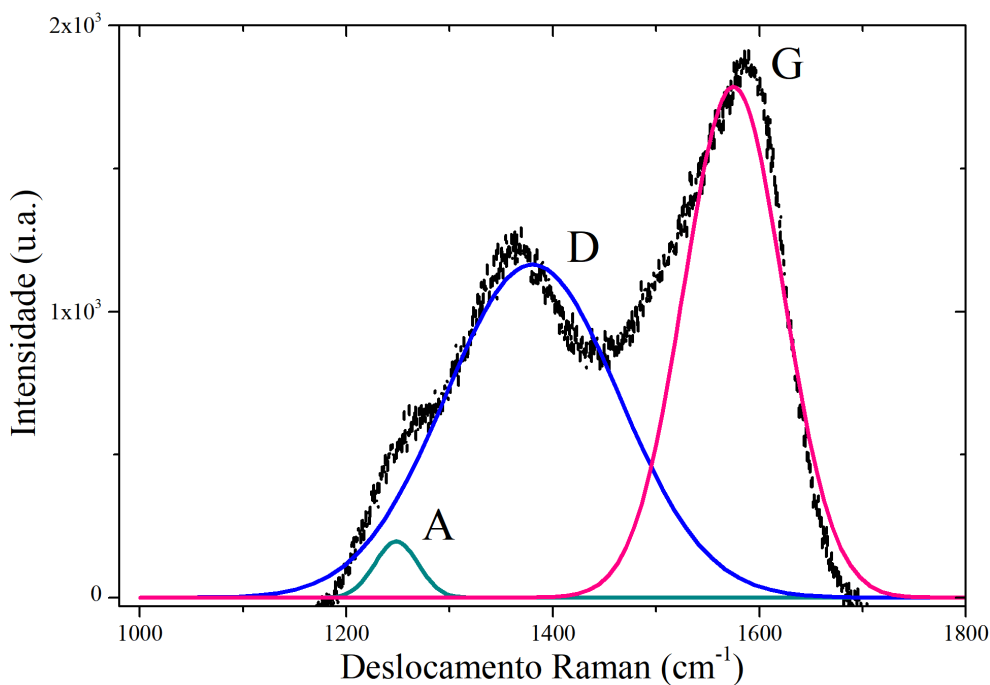
Na região de  $400$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  os modos vibracionais gerados são correspondentes às ligações de metal–oxigênio (M–O), que podemos indicar a presença de ferro no composto, uma vez que o material foi ativado com cloreto de ferro. (BONIOLO, 2010) Essa ativação foi feita por 48 horas sem agitação, deixando apenas o material em contato com a solução de cloreto de ferro. Repetiu-se esse processo de ativação, mudando apenas o tempo reduzindo de 48 hrs para 12 horas, porém após as caracterizações principalmente pela técnica de difração de raios X, mostrou que esse tempo de contato da biomassa com a solução de cloreto, influência na presença da fase da magnetita, a ligação Fe–O, presente no espectro do infravermelho, visto acima.

#### 5.1.4) Espectroscopia Raman

Na Figura 8 abaixo, ilustra o espectro referente a técnica Espectroscopia Raman para a amostra sintetizada, compósito carbonáceo de magnetita. As estruturas gráficas desordenadas de carbono apresentam dois picos característicos, um próximo de  $1586\text{ cm}^{-1}$  e outro próximo de  $1363\text{ cm}^{-1}$ , conhecidos como picos G e D, respectivamente.

O pico G (grafite) ocorre devido aos modos vibracionais presentes em todas as ligações de  $\text{C} = \text{C}$ , ou seja, está presente em todas as ligações  $\text{sp}^2$ . Este modo é ativo em todos os sítios  $\text{sp}^2$ , seja na forma de cadeias alifáticas ou na forma de anéis aromáticos. A banda G corresponde ao pico gerado pelo espalhamento Raman de primeira ordem envolvendo apenas um fônon, que consiste em um modo de vibracional quantizado dos átomos de cristal. Já o pico D (desordem), embora também seja relacionado às ligações tipo  $\text{sp}^2$ , é indicativo ao modo vibracional do tipo anéis. Nota-se também a presença de ombros (A) na região de  $1200\text{ a }1300\text{cm}^{-1}$ . (HEITMANN et al., 2014; SARAIVA et al., 2008; LOBO et al., 2008)

**Figura 8** - Espectro Raman do compósito obtido CPF<sub>2</sub>O



Fonte: Autora

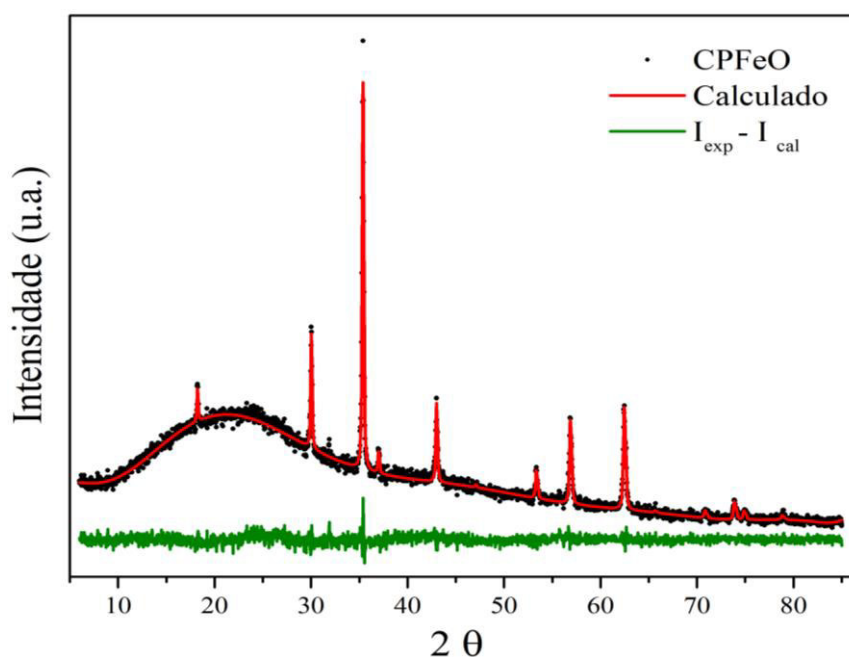
A pico de D (desordem) está associado a um processo de espalhamento RAMAN de segunda ordem onde um fônon e um evento de espalhamento elástico estão envolvidos no processo. A intensidade do pico D, aumenta com o número de defeitos e a sua posição também é deslocada com o aumento da energia dos fótons incidentes. Por meio dessa banda pode-se determinar se a dopagem ou impurezas no geral afetam a cristalinidade do compósito, sendo a relação do  $I_D/I_G$ , razão entre as intensidades dos picos D e G. Valor do  $I_D/I_G$  é 0,5 o que nos induz a pensar que o material apresenta um grau de cristalinidade, o que podemos associar a fase da magnetita que está presente no compósito. (SILVA, 2013; MEHL, 2014)

#### 5.1.5) Difração de Raios X (DRX)

O padrão de DRX para o compósito carbonáceo está ilustrado na Figura 9. Todas as fases foram indexadas com padrões de difração da base de dados Powder Diffraction File (PDF) do International Centre for Diffraction Data (ICDD). De acordo com o padrão DRX, nenhum outro pico indicando impureza foi encontrado, exibindo um alto grau de pureza e cristalinidade na amostra. A fase cúbica foi indexada pela ficha (01-086-1358), apresentando um grupo espacial  $Fd-3m$ , parâmetros de rede a, b, c igual a 8,41 (Å);  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  igual a 90. E também pode-se observar uma característica no difratograma de material carbonáceo.

Na Figura 9, o material obtido apresenta uma única fase cristalina bem definida. A fase indexada foi a fase cúbica de magnetita, formada após a ativação com o cloreto de ferro, pelo método de impregnação via úmida, foram feitos testes iniciais, e pode-se observar que o tempo de impregnação é o fato determinante para a formação da fase cristalina da magnetita. No tempo de 48 horas da biomassa em contato com a solução de cloreto de ferro a 1M, em temperatura ambiente e sem agitação fez com que favorece a formação da fase da magnetita sobre a biomassa da casca do coco ariri, com uma temperatura de queima no forno de 400°C sendo ideal para formação da fase da magnetita com propriedades magnéticas. Com menos tempo de impregnação e com temperaturas mais baixas no forno, não foi possível observar a mesma fase presente nos outros materiais.

**Figura 9** - Difratoograma de raios X do compósito CPFeO



*Fonte: Autora*

Para se comprovar a formação da única fase cúbica de magnetita, realizou-se o refinamento pelo método Rietveld. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. (SANTOS, 2006) De acordo com a Figura 7, os pontos experimentais (pontos pretos no gráfico) foram ajustados a intensidade (linha vermelha) com o programa TOPAS cuja ficha padrão é (ICDD 64-829). Para uma melhor quantificação e compreensão da fase apresentada pelo difratograma acima, realizou-se esse refinamento utilizando uma ficha padrão de modelos matemáticos do banco de dados para fazer uma comparação da estrutura cristalina indexada.

Com o refinamento é possível obter alguns dados importantes da fase identificada, como parâmetro de rede ( $a$ ), o tamanho do cristalito ( $D$ ), a microdeformação ( $\epsilon$ ), o resíduo ponderado ( $R_{wp}$ ) e o goodness-of-fit ( $GOF$ ), que estão apresentados os valores na Tabela 2. Todos os parâmetros de refinamento ficaram dentro do aceitável para os cálculos de tal natureza.

**Tabela 2.** Parâmetro de rede (a), tamanho do cristalito (D), microdeformação ( $\epsilon$ ), resíduo ponderado (Rwp), *Goodness-of-fit* (Gof)

Amostra	a(Å)	D (nm)	$\epsilon$ (%)	Rwp (%)	GOF
CPFeO	8,4025	62	0,042	4,97	1,11

O *goodness of fit* (GOF) verifica o quão aceitável é o método usado para o ajuste. O refinamento pode ser considerado como satisfatório quando apresenta um valor de GOF entre 1,0 a 1,7, pois se está abaixo de 1,0 pode-se então entender que os dados possuem baixa qualidade e se o valor do GOF está acima de 1,7 pode-se entender que há uma grande possibilidade de que os parâmetros utilizados não foram adequados para a fase desejada. De acordo, com a Tabela 2, o GOF está em torno de 1,11, o que nos indica que o refinamento calculado ficou muito próximo do experimental, que quer dizer o quão perto o refinamento está próximo da ficha calculada sendo assim, reforçando sobre as fichas serem a mesma fase. A equação para o cálculo do GOF é:

$$GOF = \sqrt{Rwp/Rexp}$$

Onde Rwp e Rexp são os resíduos do perfil ponderado e do esperado, respectivamente.

O resíduo ponderado (Rwp), apresentou um valor de 4,97% que mostra num total de 100%, o quão a amostra é referente daquela ficha padrão que foi utilizada, quanto menor esse valor, mas afirmando que o refinamento da fase magnetita está correta.

O tamanho dos cristalitos (D) foi estimado pela equação de Debye - Scherrer descrita abaixo:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

O tamanho do cristalito corresponde a 62 nm, que corresponde a matérias nanométricos, que se enquadram de 0 a 100 nm. O parâmetro *a* apresentado na Tabela 1, corresponde a 8,40Å, o que condiz com o parâmetro da ficha indexada pela análise experimental (01-086-1358), onde nessa ficha o parâmetro é de 8,41Å, comprovando assim que a comparação feita pelo refinamento é de 100%, devido a elas estarem bem próxima. A variação do grau de microdeformação, ou seja, as imperfeições na superfície das partículas, está associado aos íons de ferro que promovem a distorção da rede

crystalina, que o valor baixo de 0.042%, indica um ajuste bom com a fase comparada do banco de dados.

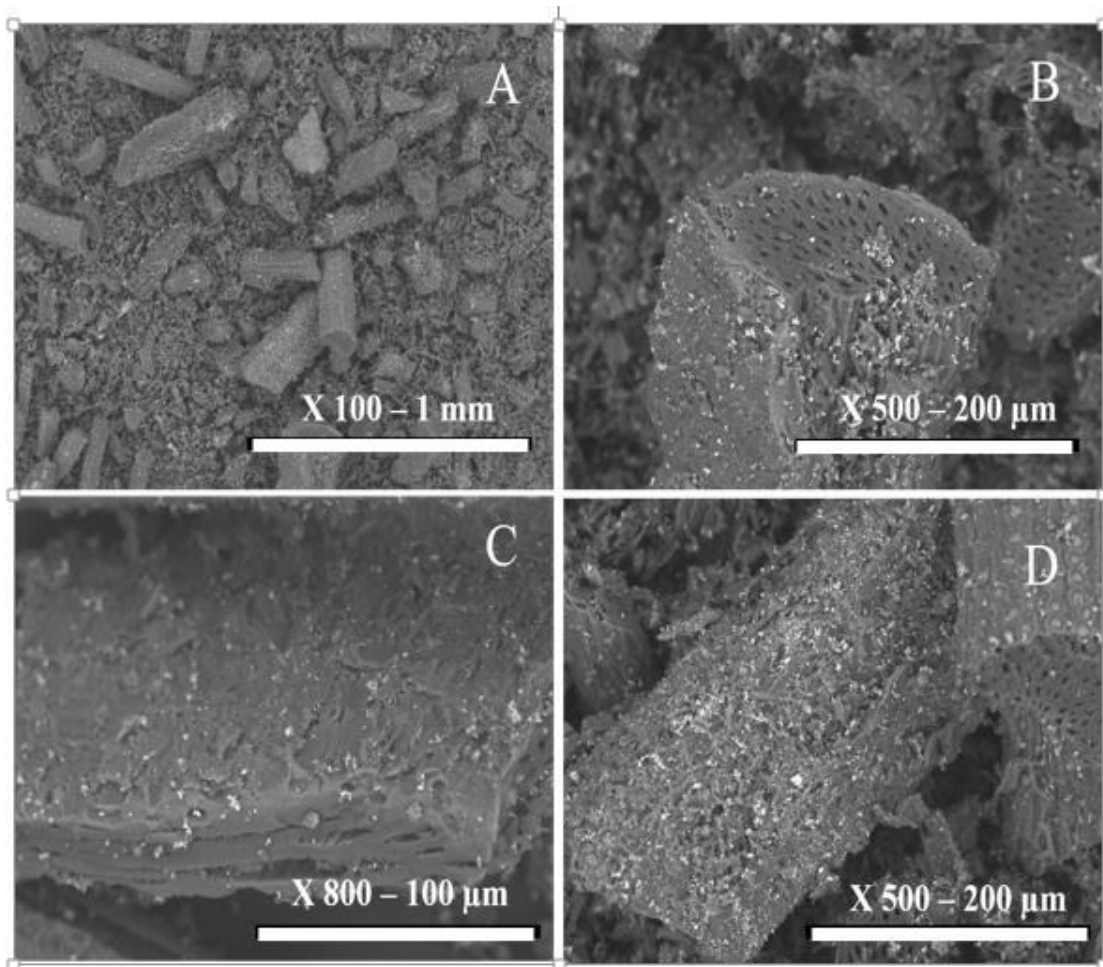
A linha base de ajuste para as amostras refinadas apresenta característica regular com presença de pequenos ruídos devido ao material se apresentar características nanométricas (0 a 100 nm). Assim, pode-se dizer que a linha de base se apresenta de forma satisfatória, indicando que o refinamento foi adequado.

Assim, a técnica de difração de raios X associada ao método Rietveld mostrou ser uma ferramenta de caracterização importante na quantificação das fases, bem como na determinação dos parâmetros de rede, confirmando a magnetita como única fase presente no material carbonáceo. Foram feitos testes para observar o sinergismo entre as fases de material carbonáceo e a fase de magnetita, em relação a eficiência do fotocatalisador, e pode-se constatar que a presença da fase magnetita influencia diretamente na eficácia do composto, como fotocatalisador.

#### *5.1.6) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia de Raios X*

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o intuito de se observar a morfologia presente no material. A Figura 10, ilustra as micrografias do material carbonáceo obtido. Na micrografia (10-A), têm-se a visão como todo do material, onde observa-se um material heterogêneo, presença de pequenos tubos. Podemos observar na micrografia (10-B), a presença de poros, com um aumento de 500 vezes próximo de um tubo, assim sabe-se, que a porosidade tem influência nesse processo de degradação, pois é o que permite o material de reter impurezas, contribuindo para descontaminação do meio; e também observa-se nessa micrografia pontos mais brilhantes, que seria indicativo da presença de íons de ferro, vindo da fase da magnetita, como foi mostrado na discussão do DRX. Na micrografia (10-C), temos uma área lamelar com a presença de poros também, um aumento de 800 vezes, vê-se uma superfície irregular, com presença de pontos brilhantes também. E por último na micrografia (10-D), com um aumento de 500 vezes, um foco na lateral do tubo, pode-se observar uma superfície totalmente rugosa, com presença de pontos brilhantes intensos, sugerindo que ao longo da superfície tem-se os íons de ferro presente.

**Figura 10** - Micrografias de vários pontos da superfície do compósito CFeO: A) aumento de 100 vezes; B) aumento de 500 vezes C) aumento de 800 vezes e D) aumento de 500 vezes

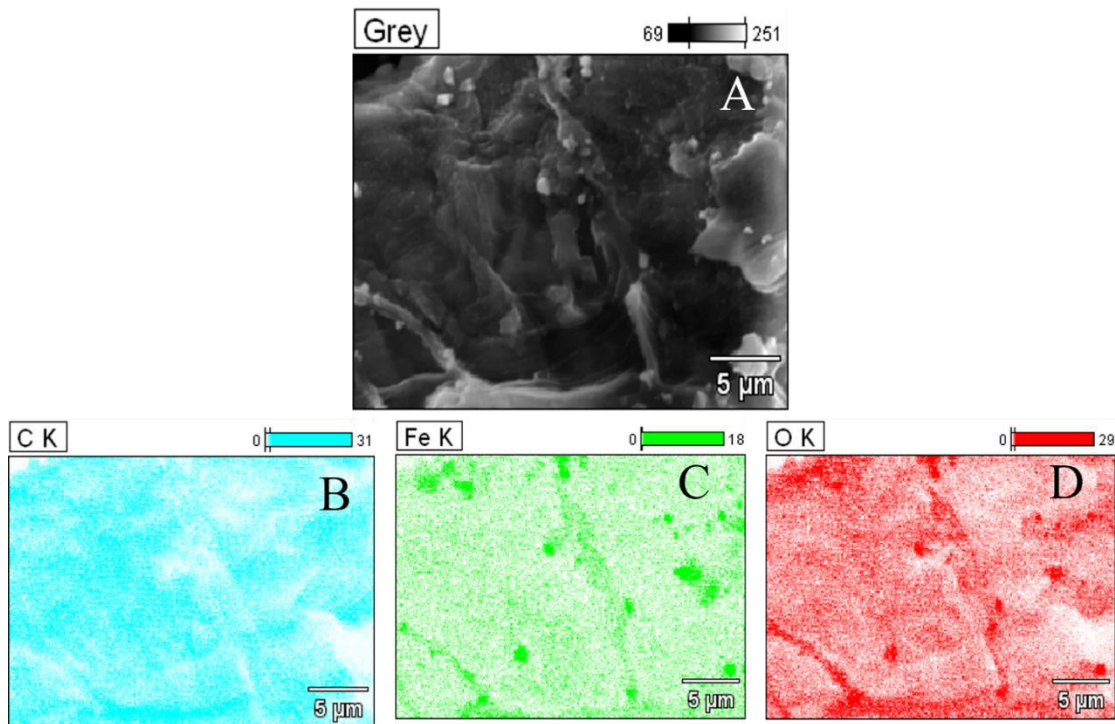


Fonte: Laboratório de Odontologia UFMA

Na Figura (11–A), sobre a composição elementar do material, temos a região em que foi analisada a presença dos elementos. Em B, C e D podemos observar a intensidade de cada elemento presente na amostra, presença de carbono, de ferro e de oxigênio, respectivamente, onde os pontos mais fortes significa a presença mais intensa de cada elemento.

Por meio da análise de EDS, podemos observar que o material obtido é composto principalmente por carbono, ferro e oxigênio. A presença de carbono é devida o material ter originado de biomassa de coco, rico em materiais orgânicos, como lignina, celulose. A presença de ferro se dá, pela ativação ter sido feita com cloreto de ferro, e como foi possível ver pelas análises de FTIR e DRX, a presença de óxido de ferro, a magnetita presente no material na sua forma cristalina.

**Figura 11** - Mapeamento do EDS de acordo com cada elemento (B) carbono, (C) ferro e (D) oxigênio



Fonte: Embrapa/São Carlos

## 5.2) APLICAÇÃO DO COMPÓSITO

Para a aplicação do fotocatalisador, realizou-se a fotodegradação do corante rodamina B, que possui pico característico na absorção da região ultravioleta em aproximadamente 553 nm, empregando a amostra de carbonáceo com magnetita. Utilizou-se o conceito de cinética de pseudo-primeira ordem como segue a equação abaixo:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt,$$

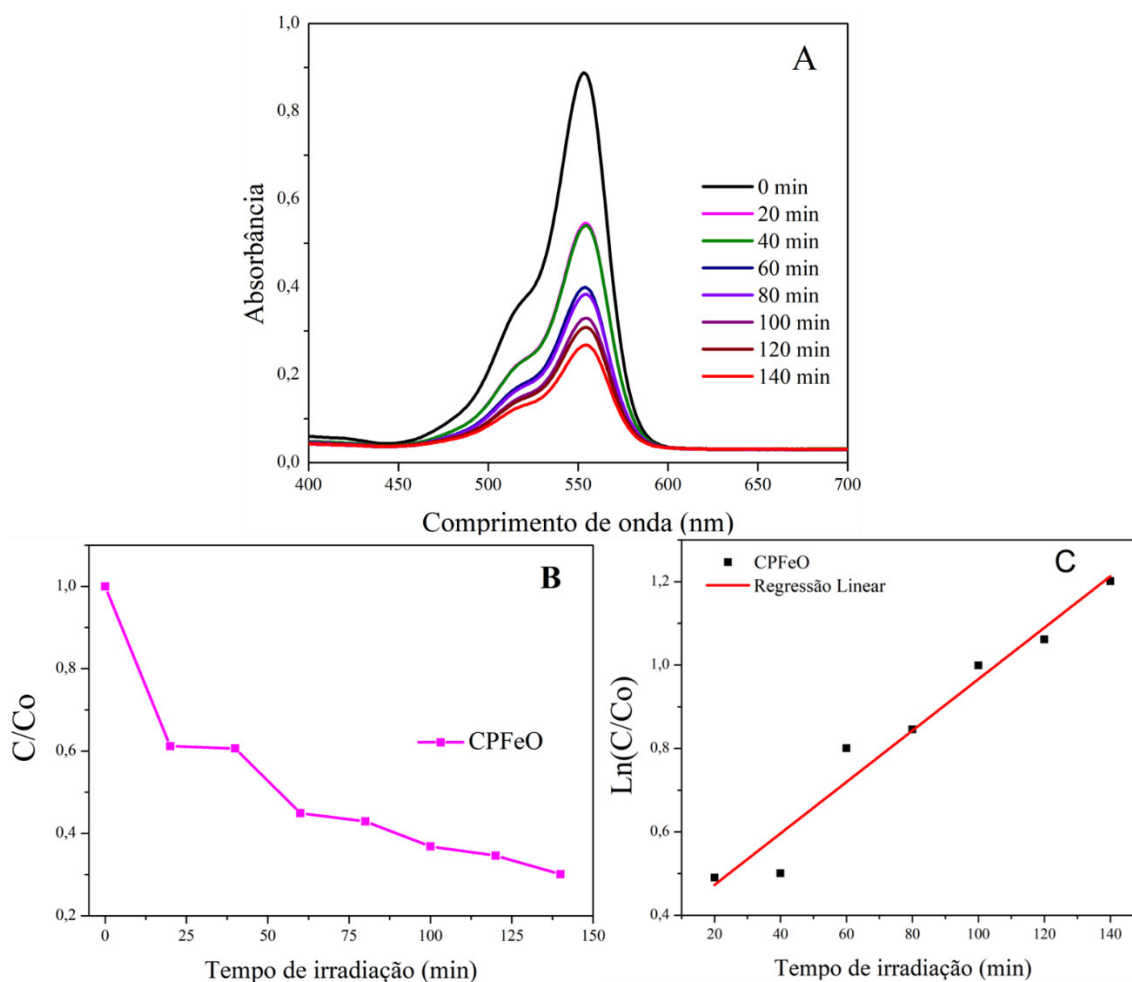
onde  $C_0$  e  $C$  são as concentrações de Rh B inicial e no tempo  $t$  em solução,  $k$  é a constante de velocidade.

A Figura 12, ilustra o espectro de absorção para a degradação do corante RhB com fotocatalisador CPFeO. Nessa Figura (12-A), percebe-se que à medida que o corante é degradado ocorre uma diminuição da banda de absorção próximo de 553 nm. Também



são mostradas as curvas de decaimento de degradação do RhB (Figura 12–B). No experimento de fotocatalise foi possível observar que somente a luz não tem a capacidade de degradar o corante RhB no intervalo de tempo que o experimento foi conduzido, pois não se observou um decaimento no pico referente a rodamina, observou-se que se manteve constante por todo o tempo. Assim, com a adição do fotocatalisador, notou-se a degradação do corante RhB, logo nos primeiros minutos. O composto degradou aproximadamente 80 % do corante em 140 min de irradiação com luz UV-vis. Os dados obtidos do tratamento cinético nos mostram um  $R^2$  de 0,95119.

**Figura 4 -** Espectro de adsorção de Rh B (A), curva de decaimento (B) cinética para fotodegradação da rodamina B (C)



Fonte: Autora

Assim, o compósito obtido se mostra promissor para a remoção de corantes orgânicos em recursos naturais. A fase da magnetita influencia diretamente na eficiência do processo, pois se realizou testes para observar isso. Foi testado uma reação de

degradação do corante, apenas com a biomassa in natura, e o resultado após o tempo de 140 minutos, mostrou que o corante não tinha sido degradado. Após isso, fez-se a queima da biomassa in natura sem a ativação do cloreto de ferro. E novamente ao realizar um teste de degradação do corante, foi possível observar que também não sofreu alterações na curva do espectro da rodamina. Sendo assim, aposta-se que o método de impregnação via úmida com adição do cloreto de ferro influencia na presença da fase magnetita no compósito, fazendo assim com que a magnetita seja responsável pela fotodegradação.

## 6) CONCLUSÃO

Os cocos da palmeira ariri foram fracionados gerando epicarpo, mesocarpo e amêndoa. O epicarpo triturado serviu como suporte para a obtenção do compósito carbonáceo de magnetita.

O cloreto de ferro III foi eficiente para impregnação da fase magnetita na matriz carbonáceo formando o compósito desejado como pode ser confirmado pelas análises químicas e morfológicas.

A rota úmida a partir de solução saturada de cloreto de ferro mostrou-se uma boa estratégia para síntese do material magnético.

O compósito carbonáceo de magnetita apresentou bons resultados na reação de fotodegradação da rodamina B, com degradação de 80% no tempo de 140 minutos.

Com base nos resultados obtidos mostrou-se que é possível o aproveitamento da biomassa do coco ariri, tratado quimicamente para aplicação como fotocatalisador.

## REFERÊNCIAS

- Ao, C. H., Lee, S. C., Yu, J. Z., & Xu, J. H. (2004). Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO<sub>2</sub>: effects on the presences of NO, SO<sub>2</sub> and VOCs. *Applied catalysis B: environmental*, 54(1), 41-50.
- Ao, Y., Xu, L., Wang, P., Wang, C., Hou, J., Qian, J., & Li, Y. (2015). Graphene and TiO<sub>2</sub> co-modified flower-like Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: a novel multi-heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 355, 411-418.
- Barros, C. M. B., Oliveira, S. V., Silva, M. C., Cartaxo, J. M., & Fook, M. V. L. (2011) Infrared Spectroscopy in the region X-Ray Diffraction and the mineral trioxide aggregate.
- Boniolo, M. R., Yamaura, M., & Monteiro, R. A. (2010). Biomassa residual para remoção de íons urânio. *Química Nova*, 33(3), 547-551.
- Bozzola, J. J., & Russell, L. D. (1999). *Electron microscopy: principles and techniques for biologists*. Jones & Bartlett Learning.
- Brígida, A. I. S., Calado, V. M. A., Gonçalves, L. R. B., & Coelho, M. A. Z. (2010). Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 832-838.
- Cheng, Z. L., Li, Y. X., & Liu, Z. (2018). Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 585-592.
- Cheng, R., Xiang, B., Li, Y., & Zhang, M. (2011). Application of dithiocarbamate-modified starch for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 188(1-3), 254-260.
- Chieng, H. I., Lim, L. B., & Priyantha, N. (2015). Sorption characteristics of peat from Brunei Darussalam for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution: adsorption isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *Desalination and Water Treatment*, 55(3), 664-677.

Costa, R. P. (2015) Obtenção de carvão ativado em baixa temperatura a partir do endocarpo do coco babaçu para adsorção de hidrocarbonetos. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão.

Cunha, I., CARVALHO, W., & ATAÍDE, C. (2014). Efeito da adição de metais inorgânicos na decomposição térmica de bagaço de sorgo sacarino. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1(1), 724-728.

Da Rosa, A. L. D., Carissimi, E., Dotto, G. L., Sander, H., & Feris, L. A. (2018). Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1302-1310.

Do Amaral, R. (2016) Síntese e caracterização de fotocatalisadores nano estruturados de TTNT e  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ativos no espectro visível. 90 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Dong, Y., He, K., Yin, L., & Zhang, A. (2007). A facile route to controlled synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles and their environmental catalytic properties. *Nanotechnology*, 18(43), 435602.

Dudek, M., Zajac, G., Szafraniec, E., Wiercigroch, E., Tott, S., Malek, K., ... & Baranska, M. (2019). Raman Optical Activity and Raman spectroscopy of carbohydrates in solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 206, 597-612.

Fan, M.; A. G. FS; B., A. G. (2011) Uma revisão sobre a fabricação de substratos para espectroscopia Raman de superfície melhorada e suas aplicações em química analítica. *Analytica chimica acta*, v. 693, n. 1-2, p. 7-25.

Gao, Y., Pu, X., Zhang, D., Ding, G., Shao, X., & Ma, J. (2012). Combustion synthesis of graphene oxide-TiO<sub>2</sub> hybrid materials for photodegradation of methyl orange. *Carbon*, 50(11), 4093-4101.

Gobbo, L. D. A. (2009). *Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Gomes, E. S., Lutzweiler, G., Losch, P., Silva, A. V., Bernardon, C., Parkhomenko, K., ... & Louis, B. (2017). Strategy to design zeolite catalysts in the presence of biomass. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 28-36.

- Guo, H., Niu, C. G., Wen, X. J., Zhang, L., Liang, C., Zhang, X. G., ... & Zeng, G. M. (2018). Construction of highly efficient and stable ternary AgBr/Ag/PbBiO<sub>2</sub> Br Z-scheme photocatalyst under visible light irradiation: Performance and mechanism insight. *Journal of colloid and interface science*, *513*, 852-865.
- Heitmann, A. P., Silva, G. C., Paiva, P. R. P., & Ferreira, A. M. (2014). Síntese e caracterização de compósito magnético nanoestruturado contendo óxido de manganês para remoção de íons Cd (II) do meio aquoso. *Cerâmica*, *60*(355), 429-435.
- Hidalgo, T., Kuhar, L., Beinlich, A., & Putnis, A. (2018). Kinetic study of chalcopyrite dissolution with iron (III) chloride in methanesulfonic acid. *Minerals Engineering*, *125*, 66-74.
- Kabra, K., Chaudhary, R., & Sawhney, R. L. (2004). Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Industrial & engineering chemistry research*, *43*(24), 7683-7696.
- Kotwal, M., Kumar, A., & Darbha, S. (2013). Three-dimensional, mesoporous titanosilicates as catalysts for producing biodiesel and biolubricants. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *377*, 65-73.
- Kumar, V. (2016). Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- Li, J., Sun, F., Gu, K., Wu, T., Zhai, W., Li, W., & Huang, S. (2011). Preparation of spindle CuO micro-particles for photodegradation of dye pollutants under a halogen tungsten lamp. *Applied Catalysis A: General*, *406*(1-2), 51-58.
- Liu, Z., & Wu, B. (2015). One pot synthesis of bismuth–bismuth oxybromide composites with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *31*, 68-75.

- Lobo, A. O., Martin, A. A., Antunes, E. F., Trava-Airoldi, V. J., & Corat, E. J. (2008). Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24(2), 98-103.
- Lopes, O. F., Carvalho, K. T., Avansi, W., Milori, D. M., & Ribeiro, C. (2018). Insights into the photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterostructures prepared by one-step hydrothermal method. *RSC Advances*, 8(20), 10889-10897.
- Magalhaes, F. (2008). Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos.
- Mariano, F. A. F., & Couceiro, P. R. C. (2015). Compósitos à Base de Carvão Ativado de Borra Oleosa e Óxidos de Ferro para Remoção de Contaminantes em Meio Aquoso. *Revista Virtual de Química*, 7(6), 2202-2220.
- Mehl, H., Matos, C. F., Neiva, E. G., Domingues, S. H., & Zarbin, A. J. (2014). Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Quim. Nova*, 37(10), 1639-1645.
- Mehrdad, A., Massoumi, B., & Hashemzadeh, R. (2011). Kinetic study of degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Chemical engineering journal*, 168(3), 1073-1078.
- MEILI, L., SANTOS, L., DOS SANTOS, R., ANDRADE, R., & SOLETTI, J. (2015). Influência da temperatura nos rendimentos dos produtos da pirólise do endocarpo do ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.). *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 2(1), 2009-2015.
- Morin, M., Pécate, S., Masi, E., & Hémati, M. (2017). Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions. *Fuel*, 203, 522-536.
- MOROS, J.; Cassella, R. J.; Barciela-Alonso, M. C.; Moreda-Piñeiro, A.; Herbelo-Hermelo, P.; Bermejo-Barrera, P.; Garrigues, S.; de la Guardia, M.; (2010) *Vibrational Spectroscopy*, 53, 204.
- Murdoch, M. G. I. N., Waterhouse, G. I. N., Nadeem, M. A., Metson, J. B., Keane, M. A., Howe, R. F., ... & Idriss, H. (2011). The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nature Chemistry*, 3(6), 489.

Nashine, A. L., & Tembhurkar, A. R. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of As (III) on coconut (*Cocos nucifera* L.) fiber. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3267-3273.

Noblick, Larry R. A revision of the genus *Syagrus* (Arecaceae); Monograph Phytotaxa, 292–001–262. <https://doi.org/10.11646/phytotaxa.294.1.1>, 2017.

Nogueira, R. F., & Jardim, W. F. (1998). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química nova*, 21(1), 69-72.

Oliveira, L. C., Fabris, J. D., & Pereira, M. C. (2013). Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, 36(1), 123-130.

Onsree, T., & Tippayawong, N. (2017). Application of Gaussian Smoothing Technique in Evaluation of Biomass Pyrolysis Kinetics in Macro-TGA. *Energy Procedia*, 138, 778-783.

Pehlivan, E., & Arslan, G. (2007). Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbents. *Fuel processing technology*, 88(1), 99-106.

Pirhashemi, M., Habibi-Yangjeh, A., & Pouran, S. R. (2018). Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts. *Journal of industrial and engineering chemistry*.

Ptaszkowska-Koniarz, M., Goscianska, J., & Pietrzak, R. (2018). Removal of rhodamine B from water by modified carbon xerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 543, 109-117.

Santos, Carla OP. Aplicações do Método de Rietveld. Instituto de Química. Unesp, 2006.

Saraiva, G. D. (2008). *Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizados* (Doctoral dissertation, Tese de Doutorado. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceara).

Saravanakumar, K., Ramjan, M. M., Suresh, P., & Muthuraj, V. (2016). Fabrication of highly efficient visible light driven Ag/CeO<sub>2</sub> photocatalyst for degradation of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 149-160.



- Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R., & Buddhi, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 13(2), 318-345.
- Shi, L., Liang, L., Ma, J., Meng, Y., Zhong, S., Wang, F., & Sun, J. (2014). Highly efficient visible light-driven Ag/AgBr/ZnO composite photocatalyst for degrading Rhodamine B. *Ceramics International*, 40(2), 3495-3502.
- Silva, L. R. (2013) Produção e Caracterização de filmes de DLC:SiO<sub>x</sub> a partir de misturas gasosas de hidrocarbonetos com silano e óxido nítrico. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons.
- Singh, S., Parveen, N., & Gupta, H. (2018). Adsorptive decontamination of rhodamine-B from water using banana peel powder: A biosorbent. *Environmental Technology & Innovation*, 12, 189-195.
- Snyder, R. W., Thomson, B., Bartges, B., Czerniawski, D., & Painter, P. C. (1989). FTIR studies of polyimides: thermal curing. *Macromolecules*, 22(11), 4166-4172.
- Soria-Verdugo, A., Goos, E., & García-Hernando, N. (2015). Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the distributed activation energy model. *Fuel Processing Technology*, 134, 360-371.
- Staroń, P., Chwastowski, J., & Banach, M. (2017). Sorption and desorption studies on silver ions from aqueous solution by coconut fiber. *Journal of Cleaner Production*, 149, 290-301.
- Stuart, B. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. 1st ed. 2004.
- Teixeira, C., & JARDIM, W. (2004). Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos, Caderno Temático 03. *LQA/Unicamp. Campinas/SP*.
- Teran, F. (2014). Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. *Revista Monografias Ambientais*, 13(3), 3316-3325.

- Veerasingam, S., & Venkatachalapathy, R. (2014). Estimation of carbonate concentration and characterization of marine sediments by Fourier transform infrared spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*, *66*, 136-140.
- Vieira, A. P., Santana, S. A., Bezerra, C. W., Silva, H. A., Chaves, J. A., de Melo, J. C., ... & Airoidi, C. (2009). Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, *166*(2-3), 1272-1278.
- Vieira, A. P., Santana, S. A. A., Bezerra, C. W. B., Silva, H. A. S., Santos, K. C. A., Melo, J. C. P., ... & Airoidi, C. (2014). High performance maleated lignocellulose epicarp fibers for copper ion removal. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *31*(1), 183-193.
- Wang, Z., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., Ye, D., Zhang, B., & Jiao, L. (2018). Thermal analysis of the photothermal effect based droplet microfluidic system. *Chemical Engineering Science*, *186*, 191-198.
- Xie, Y., Dai, Y., Yuan, X., Jiang, L., Zhou, L., Wu, Z., ... & Xiong, T. (2018). Insight on the plasmonic Z-scheme mechanism underlying the highly efficient photocatalytic activity of silver molybdate/silver vanadate composite in rhodamine B degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Yang, F., Yan, N. N., Huang, S., Sun, Q., Zhang, L. Z., & Yu, Y. (2012). Zn-doped CdS nanoarchitectures prepared by hydrothermal synthesis: mechanism for enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*(16), 9078-9084.
- Yang, T., & Lua, A. C. (2003). Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *267*(2), 408-417.
- Yazawa, T., Machida, F., Oki, K., Mineshige, A., & Kobune, M. (2009). Novel porous TiO<sub>2</sub> glass-ceramics with highly photocatalytic ability. *Ceramics International*, *35*(4), 1693-1697.
- Zayed, M. A., Imam, N. G., Ahmed, M. A., & El Sherbiny, D. H. (2017). Spectrophotometric analysis of hematite/magnetite nanocomposites in comparison with EDX and XRF techniques. *Journal of Molecular Liquids*, *231*, 288-295.

Zhang, M., Buekens, A., Ma, S., & Li, X. (2018). Iron chloride catalysed PCDD/F-formation: Experiments and PCDD/F-signatures. *Chemosphere*, *191*, 72-80.

Zhang, Z., O'Hara, I. M., Kent, G. A., & Doherty, W. O. (2013). Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, *42*, 41-49.

Zioli, R. L., & Jardim, W. F. (1998). Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, *21*(3), 319-325.