



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

KLEBSON SOUZA SANTOS

Fotodegradação de espécies cianídricas em água de manipueira com produção simultânea de combustíveis empregando fotocatalisadores do tipo $\text{TiO}_2\cdot\text{Ni}_x\cdot\text{NiO}$

Salvador

2019

KLEBSON SOUZA SANTOS

Fotodegradação de espécies cianídricas em água de manipueira com produção simultânea de combustíveis empregando fotocatalisadores do tipo $\text{TiO}_2\cdot\text{Ni}_x\cdot\text{NiO}$

Orientadora: Professora Dra. Luciana Almeida da Silva

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Salvador

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

SOUZA SANTOS, KLEBSON

Fotodegradação de espécies cianídricas em água de
manipueira com produção simultânea de combustíveis
empregando fotocatalisadores do tipo $TiO_2.Nix.NiO$ /
KLEBSON SOUZA SANTOS. -- SALVADOR, 2019.

118 f. : il

Orientadora: LUCIANA ALMEIDA DA SILVA.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Química) -- Universidade Federal da Bahia,
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA - UFBA, 2019.


1. Fotocatálise. 2. Dióxido de Titânio. 3. Cianeto.
4. Hidrogênio. 5. Água de Manipueira. I. ALMEIDA DA
SILVA, LUCIANA. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

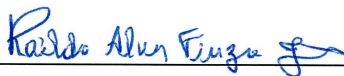
KLEBSON SOUZA SANTOS


“FOTODEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES CIANÍDRICAS EM ÁGUA DE MANIPUEIRA
COM PRODUÇÃO SIMULTÂNEA DE COMBUSTÍVEIS ASSISTIDA POR
FOTOCATALISADORES DO TIPO $TiO_2.Nix.NiO$ ”

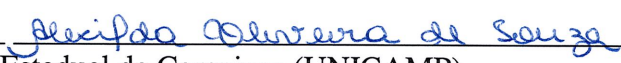
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Luciana Almeida da Silva 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Lucas Bomfim Bolzon 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof^ª. Dr^ª. Suzana Modesto de Oliveira Brito 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof^ª. Dr^ª. Alexilda Oliveira de Souza 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Salvador, 19 de agosto de 2019.

A Mary, minha mãe símbolo de força e coragem.

A professora Regina Terumi Yamaki (*in memoriam*), ícone de grande expressão na formação em química.

Mensagem

Igual o pombo de Osalufã
Que você seja livre para desbravar os mais lindos céus
Jamais perca a sua liberdade!
Voe para o mais alto degrau com fé!
Não pise naqueles que estão em seu caminho, a caminhada
sempre tem espaço para todos
Mas muitos se acham no direito de julgar. Acostuma-se!
É aí que deve morar a sabedoria
Sabedoria em saber que se está escrito nas estrelas
Não há nada no mundo que mudará o seu destino
O obí escreveu teu destino em uma linda cerimônia
Mais uma festa no Orún
Hora do religar-se
Ebá Bábá

Texto: **Philippe Gustave**

Agradecimentos

Agradeço a Deus.

Sou imensamente feliz por ter passado esses últimos cinco anos ao lado de pessoas que foram e são especiais.

Agradeço a minha orientadora Luciana Almeida da Silva, por ser um bom exemplo de educadora e mulher da ciência.

UFBA – IQ, instituição de excelência em formação pessoas para o mundo do trabalho e vida em sociedade.

Gostaria de agradecer a Universidade Federal da Bahia – UFBA / Instituto de Química, por ajudar na construção de um mundo melhor.

Agradeço a Deus mais uma vez pelos amigos e colegas do LPQ: Tuany, Grazielle, Leila Maria, Cristiane, Dalila, Eliane, Madson, Ana Carla, Maria Antonieta, Milena. A UFBA é muito grande e andei por vários laboratórios, assim não poderia esquecer dos amigos do LabCat, GPQQ, LAMUME-IF e todos os outros laboratórios e grupos de pesquisas em que fui acolhido.

É necessário lembrar e agradecer aos amigos de trabalho que ganhei na UEFS. Não poderia esquecer dos meus ex-alunos do IFBA – Eunápolis e da UEFS.

A minha família: Mãe, irmãs e sobrinhos que estão sempre comigo.

Aos amigos/irmãos que juntei até aqui: Wilson Araújo, Bruno Reis, Jurandir, Ícaro Torquato, Caio, Darllen, Márcio, Maurício.

Agradeço também pela amizade e companheirismo de Paula Aparecida (Coo), que entrou junto comigo no jogo.

A minha família aqui em Salvador: Pedro, Elba, Luísa e em especial ao meu companheiro Rone Anderson.

Aos amigos e professores da UESB.

A minha afilhada/irmã/companheira Dilanie Suellen.

Aos bons mestres da UFBA, que tive o prazer de compartilhar minhas dúvidas. Aos colegas participantes do Grupo Bolsistas CAPES.

Ao presidente LULA e a presidenta DILMA por acreditar na educação e depositar credibilidade na classe trabalhadora (ninguém solta a mão de ninguém).

A CAPES – MEC, pela concessão de bolsa de estudo durante todo o período do curso de doutorado.

Resumo

Várias tecnologias avançadas estão sendo desenvolvidas para o tratamento de efluentes contaminantes. Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como foco o desenvolvimento de um sistema fotocatalítico capaz de tratar a água de manipueira, efluente da produção da farinha de mandioca, rico em espécies cianídricas e outros compostos orgânicos, com vistas a redução da carga poluente e ao mesmo tempo, recuperação de parte da energia da biomassa remanescente do beneficiamento do tubérculo. Esse estudo envolveu a síntese de TiO_2 com adição de níquel pelo método sol-gel, empregando diferentes concentrações de Ni, seguido de tratamento térmico em atmosfera oxidante e oxidante/redutora. Os materiais preparados foram caracterizados por técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e, posteriormente, empregados como fotocatalisadores no tratamento fotocatalítico da água de manipueira em um reator de bancada e atmosfera de argônio, irradiado com luz de $\lambda > 370$ nm. Os resultados obtidos após tratamento fotocatalítico por 5 horas demonstram redução na concentração de espécies cianídricas de $8,93 \text{ mg L}^{-1}$ de cianeto total para $5,18 \text{ mg L}^{-1}$ quando tratado com o TiO_2 puro e $0,19 \text{ mg L}^{-1}$ quando tratada com $\text{O-Ni}(15\%)\text{TiO}_2$ (amostra obtida com 15% (mol/mol) de Ni seguido de tratamento térmico em atmosfera oxidante). O monitoramento feito por cromatografia gasosa com detectores TCD e FID, possibilitou a detecção de gases produtos de degradação das espécies cianídricas e matéria orgânica, com a presença de hidrogênio molecular, eteno e nitrogênio molecular. A produção de hidrogênio oscilou na faixa de $2,0761 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ com o uso do TiO_2 dopado com 15% (mol/mol) de Ni reduzido com hidrogênio e de $0,0985 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para o dióxido de titânio puro. Já a taxa de produção de eteno esteve na faixa de $0,0667$ a $1,029 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, para os materiais dopados com níquel em diferentes concentrações, não sendo detectada a produção desse gás quando TiO_2 puro foi usado.

Palavras chave: Água de Manipueira; Fotocatálise; Dióxido de titânio; Níquel; Cianeto; Eteno; Hidrogênio.

Abstract

Several advanced technologies are being developed for the treatment of contaminant effluents. Within this context, the present work focused on the development of a photocatalytic system capable of treating handling cassava of water, effluent from cassava flour production, rich in cyanide species and other methods of use, with a view to reducing pollutant load and At the same time, recovery of part of the biomass energy remaining from the pipe beneficiation. This study involved the exposure of TiO_2 with the addition of nickel by the sol-gel method, using different Ni filters, following the heat treatment in the oxidizing and oxidizing / reducing atmosphere. The prepared materials were characterized by X-ray difrometry techniques, scanning electron microscopy and, subsequently, used as photocatalysts in the photocatalytic treatment of cassava water in an argon bench and atmosphere reactor, irradiated with light $\lambda > 370$ nm. Results after photocatalytic treatment for 5 hours showed a reduction in cyanide species concentration from 8.93 mg L^{-1} total cyanide to 5.18 mg L^{-1} when treated with pure TiO_2 and 0.19 mg L^{-1} when treated with O-Ni(15%) TiO_2 (sample tested with 15% (mol/mol) Ni followed by heat treatment in oxidized atmosphere). Monitoring by gas chromatography with TCD and FID detectors enables detection of gas byproducts of degradation of cyanide species and organic materials, such as the presence of molecular hydrogen, ethylene and molecular nitrogen. Hydrogen production fluctuates in the range $2.0761 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ using 15% (mol/mol) hydrogen-reduced Ni-doped TiO_2 and $0.0985 \mu\text{mol g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ for titanium dioxide pure. There is already an ethylene production index in the range of 0.0667 to $1.029 \mu\text{mol g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, for nickel-doped materials in different tests and not detected in the production of this gas when TiO_2 was used.

Keywords: wastewater; Photocatalysis; Titanium dioxide; Nickel; Cyanide; Ethene; Hydrogen.

Siglas e Abreviaturas

- BC: Banda de Condução
- BV: Banda de Valência
- EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva
- E_{gap} : Energia entre as bandas de condução e de valência
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- POAs: Processos Oxidativos Avançados
- UV-Vis: Ultravioleta-Visível
- UV: Radiação Ultravioleta
- CETENE: Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
- COD: Carbono Orgânico Dissolvido
- ICSD - Inorganic Crystal Structure Database
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry - União Internacional de Química Pura e Aplicada
- CG: Cromatografia Gasosa

Índice de Figuras

Figura	01	Cadeia respiratória e ação do cianeto.....	23
Figura	02	Representação dos principais sintomas que são causados no organismo humano quando exposto ao cianeto/ácido cianídrico.....	25
Figura	03	Planta de mandioca (<i>Manihot esculenta Crantz</i>): raízes, caule e folhas.....	26
Figura	04	Imagem do despejo de água de manipueira em tanque de reserva.....	27
Figura	05	Principais métodos de tratamento de efluentes industriais e suas classificações.....	30
Figura	06	Potenciais de redução padrão de alguns agentes oxidantes.....	31
Figura	07	Esquema representativo dos diferentes modos de aplicação dos POAs.....	32
Figura	08	Representação das bandas de condução e valência em diferentes tipos de materiais.....	38
Figura	09	Representação esquemática dos processos primários do mecanismo de fotoativação.....	39
Figura	10	Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de “bandgap” de alguns semicondutores, em pH=0. As escalas de energia estão em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).....	40
Figura	11	Fases alotrópicas do TiO ₂	43
Figura	12	Aplicações de TiO ₂ Fotocatálise	45
Figura	13	Partícula de um semicondutor quando foto excitado.....	47
Figura	14	Esquema de dopagem do TiO ₂	50
Figura	15	Fluxograma do procedimento de síntese do Ni _(x%) .TiO ₂	54
Figura	16	Fluxograma do procedimento do tratamento térmico adicionais em atmosferas modificadas.....	56
Figura	17	Procedimento geral e da etapa tratamento térmico adicionais em atmosferas modificadas.....	56
Figura	18	Preparação das amostras para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
Figura	19	Mistura confinada no reator sob irradiação UV-visível	62
Figura	20	(A1): Difratoformas de raios-X para amostras de TiO ₂ com Ni em diferentes concentrações e etapas de tratamento térmico em atmosferas controladas.....	69
Figura	20	(A2): Difratoformas de raios-X para amostras de TiO ₂ com Ni a diferentes concentrações e etapas de tratamento térmico em atmosferas controladas.	70

Figura	20	(A3): Difractogramas de raios-X para amostras de TiO ₂ com Ni a diferentes concentrações e etapas de tratamento térmico em atmosferas controladas.	71
Figura	21	(A1): Imagens de MEV para amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera modificada rica em ar sintético (O ₂).....	76
Figura	21	(A2): Imagens de MEV para amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera modificada rica em ar sintético (O ₂).....	77
Figura	21	(A3): Imagens de MEV para amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera modificada rica em ar sintético (O ₂).....	78
Figura	21	(B1): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera rica em hidrogênio.....	79
Figura	21	(B2): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera rica em hidrogênio.....	80
Figura	21	(B3): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera rica em hidrogênio.....	81
Figura	21	(C1): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel sem o tratamento térmico adicional em atmosfera modificada.....	82
Figura	21	(C2): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel sem o tratamento térmico adicional em atmosfera modificada.....	83
Figura	21	(C3): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel sem o tratamento térmico adicional em atmosfera modificada.....	84
Figura	22	Reações de hidrólise da linamarina e formação de HCN.....	87
Figura	23	Correlação entre o teor de níquel adicionado no fotocatalisador e a taxa de eficiência de remoção do CN ⁻ em amostras de água de manipueira.....	89
Figura	24	Correlação entre o teor de níquel adicionado no TiO ₂ e a taxa de produção de eteno.....	91
Figura	25	Avaliação da produção de eteno em solução aquosa água de manipueira resultante do processo de fotodegradação.....	94
Figura	26	Correlação entre o tratamento térmico do fotocatalisador TiO ₂ .NiO/Ni e a taxa de produção de hidrogênio.....	95
Figura	27	Avaliação da produção de hidrogênio em solução aquosa água de manipueira resultante do processo de fotodegradação.....	98

Índice de Tabelas

Tabela	01	Processos industriais que geram efluentes contendo espécies cianídricas.....	21
Tabela	02	Subclassificações dos métodos homogêneos que são aplicados a POAs.....	33
Tabela	03	Principais aspectos positivos e negativos na utilização dos processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes...	34
Tabela	04	Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores	52
Tabela	05	Quantidades empregadas dos precursores nas soluções de partida para a síntese de Ni(X%)TiO ₂	53
Tabela	06	Códigos das amostras com os respectivos teores de Ni (%mol/mol).....	53
Tabela	07	Condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio e eteno	63
Tabela	08	Caracterização inicial da amostra de água de manípueira	65
Tabela	09	Caracterização química de amostras de água de manípueira de 1994 a 2019.....	67
Tabela	10	Principais resultados de diâmetro médio de cristalito obtidos da análise dos difratogramas em diferentes condições	74
Tabela	11	Valor percentual dos elementos titânio e níquel obtidos na análise de MEV- EDS para amostras tratadas em atmosferas ricas em ar sintético (O ₂) e hidrogênio (H ₂) e sem tratamento (STT).....	85
Tabela	12	Teores de titânio e níquel obtidos da análise de EDS de <i>bulk</i> para diferentes grupos de amostras.....	86
Tabela	13	Valores encontrado ao final da degradação de espécies cianídricas em solução aquosa água de manípueira e as variáveis estudadas (tratamento térmico com e sem atmosfera modificada, concentração de níquel e dióxido de titânio puro).	88
Tabela	14	Avaliação da produção de eteno em solução aquosa água de manípueira resultante do processo de fotodegradação.....	92
Tabela	15	Avaliação da produção de hidrogênio em solução aquosa água de manípueira resultante do processo de fotodegradação.....	95

Índice

1.0 Introdução	14
2.0 Objetivos	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3.0 Fundamentação teórica	17
3.1 Questões ambientais: resíduos e as preocupações ambientais	17
3.2 Cianeto: produção, utilização e toxicidade	20
3.3 Mandioca: Processamento e a liberação de cianeto	24
3.4 Processos Oxidativos Avançados – POAs	27
3.5 Fotocatálise	34
3.5.1 Histórico do desenvolvimento da fotocatálise	34
3.5.2 Fundamentos e aplicações	36
3.6 Dióxido de titânio (TiO ₂): estrutura, histórico e aplicação	41
3.6.1 Aplicação do dióxido de titânio em fotocatálise	45
3.6.2 Dopagem do TiO ₂	48
4.0 Parte experimental	51
4.1 Síntese do dióxido de titânio dopado com níquel pelo método sol-gel	51
4.2 Tratamento térmico adicional em diferentes atmosferas (reduzora e oxidante)	54
4.3 Deposição de Platina (Pt)	56
4.4 Caracterização dos materiais	56
4.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)	56
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	58
4.5 Água de manipueira	59

4.5.1. Coleta e acondicionamento das amostras.....	59
4.5.2 Estudo da composição	59
4.6 Tratamento fotocatalítico	60
5.0 Resultados e Discussão	63
5.1 Estudo da composição física e química da água de manipueira	63
5.2 Caracterização estrutural, morfológica e óptica.....	67
5.2.1 Difratometria de Raios X (DRX).....	67
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	74
5.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	84
5.3 Estudo fotocatalítico de degradação de espécies tóxicas.....	86
6.0 Conclusões	98
7.0 Referências	99

1.0 Introdução

De acordo com dados da ONU (*Organização das Nações Unidas*), no planeta vivem mais de sete bilhões de pessoas, podendo ainda chegar aos 8,5 bilhões em 2030, 9,7 bilhões em 2050 e exceder os 11 bilhões em 2100. Com o aumento da população e o crescente processo de industrialização já são esperadas elevações no consumo de combustíveis fósseis como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural [1].

No Brasil, 65,6% da matriz energética tem sido mantida pelas hidroelétricas. No entanto, a dependência por combustíveis fósseis se estenderá até que tecnologias avançadas tornem outras formas de combustível mais atraentes. Neste contexto, as tecnologias de células a combustível operando com hidrogênio surgem como alternativa para conversão de energia [2].

Uma rota promissora envolve a obtenção de hidrogênio a partir de biocombustíveis líquidos derivados da biomassa. Esta escolha representa um passo importante na busca por opções de suprimento energético, principalmente em países onde a oferta de resíduos da agricultura ou da indústria de produtos florestais é mais abundante. O Brasil, por exemplo, possui um dos mais bem-sucedidos programas de biocombustíveis do mundo [**Erro! Indicador não definido.**] [2] [3].

Outro grande problema na atualidade é a contaminação dos mananciais e outros corpos d'água, uma vez que a escassez dos recursos hídricos é crescente e a demanda por água potável aumenta a cada dia [4]. Sendo esse problema consequência da falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que, constantemente, são despejados em ambientes aquáticos trazendo danos quase que imprevisíveis para o corpo hídrico e os seres que desse dependem [5].

Um contaminante que é destacado na literatura e alvo de investigação nesse trabalho são as espécies cianídricas, que podem ter origem natural (plantas) ou sintetizadas em laboratórios. Nos processos industriais, os cianetos são utilizados como insumos ou gerados como subprodutos na galvanoplastia, metalurgia, limpeza de metais, curtimento, produção de pesticidas, extração de metais, em indústrias de corantes e farmacêuticas [6] [7].

As plantas, principalmente os tubérculos, são produtoras de cianeto e ácido cianídrico, como exemplo é possível citar a mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*) e o líquido (manipueira) produzido no seu beneficiamento, para posterior fabricação de amido, farinhas e outros derivados. A composição química da manipueira é variável, sendo o ácido cianídrico (HCN) e o cianeto livre (CN⁻) reconhecidos como os majoritários constituintes tóxicos presentes nesse tipo de efluente [8] [9] [10] [11].

As espécies de cianeto podem ser encontradas nas formas livres ou complexadas com compostos orgânicos ou íons metálicos, fato que pode elevar o grau de toxicidade [12] [13] [14]. Essas espécies químicas apresentam grau variável de estabilidade, bem como de toxidez e tratabilidade, necessitando serem removidos das soluções antes que estas sejam liberadas para o meio ambiente [13] [15].

Uma das formas de tratamento desses compostos orgânicos é através de Processos Oxidativos Avançados (POA), dentre os quais a fotocatalise heterogênea é uma das tecnologias mais promissoras para remediação ambiental e tratamento de efluentes em geral, inclusive na oxidação de espécies aniônicas. Essa técnica consiste na excitação eletrônica de um semicondutor, denominado de fotocatalisador, de preferência pela luz solar [16].

Esse processo é fundamentado na utilização de um fotocatalisador/semicondutor que ao ser submetido a radiação eletromagnética atua como agente oxidante forte, gerando radical hidroxil (HO•), que por sua vez reage com as mais diversas moléculas, degradando-as em CO₂, H₂O e outros compostos inorgânicos [17].

A utilização de semicondutores nanocristalinos na degradação fotocatalítica dos poluentes surge como uma alternativa de descontaminação ambiental e tratamentos de efluentes industriais e residenciais. Fotocatalisadores ativados por luz UV-vis produzidos pela hibridização de materiais, nas formas de heteroestruturas, pode resultar em um material com regiões ricas em elétrons e outras ricas em lacunas, melhorando a eficiência de separação espacial de cargas [18].

Sendo então objetivo desse estudo o uso da POAs/Fotocatálise com auxílio do semicondutor TiO₂ com ou sem a presença níquel para degradação de espécies cianídricas em água de manipueira com produção simultânea de combustíveis limpas.

2.0 Objetivos

2.1 Objetivo geral

- Avaliar a atividade fotocatalítica de semicondutores a base de dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de titânio modificado com níquel, com a finalidade de degradar espécies cianídricas em amostras de água de manípueira, visando também recuperar parte da energia contida no efluente para a produção de combustíveis.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar semicondutores de dióxido de titânio puro e dióxido de titânio modificado $\text{Ni}(X\%)/\text{TiO}_2$ com diferentes teores de níquel (1 - 15% m/m);
- Analisar os fotocatalisadores por diferentes técnicas de caracterização: DRX, MEV, EDX de superfície e EDX de *bulk*;
- Avaliar o comportamento do $\text{Ni}(X\%)/\text{TiO}_2$ frente a condição de tratamento térmico em atmosfera de oxidante e redutora;
- Avaliar a atividade fotocatalítica de TiO_2 e $\text{Ni}(X\%)/\text{TiO}_2$ no tratamento da água de manípueira em condições anaeróbicas;
- Monitorar a concentração de cianeto total na fase líquida e os efluentes gasosos produzidos durante o tratamento fotocatalítico.
- Caracterizar as amostras de água de manípueira com a determinação de carbono orgânico total, sólidos totais dissolvidos, DBO, DQO, cianeto total e metais por ICP-MS.

3.0 Fundamentação teórica

3.1 Questões ambientais: resíduos e as preocupações ambientais

Pode-se dizer que o meio ambiente é dividido em duas grandes partes. A primeira está relacionada com o ambiente físico, sendo descrito como os fatores físicos externos; nesse tocante, estão inseridos temas como ar, água e terra (ambiente abiótico). Por outro lado, a segunda se associa ao ambiente de vida (biótico), constituído por todos os organismos vivos [19]. As perturbações por ações naturais ou decorrentes das ações humanas devem sempre ser corrigidas com a finalidade de não comprometer os ciclos naturais e o equilíbrio entre os componentes essenciais para manutenção da vida [20].

A civilização desenvolveu um comportamento atípico em relação aos demais seres vivos, no sentido de consumir recursos naturais além do necessário à sua subsistência. Desta forma, a humanidade passa a consumir cada vez mais os recursos não renováveis e ainda gera volume excessivo de agentes poluentes durante todas as etapas da cadeia de produção e consumo [21] [22] [23].

Com o aumento na produção de bens de consumo nas últimas décadas, o mundo experimentou o crescimento econômico, social e político. Entretanto, o grande preço pago por essa nova condição é a presença de componentes químicos em proporções inúmeras vezes maiores que a do período pré-industrial, ou até mesmo, o surgimento de moléculas indesejáveis para a manutenção da vida de variadas espécies de seres vivos [24]. Substâncias orgânicas, em particular, têm ampla utilização e, em muitos casos, estão associadas a riscos à saúde de seres humanos, animais e de corpos d'água em diferentes partes do mundo [25].

A quantidade de produtos químicos disponíveis comercialmente está na faixa de aproximadamente 30.000, e não se sabe muito sobre a ocorrência e destino no ambiente da maioria deles [26].

Dentro deste contexto, estão os maiores desafios em propor formas de erradicação ou tratamento de compostos com caráter de macro ou micropoluentes emergentes. Os agentes poluentes mais comuns são medicamentos, antibióticos, produtos derivados de processos industriais e agentes patogênicos que estão sendo

detectados nas cadeias de diferentes ecossistemas por meio de métodos químicos de monitoramento [27].

É possível relatar que desde o século XVIII, com o advento da revolução industrial e, conseqüentemente, a inserção de máquinas a vapor, o mundo entrou em um sistema avançado de desenvolvimento. O favorecimento da mão de obra barata e desenvolvimento da economia orquestraram ganho econômico e diminuíram a preocupação com os possíveis danos ou impactos causados ao meio ambiente. As primeiras investigações são referentes às emissões antrópicas de gases para a atmosfera, em que é possível destacar que o homem é responsável pela produção anual de 110 milhões de toneladas de gases como o SO₂ nos níveis mais baixos da atmosfera (próximo a superfície terrestre, tendo como referência o nível do mar), isso por consequência da queima de combustíveis fósseis e carvão [28].

As políticas ambientais nascidas nos séculos XX e XXI declaram que o monitoramento ambiental visa compreender de modo permanente os danos causados ao ar, água, solo e a toda biota. O monitoramento também é útil para traçar mecanismos de remediação aos danos potenciais causados ao ambiente físico e o ambiente de vida [29].

Em 2014, a União Europeia (UE) estimou em 2.503 milhões de toneladas de resíduos químicos (sólidos e líquidos) gerados apenas nos países membros da UE. Esse valor é apontado como o mais elevado para a série histórica de 2004 a 2014. O estudo revela que existe uma relação entre a quantidade total de resíduos produzidos com a população e a dimensão econômica de um país [30].

No Brasil não existem dados precisos ou relatórios com atualizações sobre a real situação da geração de resíduos industriais e os dados estatísticos já existentes ainda não são conclusivos acerca da verdadeira carga anual produzida e os impactos no ambiente. Somente em 2002, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) aprovou a resolução de nº 313, que dispõe sobre a obrigatoriedade da criação do Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, ainda assim com baixa aceitação por parte dos estados da federação [31].

A legislação brasileira em sua Lei n. 6.938/81 dispõe sobre definição de poluição como sendo a degradação ambiental causada de modo natural ou provocado por ação humana. É necessário enfatizar que essa lei e sua definição se aplicam quando os danos que são causados de modo direto ou não passam a prejudicar a

saúde, segurança e todos as condições de bem-estar da população. Ainda nessa lei o termo poluente é considerado como toda ou qualquer forma de matéria ou energia que provoque danos permanentes ou temporários ao meio ambiente [32].

Meirelles e Machados [33] [34] fizeram interpretações das leis citadas acima, definindo poluição como toda alteração das propriedades naturais do meio ambiente, causada por agente de qualquer espécie prejudicial à saúde, à segurança ou ao bem-estar da população sujeita aos seus efeitos. Segundo SILVA (1995) [35], a alteração ambiental é o modo mais pernicioso de degradação do meio ambiente natural, destacando como ponto central as possíveis modificações causadas ao ar, água, solo e tudo que mais venha compor qualquer ecossistema. Nesse sentido, Miller [36] afirma que a introdução de substâncias ou componentes de natureza estranha que venham a alterar as condições do ar, água, solo ou modificar meios de manutenção da saúde, sobrevivência humana ou de outros organismos vivos deve ser monitorada pelos órgãos com caráter de fiscalização e punição.

A poluição de corpos hídricos devido aos despejos de efluentes industriais que contenham compostos orgânicos e inorgânicos, por exemplo, é considerada um problema ambiental e de saúde pública [37]. A lei brasileira nº 73.030/73 define poluição hídrica como sendo qualquer alteração de propriedades físicas, químicas ou biológicas em corpos d'água, e que esse tipo de poluição possa trazer prejuízo à saúde, à segurança e ao bem-estar das populações, além de causar danos à flora e à fauna, ou comprometer o uso de rios e outras fontes de água para fins sociais e econômicos [38].

As indústrias de exploração de minério são citadas como a maior produtora de despejos de contaminantes em corpos aquáticos e, no Brasil, é responsável por grandes tragédias humanas e ambientais ocorridas recentemente em Minas Gerais [39] [40]. A atividade de mineração em todo mundo é responsável pela produção de seis bilhões de toneladas de resíduos sólidos e líquidos. Essa carga de poluente é referente ao processamento de apenas 900 milhões de toneladas de matérias primas. No levantamento do ano de 2006, chegou-se à conclusão que apenas 0,15% de toda matéria prima tratada tem como destinação final o consumidor e o restante são transformados em rejeitos (resíduo) com destino à água e ao solo [41].

As parcerias socioambientais existentes entre os diferentes países, em muitas vezes, são ineficientes quando o assunto é produção e controle de produtos com

potenciais danosos para o meio ambiente. Os vários acordos que foram realizados com a finalidade de diminuição ou busca por mecanismos com menor poder de letalidade para o planeta são inúmeras vezes descumpridos, por vez que é sempre visando o lucro (bem do capital) independente de danos ao planeta.

3.2 Cianeto: produção, utilização e toxicidade

Nos processos industriais, os cianetos são utilizados como insumos ou gerados como subprodutos na galvanoplastia, metalurgia, limpeza de metais, curtimento, produção de pesticidas, em indústrias de corantes e farmacêuticas [42].

A maior parte de cianeto é gerada por aplicações na metalurgia extrativa de ouro e prata e na galvanoplastia. A Tabela 01, descreve alguns modos de uso nas diferentes indústrias e os subprodutos presentes.

Tabela 01: Processos industriais que geram efluentes contendo espécies cianídricas.

Processo Industrial	Principais Espécies presentes
Metalurgia extrativa de metais preciosos (Ag, Au)	Cianeto livre, complexos cianometálicos de Fe(II), Cu, Zn, Cd e Ni.
Indústria de galvanoplastia	Cianeto livre, complexos cianometálicos de Fe(II), Cu, Zn, Cd, Ni, Cr, Pb.
Indústria Siderúrgica	Cianeto Livre
Processos de produção de energia termoelétrica durante a pirólise de carvão	Cianeto Livre
Produção de acrilonitrila	Cianeto Livre
Indústria Fotoquímica	Cianeto livre, ferrocianetos
Indústria Farmacêutica	Cianeto livre, cianetos orgânicos
Indústria petroquímica	Cianeto livre

Fonte: GONÇALVES (2004) Apud TENDULKAR & AGNIHOTRI (2002) (Adaptado) [43].

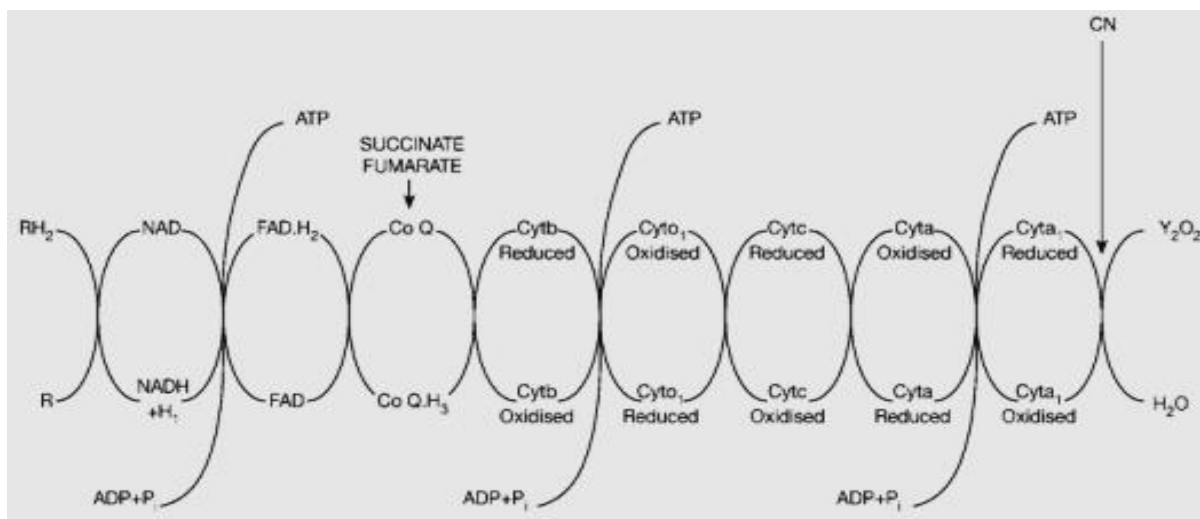
Nos últimos anos, a produção mundial de cianeto aumentou devido à introdução de novos mercados. Cianeto é usado principalmente para processamento de ouro em atividades de mineração. Esse metal está presente em minérios em concentrações muito baixas, de modo que a utilização de reagentes a base de cianeto, no chamado processo de cianetação, é o único método economicamente viável para a extração de ouro [44].

O cianeto é fabricado e distribuído em uma variedade de formas físicas e químicas, tais como briquetes de cianeto de sódio, cianeto de cálcio e cianeto de sódio. A forma escolhida geralmente depende da disponibilidade, da distância da fonte e custo. Para uma utilização segura, reagentes de cianeto devem ser dissolvidos em soluções alcalinas para evitar a volatilização de cianeto de hidrogênio que é um potente gás letal [45].

Os compostos de cianeto, em sua forma simples ou complexada com íons metálicos são altamente tóxicos tanto para o homem quanto para o meio ambiente. A toxicidade de soluções aquosas contendo cianeto está diretamente relacionada com a estabilidade dos compostos cianídricos e sua capacidade em gerar íons cianeto [46].

O cianeto é tóxico para a vida nos meios aquático, terrestre e aéreo. Por vez que o cianeto não se acumula no organismo, mas por causa da sua capacidade de complexar o ferro da hemoglobina pode inibir a transferência de oxigênio para as células, causando assim asfixia dos animais e dos seres humanos [47] [48]. Uma vez dentro do corpo, o cianeto é rapidamente distribuído, afetando processos vitais. Várias enzimas do corpo humano são fortemente inibidas pelo HCN, considerado mais tóxico que o íon CN^- , inclusive a enzima citocromo C-oxidase, responsável pela respiração celular [49] [50]. Os mecanismos incluem combinação com íons metálicos essenciais, formação de cianidrinas e sequestro de enxofre, sendo apontado também como alvo principal a citocromo C-oxidase, a enzima terminal da cadeia respiratória, que envolve a interação com o íon férrico do citocromo a3 (Figura 01), causando danos ao sistema nervoso e falência do organismo [51].

Figura 01. Cadeia respiratória e ação do cianeto.



Fonte: CUMMINGS (2004) [51].

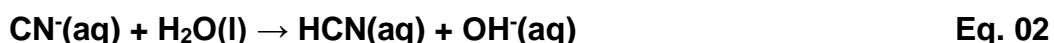
Cianeto Livre existe em duas formas, como o íon cianeto (CN^-) e ácido cianídrico (HCN). Estes são liberados em soluções aquosas por dissolução e dissociação de complexos e compostos cianídrico [52]. Independente da forma, são poluentes altamente tóxicos, sendo ainda apresentados como substâncias de caráter misto, ou seja, podem, a depender da rota de origem, ser classificados como poluentes orgânicos e inorgânicos [53].

Para uma pessoa adulta, a dose letal média para ingestão de cianeto presente como HCN ou sal de metal alcalino está na faixa de 1 a 4 mg/kg. Em exposições respiratórias ao HCN em concentrações de 100 a 300 mg/L, a morte ocorre entre 10 e 60 minutos. Para o HCN absorvido pela pele, a dose letal fica em torno de 100 mg/kg de peso do corpo humano [50] [54].

Existem evidências dos efeitos adversos do cianeto em longo prazo no organismo do homem e de outros animais expostos à comida ou bebida cianogênica. Várias desordens neuromusculares, psicológicas e mentais são acentuadas por má-nutrição, pois o cianeto diminui o apetite [54]. A toxicidade é diretamente relacionada à habilidade das espécies cianídricas de dissociar em solução (Eq. 01) dando o cianeto livre e, então hidrolisar para HCN (Eq. 02), de acordo com as reações:



Onde M é um cátion, geralmente, íon sódio, potássio ou amônio. Nestes casos x é igual a 1.



A toxicidade das soluções de complexos depende da quantidade de íon cianeto livre presente. Complexos que prontamente se dissociam em solução aquosa são altamente tóxicos por causa da disponibilidade do cianeto livre. Assim, os cianetos mais tóxicos são geralmente os sais simples, os quais são facilmente solúveis em água (NaCN, KCN, Ca(CN)₂ e Hg(CN)₂). Alguns sais simples como Cu(CN)₂, Zn(CN)₂, Ni(CN)₂ e AgCN são relativamente insolúveis liberando menos CN⁻ na água. Pequenas mudanças de pH modificam a toxicidade dos complexos cianometálicos. Mesmo aumentos de pequena ordem no pH reduzem a toxicidade destes complexos [50] [54].

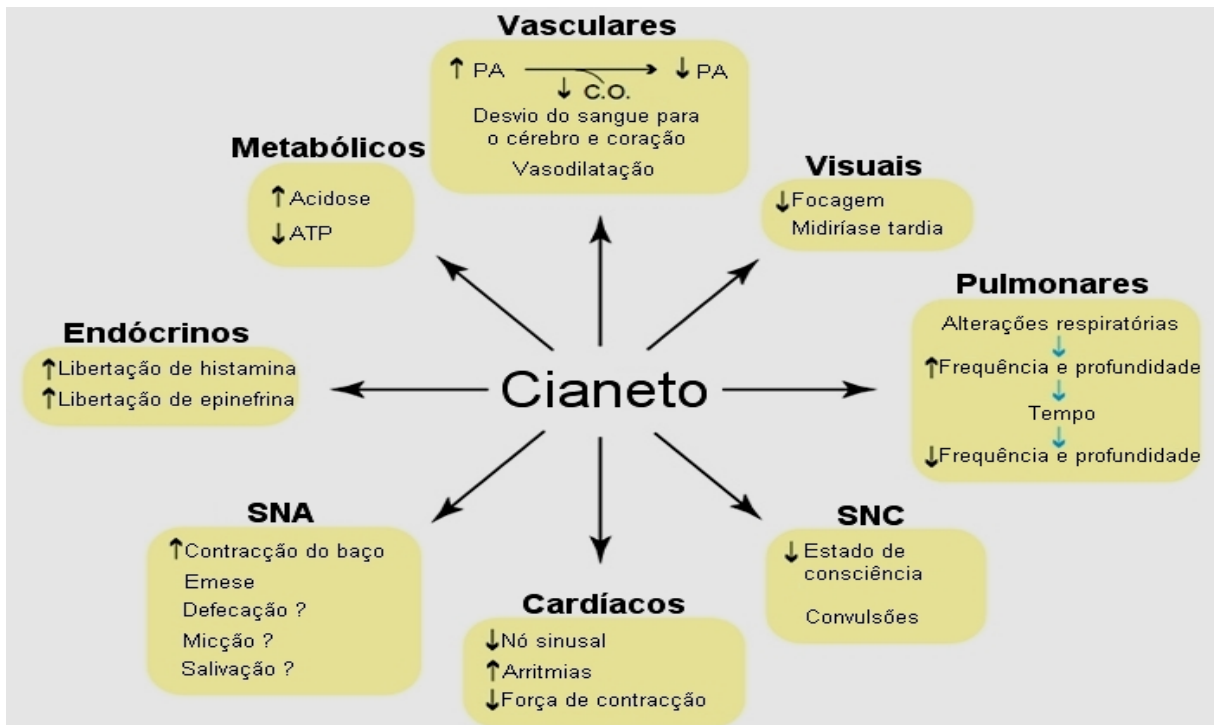
A toxicidade dos cianetos para peixes e outras espécies aquáticas é afetada pela temperatura, oxigênio dissolvido e concentração de minerais em solução. Quanto menor o pH, maior a proporção de HCN não dissociado. A toxicidade dos cianetos também aumenta com o aumento da temperatura. Um aumento na temperatura de 10° C duplica ou triplica a ação letal. A toxicidade para espécies aquáticas tem sido tomada como 0,025 mg/L de CN⁻. Os microrganismos são os mais tolerantes [55], já os peixes e demais organismos aquáticos são particularmente sensíveis à exposição a este contaminante ambiental, bem como mamíferos que façam uso do recurso aquático contaminado com cianetos e derivados.

Concentrações de cianeto livre no ambiente aquático variando num intervalo de 0,005 a 0,007 mg/L podem reduzir o desempenho vital, o que pode levar a diminuição de população de peixes e outros animais e inibir a reprodução para muitas espécies. Concentrações de 0,020 a 0,076 mg/L de cianeto livre podem causar a morte de várias espécies e concentrações superiores a 0,200 mg/L exercem um rápido efeito tóxico para a maioria dos indivíduos codependentes daquele habitat [56].

Como o cianeto não sofre acumulação ou biomagnificação, uma exposição crônica dos organismos a concentrações sub letais não parece resultar em toxicidade aguda. Não existem evidências de que uma exposição crônica ao cianeto possa causar efeitos teratogênicos, mutagênicos ou carcinogênicos. A Figura 02 representa os possíveis danos causados ao corpo humano, quando este é exposto a diferentes

formas de cianeto/ácido cianídrico [57] [58]. Sendo necessário comentar que não somente a exposição pode acarretar danos ao ser vivo, mas também a concentração e o tempo de exposição são fatores importantes.

Figura 02: Representação dos principais sintomas que são causados no organismo humano quando exposto ao cianeto/ácido cianídrico.



[↑] Elevação de danos ao organismo vivo e concentrações enzimáticas ; [↓] Diminuição de funções vitais ou de balanços fluidos corporais que sejam essenciais; [?] ainda em fase de estudo, porém sem dados conclusivos.

Fonte: GUPTA, R., *Handbook of toxicology of chemical warfare agents*, Academic Press, 2009.

3.3 Mandioca: Processamento e a liberação de cianeto

Uma outra forma importante de liberação de cianeto para o ambiente é a produção de farinha e fécula de mandioca. A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), representada na Figura 03, pertencente à família das Euforbiáceas, é uma espécie de origem latino-americana e sua produção está voltada principalmente para o consumo humano. Mais de 80 países produzem mandioca, sendo que o Brasil participa com mais de 75% da produção da América Latina, com cerca de 15 milhões de toneladas de raízes [59].

Figura 03: Planta de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz): raízes, caule e folhas.



Fonte: EMBRAPA – Mandioca (Cruz das Almas – BA).

De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do país, em termos de área cultivada com 1,9 milhões de hectares, e o sexto em valor de produção com 26,1 milhões de toneladas [60].

A cultura da mandioca é considerada a principal fonte de carboidrato para mais de 925 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento. Assim tem-se a Nigéria como o maior produtor mundial de mandioca no ano de 2011, com 52,403 milhões de toneladas, seguida pelo Brasil (25,441 milhões de toneladas) e Indonésia (24,010 milhões de toneladas) [61].

Dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) indicam que, até 2011, o Brasil destacava-se como o segundo maior produtor mundial de mandioca, com mais de 25,4 milhões de toneladas. Para 2017, a FAO indica recuo na produção brasileira de mandioca, para 20,1 milhões de toneladas, o que deixaria o país em quarto lugar entre os maiores produtores do mundo, sendo superado por Nigéria, Tailândia e Indonésia [62].

Ainda de acordo com dados da FAO (2018), entre 1997 e 2016, a produtividade média da mandioca no Brasil teve crescimento de 0,7% ao ano, enquanto, no mesmo período, na Tailândia – principal produtor e exportador mundial de fécula de mandioca –, o acréscimo anual foi de 2,1%. O crescimento da produção brasileira nos últimos

20 anos foi de apenas 0,5% ao ano, enquanto que, no país asiático, foi de 4% [61] [62].

No Brasil, a região Nordeste foi a que mais produziu mandioca, aproximadamente oito milhões de toneladas no ano de 2011. Dentre os estados da referida região brasileira, os três maiores produtores foram: Bahia, que produziu 2.966.230 toneladas de mandioca; Ceará e Pernambuco cujas respectivas produções foram de 836.606 e 520.330 toneladas [63].

Do beneficiamento das raízes de mandioca para fabricação de farinha de mesa e fécula são gerados dois tipos de resíduos: a) sólidos, compostos pelas partes lenhosas das raízes, pelas porções fibrosas retidas em peneiras e pelos bagaços da mandioca e b) líquidos, constituídos da água de lavagem das raízes e da água de prensagem da mandioca, esta última comumente denominada manipueira [64] (Figura 04). As águas de lavagem são produzidas em maior quantidade, sendo gerados em média 2m³ por tonelada de mandioca processada e para esta mesma quantidade de raízes (1 tonelada) é gerado um volume médio de 250,0 L de manipueira [65].

Figura 04: Imagem do despejo de água de manipueira em tanque de reserva.



Dessa forma, entre os diversos subprodutos gerados no processamento da mandioca têm-se a manipueira, líquido leitoso amarelo-claro resultante da prensagem da massa ralada das raízes de mandioca utilizadas para a produção de farinha e do processo de extração e purificação da fécula [66]. A manipueira é um resíduo líquido rico em açúcares, amidos, proteínas, linamarina, sais e outras substâncias [67]. Na Figura 04 é apresentado a imagem de despejo de água de manipueira após etapa de prensagem.

Tanto a mandioca quanto a manipueira contêm ácido cianídrico, que é considerado venenoso e nocivo à alimentação humana e animal [66] [68]. Esse resíduo é, em geral, despejado em grande quantidade a céu aberto ou em cursos d'água, agredindo o meio ambiente com elevada carga de matérias orgânicas e ácido cianídrico [66].

De todos os resíduos advindos do processamento da mandioca este é o mais poluente e tóxico, pois possui elevada carga orgânica e a linamarina, que é um glicosídeo cianogênico, do qual provém o ácido cianídrico (HCN), podem trazer sérios problemas ambientais, como a redução do oxigênio dissolvido e eutrofização dos corpos d'água, morte da fauna aquática e dos animais que consomem a água com excesso de gás cianídrico [68] [69].

Uma das formas de tratamento desses compostos é através de Processos Oxidativos Avançados (POA), dentre os quais a fotocatalise heterogênea é uma das tecnologias mais promissoras para remediação ambiental e tratamento de efluentes em geral, inclusive na oxidação de espécies aniônicas [70].

3.4 Processos Oxidativos Avançados – POAs

Os impactos negativos da urbanização sobre o ciclo hidrológico que culminam na perda das potencialidades de uso da água resultam tanto da impermeabilização do solo (aumento da velocidade e do volume de escoamento superficial das águas; aumento do número e da frequência das inundações; incremento da poluição difusa pela lavagem das superfícies urbanizadas) quanto do próprio consumo de água em escala urbana (lançamento de esgotos com ou sem tratamento nos cursos d'água; aumento da DBO nos corpos hídricos e diminuição da capacidade de autodepuração)

[71] [72]. Nas bacias mais urbanizadas, especialmente nos países em desenvolvimento, o uso doméstico da água costuma ser o principal responsável pela poluição orgânica dos rios [72] [73].

Existem duas estratégias adotadas no controle da poluição aquática:

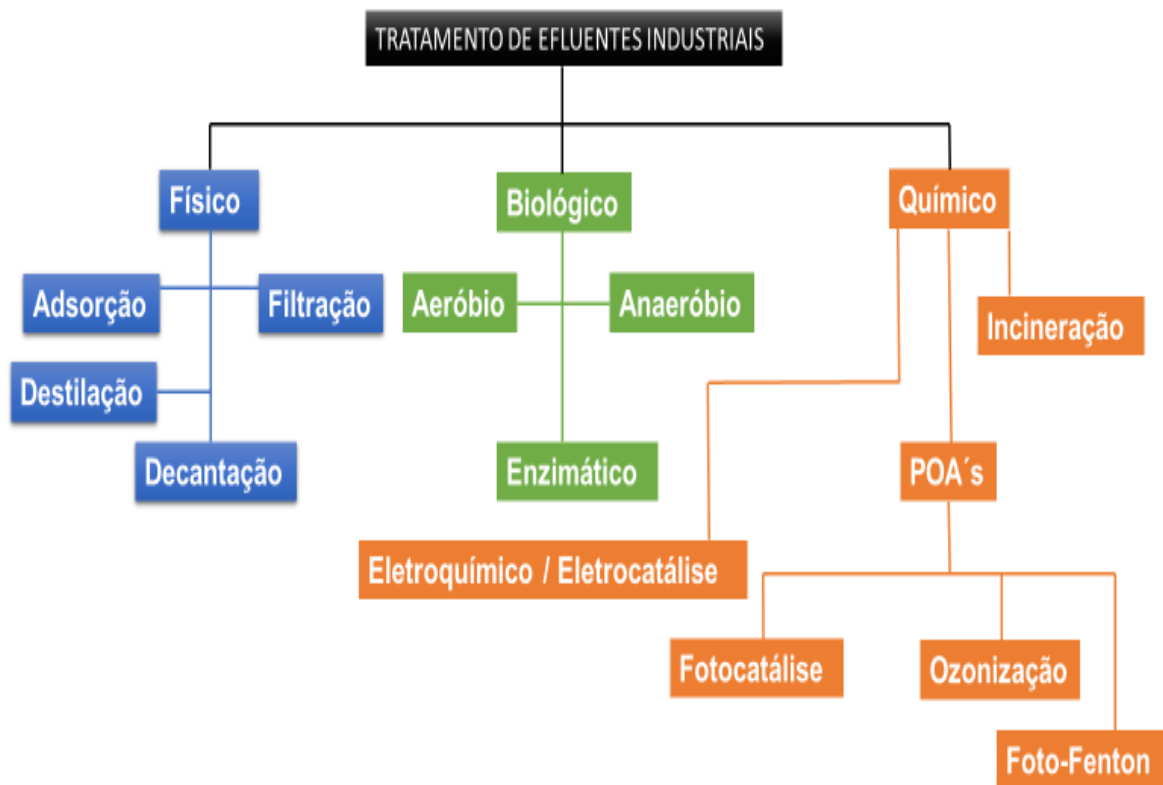
- Redução na fonte;
- Tratamento dos rejeitos de forma a remover os contaminantes ou ainda de convertê-los a uma forma menos nociva.

A redução na fonte pode ser aplicada a contaminantes provenientes de fontes pontuais ou difusas [73]. As fontes pontuais compreendem a descarga de efluentes a partir de indústrias e estações de tratamento de esgoto, dentre outras. Estas fontes são de identificação simples, e, portanto, podem ser facilmente monitoradas e regulamentadas. É relativamente fácil se determinar a composição destes resíduos, assim como definir seu impacto ambiental. Além disso, é possível responsabilizar o agente poluidor, caso haja necessidade. As fontes difusas, ao contrário, apresentam características bastante diferenciadas. Elas se espalham por inúmeros locais e são particularmente difíceis de serem determinadas, em função das características intermitentes de suas descargas e também da abrangência sobre extensas áreas [73] [74] [75] [76].

Os poluentes são em sua maioria derivados de processos químicos industriais, em que esses compostos produzidos colaboram para a devastação ambiental, todavia, são cada vez mais necessários para a manutenção da obtenção de produtos para os anseios da sociedade moderna [75]. Paralelo a esses sistemas estão as leis que cobram a responsabilidade e as possíveis ações mitigadoras para enfrentar crises da sociedade moderna [77] [78].

Como possibilidade de ação para diminuir os impactos causados no ambiente por diferentes compostos orgânicos e inorgânicos surgiram os métodos convencionais de tratamento de efluentes contaminados, em que cada sistema é classificado em físico, biológico ou químico. A Figura 05 esquematiza de maneira geral os principais métodos de tratamento de efluentes industriais [79].

Figura 05: Principais métodos de tratamento de efluentes industriais e suas classificações.



Fonte: Adaptação - STASINAKIS (2008) [79].

Todos os métodos envolvidos nos processos de tratamento ambiental são também classificados em destrutíveis e não destrutíveis, levando sempre em consideração o grau de toxicidade e natureza do poluente [80] [81].

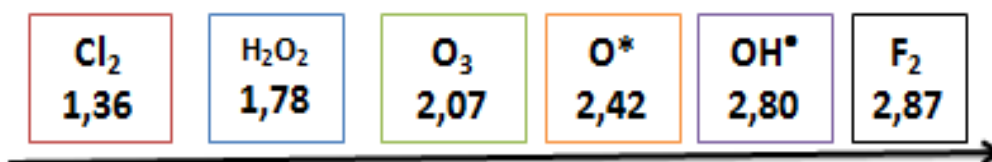
Os métodos não destrutivos são aqueles resultantes apenas da transferência de fase do poluente, ou seja, é simplesmente transferir o poluente que antes se encontrava na fase líquida para o material sólido (por adsorção). Esses métodos são reportados em artigos com a temática de remediação ambiental, em que sua maioria faz o emprego de métodos de adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose reversa e outros. Já os métodos destrutivos são aqueles capazes de fazer a total degradação/mineralização dos poluentes quando uma determinada matéria rica em poluentes é tratada em meio altamente oxidante, o que poderá estimular sua eliminação total [77] [79] [82].

Nos conjuntos de métodos que podem ser considerados destrutíveis, tem-se a biodegradação (que tem a característica de ser lenta e ineficaz para muitos compostos orgânicos e inorgânicos) a cloração e a ozonização (que são também relativamente

ineficazes e apresentam elevados custos operacionais). Ainda se tem os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que visam degradar totalmente os poluentes, com uma economia de tempo e menor custo operacional [80] [81] [82] [83].

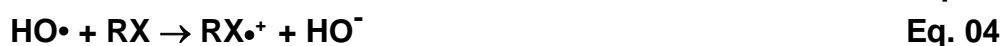
Os processos oxidativos avançados vêm atraindo grande interesse na comunidade científica por serem mais sustentáveis em longo prazo e se basearem em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes. De modo geral são baseados na formação de radical hidroxil ($\text{HO}\cdot$), que é um agente oxidante com elevado poder de degradação (Figura 06). Por apresentar alta reatividade ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$, próximo ao do flúor, o mais poderoso agente oxidante, $E^\circ = 2,87 \text{ V}$), radicais hidroxil podem reagir com grande variedade de classes de compostos orgânicos e, em alguns casos, compostos inorgânicos, promovendo a total mineralização do material e gerando compostos com menor nocividade para o ambiente, por exemplo, CO_2 e água [84] [85].

Figura 06: Potenciais de redução padrão de alguns agentes oxidantes.



Os POAs têm como peculiaridade a facilidade de tratamento *in situ*, pois no meio reacional pode ser gerado radical hidroxil, além da possibilidade de adição de oxidantes auxiliares, como H_2O_2 ou O_3 . A combinação de agentes oxidantes é bem-vinda durante o tratamento de moléculas de diferentes poluentes, uma vez que vão fortalecer ou favorecer a formação de mais radicais hidroxil, que atacam os resíduos pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações no caso de compostos orgânicos [86] [87].

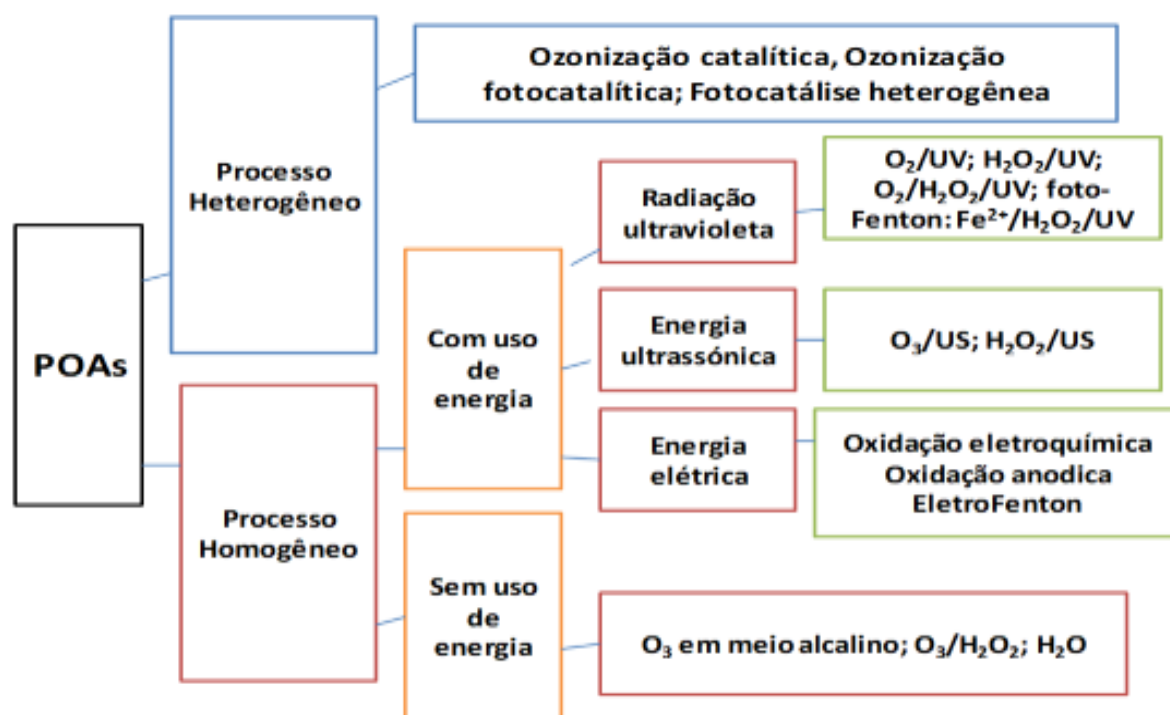
A oxidação de compostos orgânicos (representados por RH, RX e PhX) pelo radical hidroxil ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de átomo de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar, equações 03, 04 e 05, respectivamente [88]:



Durante o processo de degradação de amostras ambientais podem ser formados diferentes radicais livres quando, no meio reacional, utiliza-se um agente oxidante, como o ozônio ou peróxido de hidrogênio, além da radiação UV, ou de combinações como O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no chamado Reagente de Fenton [89].

Os POAs dividem-se em processos homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos são os processos que no meio reacional não existe a possibilidade de diferenciar as fases (catalisador e resíduo orgânico ou apenas o resíduo orgânico) e os heterogêneos são decorrentes da presença de mais de uma fase, geralmente com o uso de espécie catalisadora sólida. De modo geral, os catalisadores são adicionados na forma de sólidos, o que pode favorecer o contato com o substrato ou resíduos orgânicos, formando duas ou mais fases. Além das espécies catalisadoras, pode ou não ser inserida uma fonte de radiação, tendo como resultado a formação de radical hidroxil [90] [91]. A Figura 07 apresenta uma listagem de possibilidades oferecidas pelos POAs.

Figura 07: Esquema representativo dos diferentes modos de aplicação dos POAs.



Fonte: SHARMA (2011) adaptado da referência [92]

O esquema apresentado na Figura 07 é reportado em trabalhos sobre as aplicações de processos oxidativos avançados para tratamento de diferentes matrizes. No entanto, existe a possibilidade da combinação de diferentes POAs para o aumento da eficiência de remoção de poluentes em efluentes industriais [92]. Geralmente, a fotólise direta, com radiação ultravioleta, combinada com outros agentes oxidantes é utilizada em sistemas homogêneos com o objetivo de acelerar a formação de radicais hidroxil [95]. Os textos da área de ciências ambientais apontam que o êxito da utilização dos processos oxidativos avançados deve-se à sua alta eficiência e versatilidade, uma vez que todas as classes de compostos podem ser totalmente mineralizadas [93] [94]. Existe grande volume de trabalhos que são classificados sob a definição ampla de POA. Dentre os diversos tipos disponíveis, os métodos que combinam dióxido de titânio/UV, peróxido de hidrogênio/UV e as reações de Fenton parecem ser algumas das mais populares tecnologias para tratamento de águas residuais [95].

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US Environmental Protection Agency* - US EPA) menciona os POAs como métodos fundamentais para as remediações de problemas ambientais, além de classificá-los em processos que fazem uso de luz (fotoquímico) e os que não usam a luz (não fotoquímico), como descreve a Tabela 02.

Tabela 02: Subclassificações dos métodos homogêneos que são aplicados a POAs.

<i>Fotoquímico</i>	<i>Não fotoquímico</i>
UV-V ^{1*}	Fenton
UV/PO ^{2*}	O ₃ /H ₂ O ₂
Foto-Fenton	Oxidação eletroquímica
POAs Sensibilizados	Oxidação pela água supercrítica
	Descarga elétrica em plasma não térmico
	Raio γ
	Raio χ
	Feixe de elétrons
	Cavitação

1* Ultravioleta de Vácuo (UV-V): caracteriza-se pela fotólise da água utilizando radiação UV de um comprimento de onda menor que 190 nm produzindo HO• e radicais de hidrogênio (H•). Os resultados

obtidos em escala de bancada indicaram que a fotólise através do UV-V é eficaz no tratamento da água e dos fluxos de ar úmidos contaminados.

2* - Ultravioleta (UV)/Processos Oxidativos: geralmente envolvem geração de HO• por meio da fotólise por UV de oxidantes convencionais, incluindo o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃). Ambos UV/H₂O₂ e UV/O₃, são 36 processos que estão disponíveis comercialmente, assim como algumas variações destes processos, por exemplo, UV/O₃/H₂O₂ e UV/H₂O₂/Catalisador.

Adaptação [96] [97] [98] [99].

A participação do radical hidroxil no meio reacional apresenta vantagens para o processo de degradação de poluentes, porém são relatados fatores desfavoráveis. Esses aspectos são resumidos na Tabela 03.

Tabela 03: Principais aspectos positivos e negativos na utilização dos processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes.

Aspectos positivos	Aspectos negativos
Não apenas transferem de fase os poluentes (como ocorre nas técnicas de membranas, carvão ativado, dentre outros), mas sim transformam quimicamente os compostos.	Podem formar subprodutos indesejáveis de reação em alguns casos.
Possui potencial para transformar compostos refratários em constituintes biodegradáveis.	Necessitam, em alguns processos, de grandes tempos de retenção, o que pode elevar a taxa de produção de compostos indesejáveis e aumentar o custo do processo.
Usualmente não há a geração de lodo.	Os custos podem ser elevados.
Proporciona a mineralização completa de alguns contaminantes.	É necessário mão de obra treinada, de bom nível técnico.
Em alguns casos, consomem menos energia que outros métodos (por exemplo, comparando com a incineração).	

Adaptado da referência [120]

Em diferentes trabalhos é destacada a importância do uso de processos oxidativos avançados com semicondutores sensibilizados. Óxidos metálicos semicondutores são usados para promover no meio reacional a formação de radicais hidroxil que vão destruir os contaminantes ambientais e, em muitos casos, podem gerar energia limpa por meio de reações redox induzida pela luz. Essas reações envolvem a geração do par elétron/lacuna nas bandas de condução e valência induzida pela radiação UV ou visível em materiais semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) e outros óxidos metálicos [100] [101] [102]. Esse processo é comumente denominado de fotocatalise.

3.5 Fotocatálise

3.5.1 Histórico do desenvolvimento da fotocatalise

Por meio de breve histórico sobre o uso de semicondutores no início do século XX, é possível destacar a existência de trabalhos com caráter efetivo para o desenvolvimento de sólidos metálicos e suas aplicações em estudos envolvendo amostras ambientais (tratamento de água, poluentes do ar e produção de energia menos poluente). Trabalhos desenvolvidos por de BARD e FRANK [103] na década de 30, sendo relatado na revisão feita por PARAMASIVAM et al. [104] que destaca o trabalho desses autores como pioneiros no uso de semicondutores metálicos, buscando auxiliar na limpeza e purificação de regiões de nascente de rios e de pontos de contaminação decorrentes de ações antrópicas.

FRANK e BARD (1977) foram os primeiros a propor que a combinação de luz com o TiO_2 poderia ser utilizada para a purificação de água através da decomposição fotocatalítica de poluentes [105]. Eles sugeriram que o cianeto e o sulfeto poderiam ser fotocataliticamente oxidados para se obter espécies com menor toxicidade. Em estudos complementares, descobriram que as oxidações catalíticas também podem ocorrer em outros semicondutores fotoexcitados, tais como ZnO , CdS , Fe_2O_3 e WO_3 [105] [103].

Durante vários anos os materiais semicondutores (fotocatalisadores) foram estudados, o que levou a uma expansão no número de espécies inorgânicas e orgânicas que tinham alto poder no processo de fotocatalise [89] e suas aplicações com abordagem em questões de limpeza ambiental e síntese orgânica assistida por luz, assim como uma maneira de remover metais tóxicos de águas residuais [106].

Em 1938, GOODEVE e KITCHENER [107], em Londres, realizaram estudo sobre a decomposição fotocatalítica de corante em pó com o uso de TiO_2 . Estes autores propuseram que o óxido metálico atuaria como catalisador para acelerar a oxidação fotoquímica de corantes e outros compostos. É importante destacar que o grupo de pesquisa de GOODEVE deu início a estudos com vários outros óxidos e especulou sobre como poderiam ser os mecanismos adotados durante as etapas envolvidas na fotodegradação [108].

É possível fazer a divisão nos estudos de semicondutores em dois momentos históricos distintos: O primeiro decorre de 1921, com o início dos estudos realizados por RENS sobre a estrutura do sólido de TiO_2 e a sua interação com a luz. Com o avanço do tempo outros estudos apareceram [109]; já o segundo momento nasce no período de 1969-1972, com os estudos de FUJISHIMA e HONDA, que possibilitou o entendimento a respeito da fotoeletroquímica envolvendo o dióxido de titânio [110].

A primeira metade do século passado é marcada por pesquisas que foram cruciais para o desenvolvimento de métodos que foram moldados para o contexto dos POAs. Em 1938, por exemplo, há relatos nos anais acadêmicos da construção de relatórios sobre a fotodegradação de corantes por TiO_2 tanto em vácuo como em oxigênio. Ainda sobre o mesmo material é comentado que a absorção de luz UV produziu uma espécie ativa de oxigênio que se depositava na camada superficial do sólido de TiO_2 , com efeito de fotobranqueamento de corantes [111].

Durante a década de 1950, o desenvolvimento da fotocatalise foi deslocado para estudos com óxido de zinco devido a sua energia de bandgap ser próxima ao dióxido de titânio [109].

Os períodos do final da década de 1960 e a primeira metade dos anos 1970 foram decisivos para o aprimoramento de estudos sobre semicondutores e o desenvolvimento da fotólise da água com cristais de TiO_2 , realizados por FUJISHIMA E HONDA [112] [113]. No artigo publicado na revista Nature, foi levantada a ideia de que existia um limite da banda de valência (BV) suficientemente positiva para

oxidação de água com uso de luz na superfície de um semicondutor, apontando que dióxido de titânio possuía potencial de BV adequado e era estável mesmo quando presente em soluções aquosas carregadas em eletrólitos [113].

Dos anos de 1970 até o início da primeira década do século XXI, o número de artigos e outros materiais que foram produzidos no meio acadêmico sob o olhar da fotocatalise é cada vez maior e com teor de grande significância para minimizar os danos causados por ações do homem. Nesse sentido, os trabalhos FANK e BARD [112], que já foram citados nesse texto tendem a ser empregados até os dias atuais como ferramentas para a compreensão de mecanismos e estratégias nos processos de purificações de efluentes ricos em cargas orgânicas e inorgânicas indesejáveis.

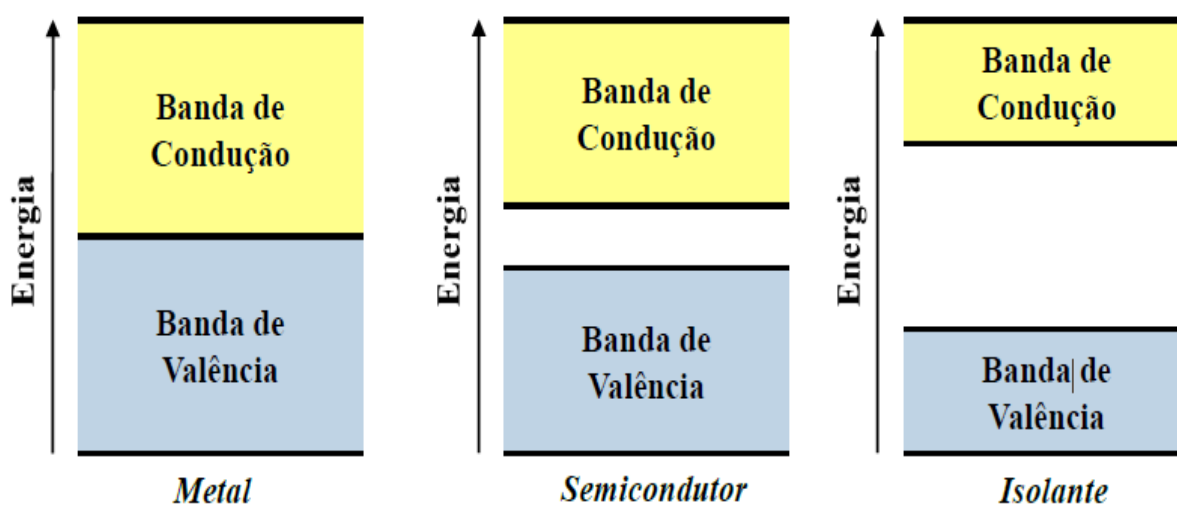
3.5.2 Fundamentos e aplicações

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define fotocatalise como variação na velocidade de uma reação química ou em sua iniciação, sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de uma substância (fotocatalisador) que absorve a luz, e está envolvida na transformação química dos reagentes [114]. Há definições complementares como a que se refere à aceleração de uma reação química na presença de substâncias chamadas fotocatalisadores, que podem absorver certa quantidade de luz em comprimentos de onda adequados, dependendo da sua estrutura de bandas [115] [116].

Os fotocatalisadores são catalisadores por aumentar a velocidade da reação química e são semicondutores por apresentar descontinuidade de energia entre as bandas constituídas de estados energéticos quase-contínuos que, em algumas condições, os elétrons conseguem superar o espaço entre as bandas e, então, apresentar condutividade elétrica [116] [120]. Os dois conjuntos quase-contínuos de estados energéticos consistem em um conjunto com níveis de energia mais baixa chamado banda de valência (BV) e encontra-se totalmente preenchido, enquanto o conjunto de níveis de mais alta energia é chamado de banda de condução (BC) e está vazio. Entre o nível ocupado de maior energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o nível desocupado de menor energia (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) encontra-se a zona proibida do semicondutor, denominada de “bandgap” (tradução do inglês, espaço entre as bandas). A energia de “bandgap” (E_g)

é a energia mínima necessária para excitar elétrons da banda de valência (BV) e promovê-los para a banda de condução (BC), ou seja, superando a barreira entre o HOMO e o LUMO, gerando o par elétron-lacuna (e^-h^+). A estrutura de bandas de um material isolante é semelhante à dos semicondutores, no entanto, a energia de “bandgap” é muito elevada para ser superada. Já os condutores metálicos não apresentam o espaço entre as bandas, ou a BV está semipreenchida, permitindo que os elétrons mudem de estado sem nenhuma barreira energética [117]. Uma representação esquemática dos níveis de energia em um condutor metálico, um semicondutor e um isolante são apresentados na Figura 08.

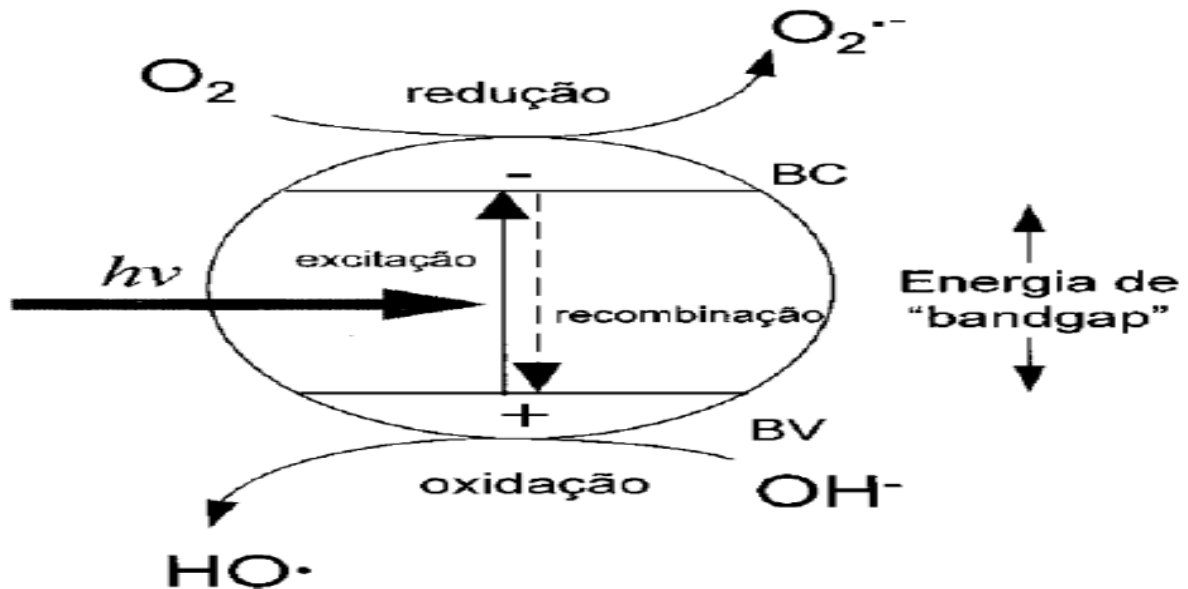
Figura 08: Representação das bandas de condução e valência em diferentes tipos de materiais.



Fonte: CALLISTER e RETHWISCH (2016) (adaptado) [118].

O processo fotocatalítico consiste na irradiação com luz solar ou artificial de um semicondutor, geralmente um óxido metálico. Os semicondutores são materiais que apresentam potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrônicas. A promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução dá lugar a cargas positivas na banda de valência, denominada de lacunas (h^+). A transição dos elétrons da BV para a BC ocorre por absorção de uma radiação de frequência apropriada [119]. Na Figura 09 é apresentado esquematicamente o mecanismo de fotoativação de um semicondutor excitado por radiação.

Figura 09: Representação esquemática dos processos primários do mecanismo fotoeletroquímico.



Fonte: JARDIM e NOGUEIRA [120]

O processo de fotocatalise heterogênea envolve basicamente as seguintes etapas:

1. A energia luminosa incide sobre o semicondutor;
2. Se a energia da luz incidente é igual ou superior à energia de "bandgap" do semicondutor, as partículas semicondutoras podem ser fotoexcitadas e os elétrons (e^-) passam da banda de valência (região doadora de e^-) para a banda de condução (região aceitadora de e^-) do semicondutor, gerando lacunas (h^+) na banda de valência. As regiões doadoras de elétrons são os sítios de redução, enquanto as aceitadoras de elétrons atuam como sítios de oxidação.
3. Quando as lacunas foto geradas na banda de valência apresentam potenciais suficientemente positivos (entre +2,0 e +3,5 V) são capazes de gerar radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem oxidar o poluente, também adsorvido na superfície do material semicondutor.
4. A molécula de O_2 recolhe o elétron da banda de condução do semicondutor, formando o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), pois a banda de condução do semicondutor é quase isoenergética com o potencial de redução de oxigênio.

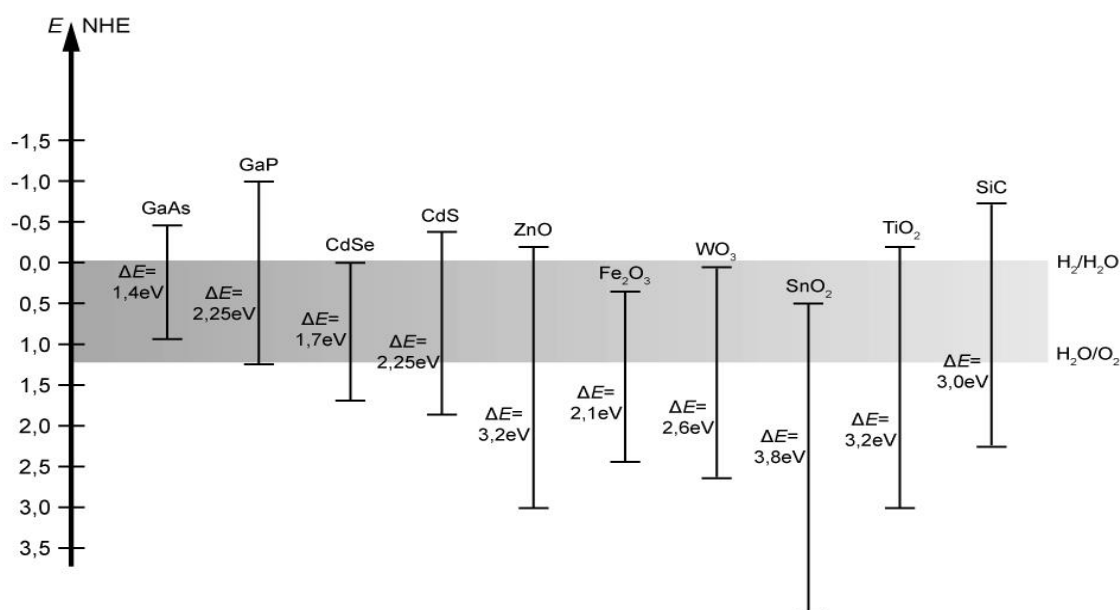
Este radical superóxido, em seguida, reage com um próton formando o radical hidroperóxido (HO_2^\bullet).

- Os ataques repetidos dos radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e HO_2^\bullet às espécies poluentes do sistema podem conduzir à mineralização de moléculas orgânicas em dióxido de carbono e água [121] [120].

Assim, a eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na libertação de calor [119]. Nesses sistemas, o processo de recombinação elétron/lacuna é um grande obstáculo para a obtenção de elevada eficiência fotocatalítica. O desenvolvimento de meios eficazes para suprimir a recombinação elétron/lacuna é fundamental para aumentar a eficiência da conversão química [120].

Os materiais empregados como fotocatalisadores são semicondutores inorgânicos, geralmente, os óxidos ou sulfetos metálicos como, por exemplo, TiO_2 , ZnO , CeO_2 , WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 . A Figura 10 mostra um diagrama com as energias de “bandgap” de alguns desses materiais [109].

Figura 10: Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de “bandgap” de alguns semicondutores, em $\text{pH}=0$. As escalas de energia estão em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).



Um semicondutor é considerado adequado para conduzir uma reação redox quando apresenta estrutura de bandas com o limiar da banda de condução (LUMO) localizado em um potencial mais negativo que o potencial das espécies químicas que sofrerão a redução, por outro lado, o limiar da banda de valência (HOMO) deve se posicionar em potenciais mais positivos do que o potencial de oxidação das espécies químicas que serão oxidadas. Logo, a energia mínima dos fótons necessária para conduzir esta reação será a diferença entre as energias das bordas das bandas de valência (HOMO) e de condução (LUMO) [122].

A água assume um papel central na degradação fotocatalítica, uma vez que é a principal espécie precursora do radical hidroxil. Esses radicais, altamente reativos, associados às lacunas foto geradas (h^{+}_{BV}), conduzem a degradação das moléculas orgânicas no processo de fotocatalise heterogênea [123].

A aplicação da fotocatalise parece ser uma forma mais atraente que os métodos químicos convencionais de oxidação na decomposição de compostos tóxicos. Isto se deve ao fato de a maioria dos óxidos semicondutores possuírem as seguintes características: (i) baratos; (ii) serem não tóxicos; (iii) terem elevada área superficial, (iv) terem os espectros de absorção largos e com elevados coeficientes de absorção; (v) exibirem propriedades ajustáveis que podem ser modificadas por redução do tamanho, dopagem, sensibilizadores, etc. e (vi) capacidade de uma utilização prolongada sem perda substancial da sua atividade fotocatalítica [120] [124] [125].

A fotocatalise apresenta muitas vantagens quando comparada com outros métodos de oxidação, no que se refere ao meio ambiente, devido à geração de produtos com menor caráter tóxico e à inércia dos produtos utilizados no processo [126]. A aplicação destes procedimentos em escala industrial é bastante discutida, principalmente em função das desvantagens que derivam do seu caráter heterogêneo. A dificuldade de penetração da radiação em um meio aquoso que contém uma suspensão de partículas finas e opacas e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores ao final do processo constituem as principais desvantagens deste método para escala industrial. Com o intuito de contornar estes problemas, muitos trabalhos sobre a imobilização de semicondutores em suportes como zeólitas, cerâmicas, sílicas, vidros, polímeros e outros têm sido desenvolvidos nos últimos anos [127] [128] [129].

Apesar da oxidação fotocatalítica não ser uma tecnologia recente, os avanços mais significativos foram propostos nos últimos dez anos. As modificações introduzidas visavam à oxidação de compostos orgânicos para formar dióxido de carbono ou produtos que pudessem ser eliminados por tratamento biológico. Os processos fotocatalíticos envolvendo ozônio, oxigênio, peróxido de hidrogênio ou a combinação destes têm sido objeto de uma série de estudos científicos [130] [131].

O emprego da fotocatalise tornou-se intenso nas últimas décadas com o intuito de melhorar os índices de qualidade socioambiental, devido a sua ampla possibilidade de remediação de danos causados em diferentes partes do ambiente [132] [133]. Além disso, as contribuições de FUJISHIMA e HONDA [134] também foram fundamentais para o desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos capazes de decompor moléculas de água para gerar hidrogênio, demonstrando que as propriedades fotocatalíticas de certos materiais podem ser usadas para converter energia solar em energia química [135] [136].

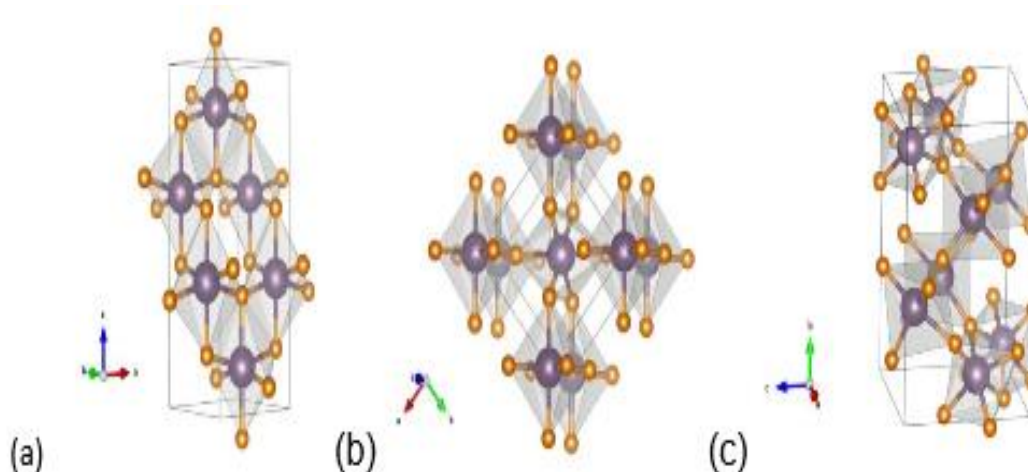
3.6 Dióxido de titânio (TiO₂): estrutura, histórico e aplicação

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da Terra, é um elemento litófilo e tem uma forte afinidade por oxigênio. O Titânio é um metal de brilho prateado, mais leve do que o ferro, quase tão forte quanto o aço. Existem poucos materiais que possuem a resistência à ação de peso e corrosão como o titânio [137].

Cerca de 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado em forma metálica, mas sim na forma do óxido. O que diferencia os polimorfos de TiO₂ entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações de Ti-O, assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO₆ na formação da rede cristalina [138].

O TiO₂ é encontrado principalmente nas formas cristalinas tetragonais anatásio e rutilo e na forma ortorrômbica brookita, essas são apresentadas na Figura 11. Para cristais macroscópicos, o rutilo é a fase termodinamicamente mais estável, já na escala nanométrica a transição de fase entre as três formas polimórficas depende de vários fatores, como tamanho das partículas, pH, energia superficial e rota sintética [137].

Figura 11: Formas alotrópicas do TiO₂: (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Brookita



Fonte: KANDIEL (2013) [137].

As matérias primas para sua produção são ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucóxeno e anatásio natural. A ilmenita é encontrada em depósitos naturais na Noruega, Rússia, Finlândia, Canadá e Estados Unidos. Também podem ser encontradas em areias de fácil processamento na África do Sul, Austrália, Índia, Brasil, Malásia e Egito. A Austrália é o maior produtor do TiO₂ na forma cristalina rutilo. No Brasil são encontrados os depósitos mais ricos do mundo de anatásio natural [139].

O TiO₂ P-25 da Degussa é o material empregado na maioria dos trabalhos envolvendo fotocatalise e ele apresenta cerca de 75% da fase cristalina anatásio e 25% rutilo em sua estrutura. A área superficial específica é de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o tamanho médio de partícula de 30 nm. Seu emprego em diversos trabalhos na fotocatalise se deve ao excelente desempenho fotocatalítico apresentado nos estudos feitos com este material. Pode ser convertido em rutilo, mas a área superficial específica diminui para $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após calcinação a 800°C por 5 horas [140] [141] [142].

A fase rutilo é a mais estável para partículas acima de 35 nm de tamanho [143]. Segundo FUJISHIMA [144], anatásio é a fase mais estável para as nanopartículas abaixo de 11 nm e a fase brookita pode ser a mais estável para as nanopartículas na faixa de 11-35 nm. Estas estruturas têm diferentes atividades para reações fotocatalíticas, sendo que a fase anatásio apresenta uma taxa de formação de radicais HO• mais alta que as formas rutilo e brookita [145]. Isso se dá devido às propriedades texturais (área específica, poros, tamanho médio de partículas e outras) da fase rutilo

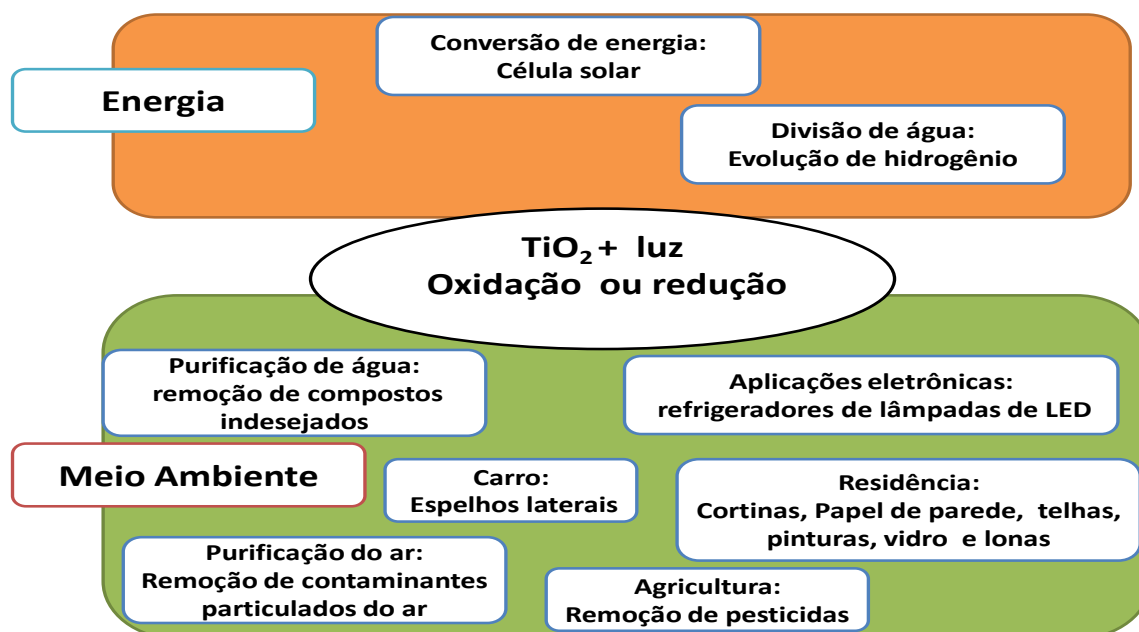
que a tornam menos capaz de adsorver O_2 e, conseqüentemente, a recombinação do elétron com a vacância é bastante elevada [146].

Para TEIXEIRA e JARDIM (2004) [147] a forma cristalina do TiO_2 não pode ser considerada como o fator mais importante, e sim a área superficial, de modo que a atividade é influenciada pela estrutura do cristal, área superficial específica, distribuição de tamanho, porosidade e densidade superficial de grupos hidroxila. Esses fatores influenciam a produção dos pares elétron/lacuna, adsorção superficial, dessorção e o processo de oxirredução.

A forma anatásio também apresenta maior rendimento quântico, pois é formada a temperaturas menores que $600^\circ C$, o que favorece a formação de partículas com grande área específica e grande densidade de sítios ativos na superfície. A atividade do fotocatalisador é relacionada com seu rendimento quântico e, essa medida é igual à quantidade de moles de produto formado por mol de fótons absorvidos em um dado comprimento de onda [148]. Em relação à brookita, devido à dificuldade de sua síntese, é raramente estudada. Contudo, Ozawa (2005) [149] sintetizou um TiO_2 rico em fase anatásio e brookita, através do método sol-gel e este material proporcionou um aumento da atividade fotocatalítica em comparação à fase anatásio pura.

O TiO_2 pode ser obtido por diferentes rotas sintéticas, que podem formar materiais particulados, nanoestruturas, filmes e até mesmo cristais. Essas rotas sintéticas podem ser diferenciadas de acordo com a técnica pela qual geram materiais inorgânicos, e podem ser distinguidas, em uma primeira abordagem, de acordo com a fase em que são executados (fase líquida ou fase gasosa). Os métodos mais empregados em fase gasosa são deposição química de vapor e a oxidação em chama, sendo este o responsável pela produção do TiO_2 P-25, comercializado atualmente. Todavia, as sínteses envolvendo fase líquida têm sido as mais abordadas na literatura, e os principais métodos dessa via são: método sol-gel, precipitação homogênea, síntese hidrotérmica, solvotérmicos e Pechini [150] [151] [152].

O TiO_2 pode ser empregado em várias situações como as que são apresentadas na Figura 12.

Figura 12: Aplicações de TiO₂ em fotocatalise.

Fonte: NAKATA e FUJISHIMA (Adaptada da referência [153])

Dentre os óxidos semicondutores de banda larga ($E_g > 3,2$ eV), o TiO₂ é considerado o mais versátil, apresentando a maior eficiência fotocatalítica. O dióxido de titânio é quimicamente estável, atóxico e de baixo custo [154] [155] [156]. Sendo o material mais comumente utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos, alta atividade catalítica por atuar simultaneamente como agente oxidante e agente redutor, aumentando a eficiência do processo [157].

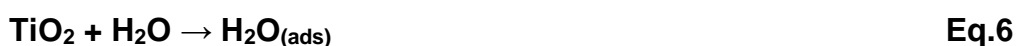
A característica semicondutora do TiO₂ se dá por este ser um óxido não estequiométrico com deficiência de oxigênio, TiO_{2-x} ($x = 0,01$), a qual pode ser considerada como impurezas Ti³⁺. Consequentemente, este pode ser classificado como um semicondutor do tipo n [154]. Este semicondutor possui um alto índice de refração, sendo que para filmes finos depositados por *spin coating* sobre substrato vítreo o valor do índice de refração é aproximadamente igual a 2,2 [158], o que permite um melhor espalhamento da luz por toda a área superficial, resultando em melhor absorção desta. Além disso, o TiO₂ apresenta uma alta constante dielétrica, $\epsilon = 80$ para o anatásio [159]. Na condição de semicondutor, ele pode ser trabalhado em diferentes faixas de pH [160].

Diferentes trabalhos relatam que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores [161]. As diferentes fases cristalinas dependem do pré-tratamento que foi empregado na preparação do TiO_2 . Partículas com estrutura anatásio ou rutilo são obtidas quando se varia parâmetros como temperatura, concentração e pressão. As estruturas de anatásio e rutilo podem ser discutidas em termos de octaedros de Ti e O (TiO_6). Essas estruturas diferem pela distorção de cada octaedro e pela montagem dos padrões das cadeias octaédricas. Na estrutura do anatásio as conexões ocorrem por seus vértices, no rutilo, as bordas estão conectadas [162].

Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatásio ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos [170]. Em consequência do exposto, a forma anatásio é preferencialmente usada, no entanto, outros autores consideram que a combinação de anatásio e rutilo pode ser benéfica devido à recombinação de cargas ser suprimida e com isso aumenta a atividade fotocatalítica [163].

3.6.1 Aplicação do dióxido de titânio em fotocatalise

Em princípio, utilizando-se TiO_2 espera-se que o contaminante orgânico seja totalmente degradado produzindo CO_2 , H_2O , ânions inorgânicos e minerais derivados do contaminante. O mecanismo geralmente aceito para a fotodegradação em meio aquoso empregando TiO_2 pode ser explicado mediante uma série de etapas, tendo início com a adsorção de água na superfície do óxido (Equação 6) [163] [164]:



Quando o sistema é irradiado, inicia-se o primeiro passo da fotocatalise heterogênea que é a absorção de fótons de energia maior ou igual à energia do “bandgap” do TiO_2 (3,2 eV) para produzir elétrons (e^-) na banda de condução (BC) e lacunas (h^+) na banda de valência (BV) do semiconductor (Equação 5) [163]:



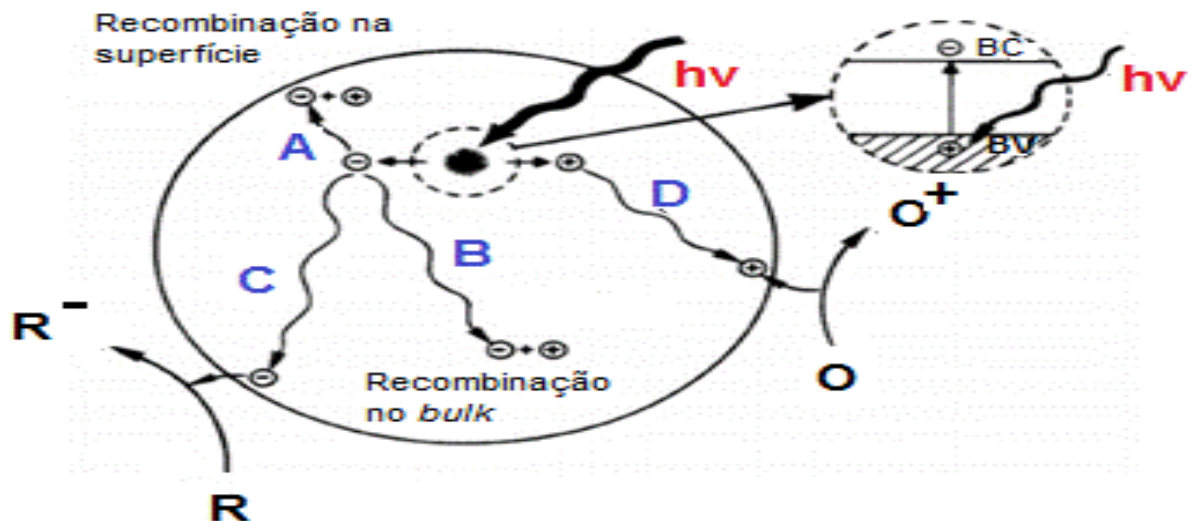
Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície (Equação 8), desativando o fotocatalisador através da liberação de energia térmica [163].



As lacunas foto geradas (h^+) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos à superfície do óxido para produzir radicais hidroxil (Equações 9 e 10). Os elétrons foto gerados podem interagir com centros de Ti^{IV} reduzindo-o a Ti^{III} (Equação 11). O Ti^{III} pode reagir com oxigênio formando radicais superóxido (equação 12):



Figura 13. Partícula de um semiconductor quando foto excitado.



a) Geração do par e^-_{BC}/h^+_{BV} b) Oxidação do doador "D" c) Redução do aceptor "A" d) Recombinação do par e^-_{BC}/h^+_{BV} foto gerados na superfície e no interior do semiconductor [165].

A formação de $HO\cdot$ na superfície requer a abstração de um elétron da solução, alterando a ligação $Ti^{IV}-OH^-$. Imediatamente depois de sua formação, o radical hidroxil

permanece associado aos sítios Ti^{IV} . Os processos de recombinação do par e^-/h^+ e transferência interfacial de cargas competem entre si e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semiconductor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação [163]. A oxidação direta (via h^+) é uma evidência que a lacuna fotogerada atua como um oxidante removendo elétrons da espécie a ser oxidada, enquanto a oxidação indireta (via $HO\cdot$) comporta-se como radical livre abstraindo átomos de H da molécula orgânica ou adicionando-se às ligações duplas $C=C$, quando presentes [163] [164].

Entre os possíveis compostos fotodegradados [165] por dióxido de titânio, incluem-se: os corantes [166], fenóis [167], pesticidas [168] e cianetos [169], este último é o foco do presente trabalho.

PATSOURA et al. (2007) tentaram unir a produção de hidrogênio com a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Os compostos orgânicos funcionaram como reagentes de sacrifício [170]. Os compostos usados foram metanol, etanol, ácido acético e formaldeído. Os melhores reagentes de sacrifício foram o etanol, primeiramente, e depois o metanol. O sistema catalítico foi composto de Pt/TiO_2 submetido a radiação ultravioleta e visível. A coprodução de CO_2 , fruto da oxidação dos compostos orgânicos pelas lacunas fotogeradas, retardou a recombinação do par elétron/lacuna do TiO_2 , o que ocasionou o aumento da produção de H_2 [170] [171].

O uso de reagentes de sacrifício é uma alternativa para remover um dos produtos da fotodecomposição e assim deslocar o equilíbrio no sentido de aumentar a geração de hidrogênio. Neste caso, a espécie de sacrifício pode ser oxidada pelo produto da reação na lacuna (presumidamente O_2) ou reduzida pelo produto originário pelo elétron fotogerado (presumidamente H_2) [122]. LINSEBIGLER (1995) sustenta que a produção de H_2 é observada sob radiação UV e a molécula de álcool é oxidada a CO_2 [172].

Grande variedade de componentes derivados de biomassa foi testada por KONDARIDES (2008) a exemplo de monossacarídeos como pentoses (ribose, arabinose) e hexoses (glicose, galactose, frutose e manose), álcoois (metanol, etanol, propanol e butanol) e ácidos orgânicos (ácido acético, ácido fórmico). Em todos os casos, as quantidades de H_2 e CO_2 produzidas estão de acordo com a estequiometria

da reação de reforma [173]. Sendo necessário o estudo do emprego de biomassa em estudos de produção de fontes energéticas limpa e, observando também a busca por mineralização de agentes poluentes.

3.6.2 Dopagem do TiO₂

Muitas pesquisas são desenvolvidas com o objetivo de melhorar as propriedades do TiO₂. Nesse sentido são empregados os processos de dopagem e heteroestruturas com metais, por vez que a adição de alguns metais pode estender a absorção do UV para o Visível e reduzir a recombinação elétron-lacuna, o que torna o TiO₂ mais atrativo para aplicação em processo fotocatalítico sob luz visível [174].

Dois grandes inconvenientes afetam a aplicabilidade do TiO₂ e outros semicondutores como fotocatalisador: 1) O “bandgap” relativamente alto que impede um melhor aproveitamento da luz solar e 2) A alta taxa de recombinação dos portadores de cargas. Por isso, algumas estratégias como, por exemplo, a obtenção de materiais com fase cristalina específica, heteroestruturas e modificação por dopagem dos catalisadores semicondutores têm sido desenvolvidas, na tentativa de melhorar os processos que envolvem a absorção de luz e excitação dos portadores de cargas foto gerados [175].

Uma heteroestruturas é um sistema com camadas subseqüentes de diferentes materiais, que pode ser também usada como base para uma super-rede. A justaposição de dois materiais forma uma heterojunção [176].

O processo de dopagem de semicondutores refere-se à adição, ao cristal intrínseco, de pequena quantidade de impureza, com propriedades adequadas, de forma a afetar o comportamento elétrico do semicondutor da maneira desejada. Existem dopantes doadores e receptores, que produzem os semicondutores tipo n e tipo p, respectivamente. Dentre as formas existentes de fazê-lo, tem-se a dopagem com outros elementos, capaz de alterar as propriedades optoeletrônicas desses nanomateriais [177].

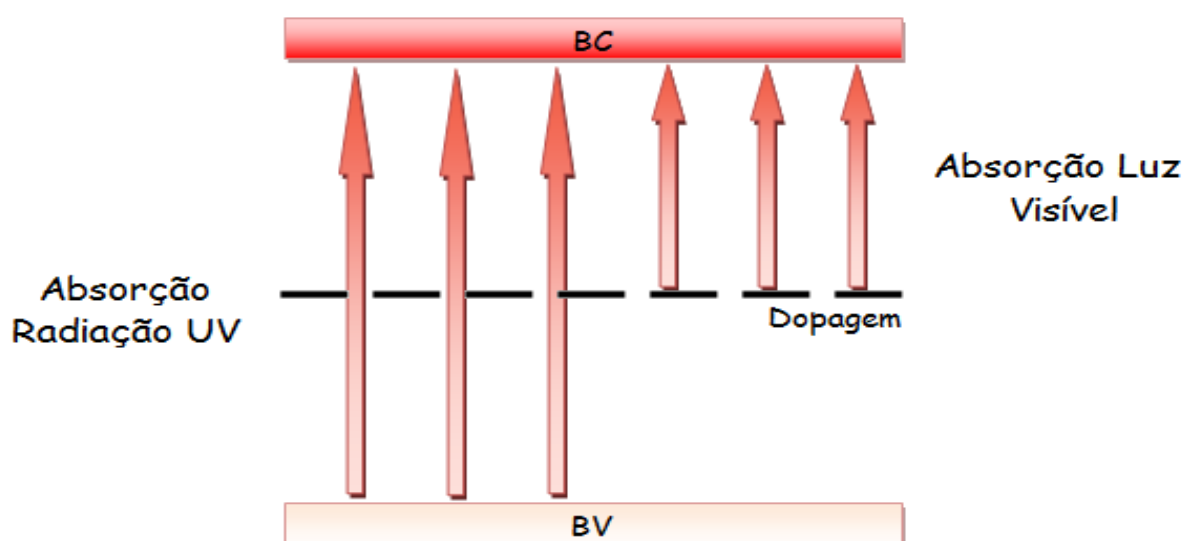
O efeito dos dopantes envolve a soma de três fatores: (i) a mudança na capacidade de absorção de radiação, com diminuição da energia de “bandgap”, que tende a se deslocar para regiões próximas do visível; (ii) alteração da interação dos sítios ativos presentes na superfície do material fotocatalítico, com as moléculas do

meio, aumentando, no caso da fotocatalise ambiental, a adsorção de substratos poluentes pela superfície; (iii) alteração da taxa de transferência de carga interfacial [178] [179].

O principal objetivo da dopagem para materiais fotocatalisadores é diminuir o “bandgap”, levando para a região visível do espectro solar [180]. Estratégias para melhorar as propriedades e ampliar as aplicações do TiO_2 tornam-se relevantes. A literatura revela que o desenvolvimento de materiais do tipo metal/ TiO_2 e semicondutor/ TiO_2 tem ganhado destaque, tendo em vista que modificações com semicondutores podem melhorar as propriedades óticas, catalíticas e a inserção do dopante pode influenciar a energia de “bandgap” [181]. Além disso, a combinação de dois ou mais óxidos contribui para obter um material mais seletivo [182].

O aumento da atividade fotocatalítica pode ser alcançado através da adição de impurezas no sistema. Os dopantes são capazes de gerar novos níveis de energia e inibir a recombinação dos pares $e_{\text{BC}}^- - h_{\text{BV}}^+$, aumentando o tempo de meia-vida dos elétrons e, por conseguinte, a eficiência do processo fotocatalítico, sem, entretanto, modificar a estrutura do semicondutor. A inserção de níveis eletrônicos na zona proibida do semicondutor resulta no estreitamento do “gap” e na absorção de luz visível (Figura 14) [183].

Figura 14 – Esquema de dopagem do TiO_2 .



Fonte: ABREU (2008) [183].

Os íons metálicos dopantes podem atuar como armadilhas de elétrons ou de lacunas catiônicas e, conseqüentemente, alterar as velocidades de recombinação das

cargas [184]. Trabalhos têm demonstrado que é relativamente mais fácil substituir o Ti^{4+} com outros cátions do que substituir o O^{2-} por outros ânions, devido as diferenças nos estados de carga e raio iônico. Trabalhos utilizando Fe, V, Mn, Co, Cr, e Ni no TiO_2 têm demonstrado que a dopagem de cátions aumenta a fotoatividade devido a diminuição na recombinação do par elétron-lacuna e/ou alta instabilidade térmica [185].

O níquel recebe destaque nesse trabalho devido às propriedades físicas e químicas únicas e às mudanças nos parâmetros de rede e no tamanho médio de cristalito, resultante do efeito da dopagem na estrutura hospedeira com cátions Ni^{2+} . A microdeformação é uma realidade no processo de dopagem com Ni, pois tende a modificar a estrutura da rede e as propriedades físicas e química do material, levando a condição de dependência aparente sobre a concentração de cátions níquel na estrutura hospedeira [185] [186].

O níquel metálico e seus compostos são amplamente utilizados na indústria moderna, empregados na preparação de várias ligas, tanto ferrosas como não ferrosas. O níquel melhora a resistência mecânica e química dos catalisadores [186] [187].

4. Parte experimental

4.1 Síntese do dióxido de titânio modificado com níquel pelo método sol-gel.

Os reagentes utilizados na síntese de dióxido de titânio modificado com níquel são apresentados na Tabela 04.

Tabela 4: Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Função	Pureza	Marca
Nitrato de Níquel(II) Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sólido	Fonte de Ni	98%	MERCK
Álcool etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Líquido	Solvente	99%	JT.Baker
Isopropóxido de Titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Sólido	Fonte de Ti	97%	SIGMA-ALDRICH
Água Ultra Pura	H_2O	Líquido	Hidrólise de Ti(IV)	-	Milli-Q

Cinco amostras de $\text{Ni}(x\%)\text{TiO}_2$ foram preparadas com diferentes razões de Ni:Ti (mol: mol) nas soluções de partida para avaliar a influência do teor de níquel nas propriedades ópticas, texturais e morfológicas dos materiais obtidos. Essa investigação justifica-se pelo fato de que o $\text{Ni}(x\%)\text{TiO}_2$ será a matriz das soluções sólidas submetidas a diferentes condições de tratamento térmico. As quantidades dos precursores utilizadas bem como os códigos das amostras com os respectivos teores de Ni (%mol/mol) encontram-se descritos na Tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Quantidades empregadas dos precursores nas soluções de partida para a síntese de $\text{Ni}(x\%)\text{TiO}_2$.

Volume de isopropóxido de titânio (mL)	Massa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Teor de Ni (%mol/mol)
16,5	0,1827	1,264
16,5	0,4526	3,130
16,5	0,9135	6,317
16,5	1,370	9,472
16,5	2,283	15,781

Tabela 06: Códigos das amostras com os respectivos teores de Ni (%mol/mol).

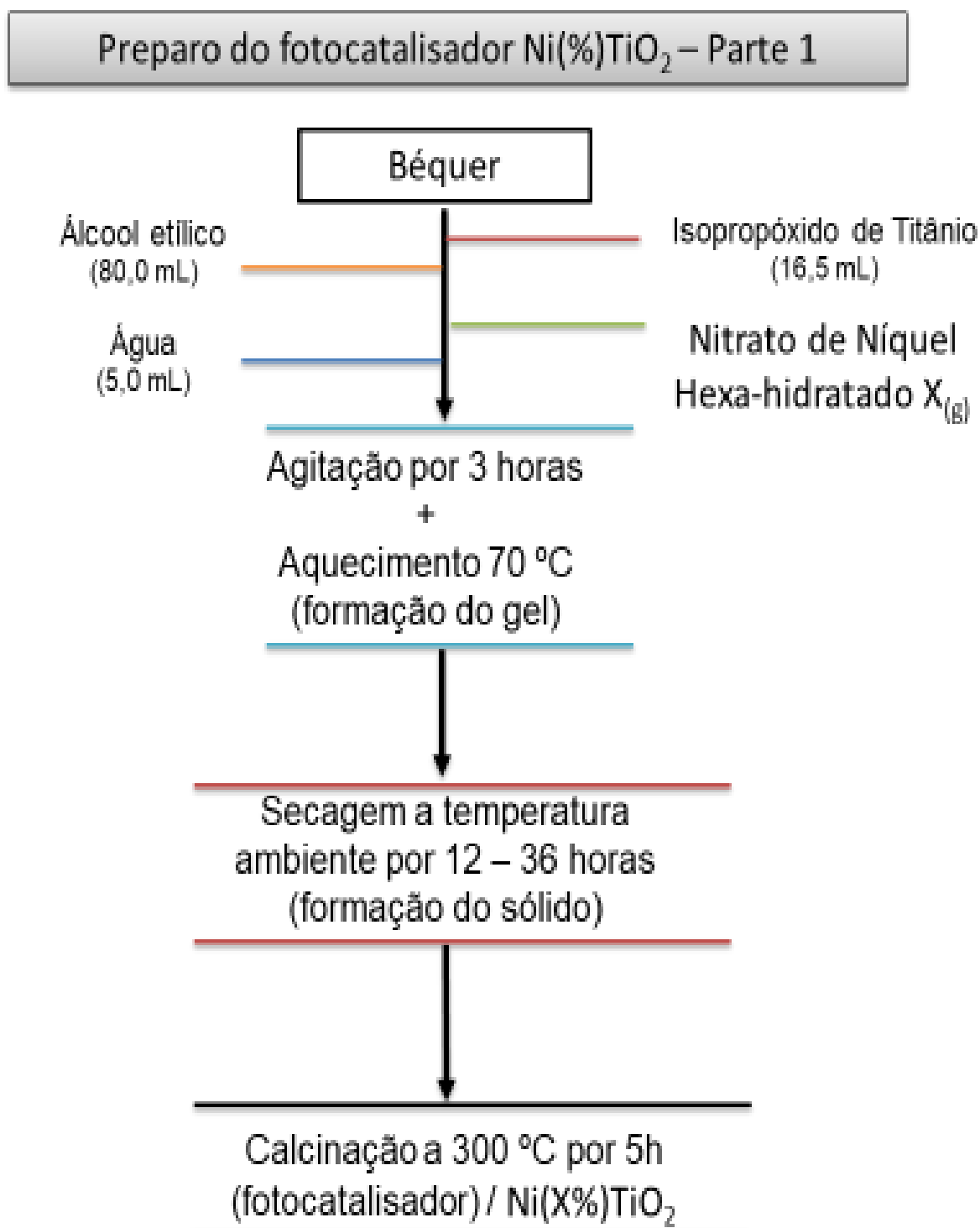
Teor de Ni (%mol/mol)	Amostras sem tratamento térmico adicional	Amostras Reduzidas	Amostras Oxidadas
1,264	$\text{Ni}(1\%)\text{TiO}_2$	H-Ni(1%)TiO ₂	O-Ni(1%)TiO ₂
3,130	$\text{Ni}(3\%)\text{TiO}_2$	H-Ni(3%)TiO ₂	O-Ni(3%)TiO ₂
6,317	$\text{Ni}(6\%)\text{TiO}_2$	H-Ni(6%)TiO ₂	O-Ni(6%)TiO ₂
9,472	$\text{Ni}(9\%)\text{TiO}_2$	H-Ni(9%)TiO ₂	O-Ni(9%)TiO ₂
15,781	$\text{Ni}(15\%)\text{TiO}_2$	H-Ni(15%)TiO ₂	O-Ni(15%)TiO ₂

Na realização da síntese dos fotocatalisadores $\text{Ni}(x\%)\text{TiO}_2$ pelo método sol-gel, usou-se isopropóxido de titânio (SIGMA-ALDRICH), nitrato de níquel (MERCK) e álcool etílico (JT.Baker). Para síntese de 4 g da amostra $\text{Ni}(1\%)\text{TiO}_2$, a solução inicial foi preparada em um béquer de 100 mL com a adição de 16,5 mL de isopropóxido em 80,0 mL de álcool etílico seguida pela adição de 0,1827 g de nitrato de níquel e 5,0 mL de água. Essa mistura ficou sob agitação por 3 horas à temperatura de 70 °C até a formação do gel. Após a formação do gel o material foi seco em temperatura ambiente por 12 horas.

Para finalizar a secagem do gel foi necessário adicionar mais uma etapa de aquecimento na estufa com temperatura de 70 °C por um período de 5 horas. O

procedimento geral empregado no preparo de todas as amostras de $\text{Ni}(x\%)\text{TiO}_2$ pode ser também visualizado no fluxograma da Figura 15.

Figura 15: Fluxograma do procedimento de síntese do $\text{Ni}(x\%)\text{TiO}_2$.



Fonte: SANTOS (2019).

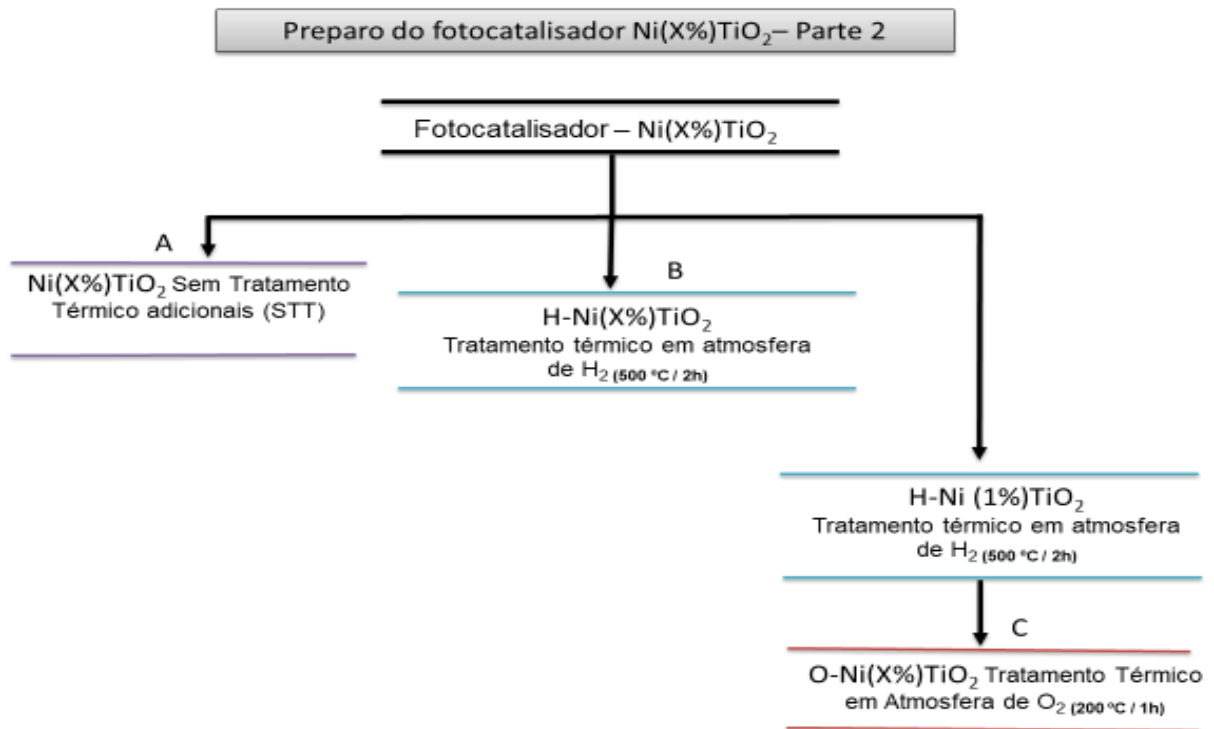
4.2 Tratamento térmico adicional em diferentes atmosferas (reduzora e oxidante)

Os materiais sintetizados na etapa anterior foram fracionados em três porções A, B e C e submetidos a diferentes condições de tratamento térmico adicional com o objetivo de modificar sua superfície. O tratamento térmico em atmosfera de H_2 visava a diminuição de grupos O^{2-} na superfície e a possibilidade de redução de Ni^{2+} a Ni^0 ; enquanto o tratamento térmico em atmosfera de O_2 teve como finalidade o aumento da quantidade de grupos O^{2-} na superfície.

- A) Primeira porção (1,20 g): amostras não foram submetidas a tratamento térmico adicional em atmosfera modificada (após etapa de calcinação a $300^\circ C$), denominadas $Ni(X\%)TiO_2$;
- B) Segunda porção (0,50 g): amostras foram submetidas a tratamento térmico adicional em atmosfera rica em hidrogênio (reduzora) em temperatura de $500^\circ C$ por 2 horas, sendo então denominadas $H-Ni(X\%)TiO_2$;
- C) Terceira porção (0,50 g): amostras submetidas a tratamento térmico adicional em atmosfera rica em hidrogênio (reduzora), seguida do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio (oxidante) em temperatura de $200^\circ C$ por 1 horas, convertendo $H-Ni(X\%)TiO_2$ a novamente $O-Ni(X\%)TiO_2$.

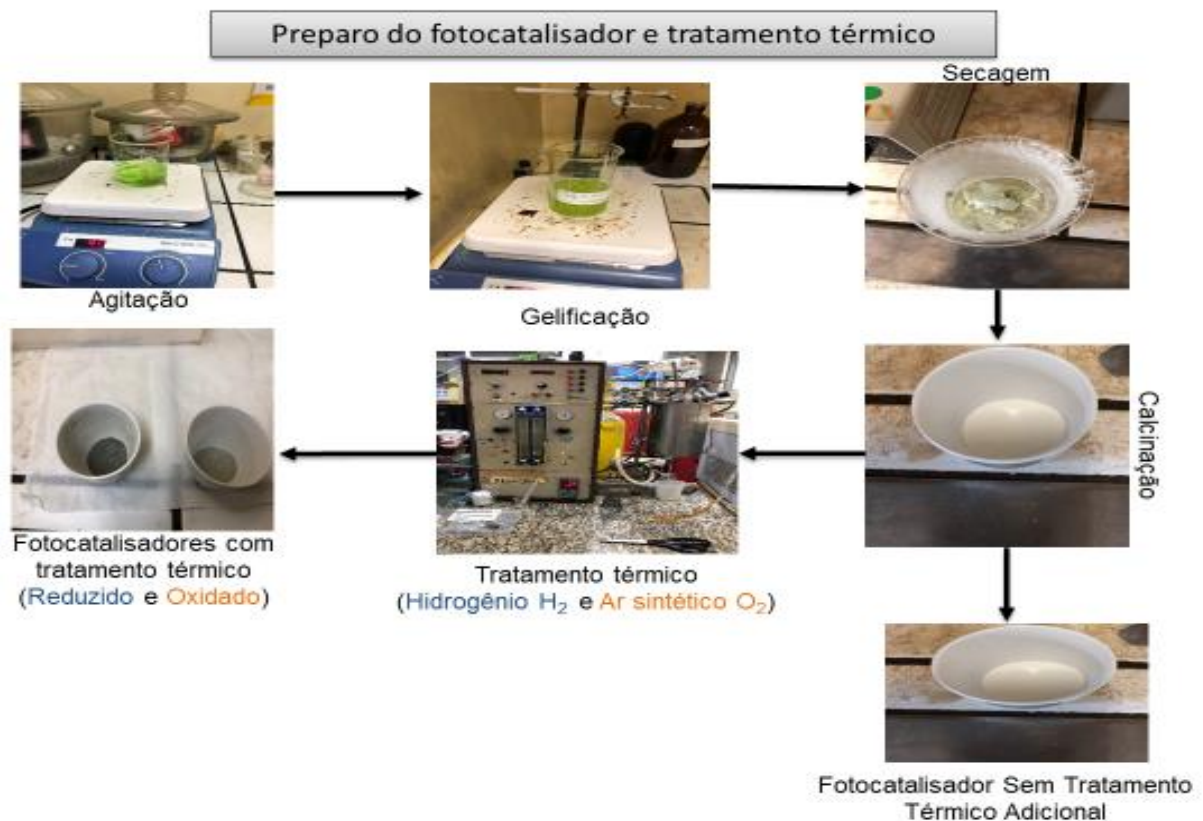
Após o processo descrito em B a massa de 0,50 g do $O-Ni(X\%)TiO_2$ foi reduzida com passagem de gás hidrogênio (H_2) pela amostra durante 2 horas à temperatura de $500^\circ C$ em um forno adaptado com controle de temperatura e vazão de gás (LabCat-IQ/UFBA). Esse mesmo processo foi realizado para a porção de amostra coletada em C, porém, esta etapa foi seguida de tratamento térmico em atmosfera oxidante com passagem de ar sintético a $200^\circ C$ por um período de 1 hora. A representação dos processos (A, B e C) pode ser visualizada no fluxograma da Figura 16 e na imagem da Figura 17 e os códigos das amostras obtidas nesta etapa encontram-se na Tabela 6.

Figura 16: Fluxograma do procedimento do tratamento térmico adicionais em atmosferas modificadas.



Fonte: SANTOS (2019).

Figura 17: Procedimento geral e da etapa tratamento térmico adicionais em atmosferas modificadas.



Fonte: SANTOS (2019).

4.3 Deposição de Platina (Pt)

A platina foi usada com o objetivo de diminuir os processos de recombinação de cargas no fotocatalisador, atuando como um aprisionador temporário de elétrons. As nanopartículas de platina também agem como co-catalisador nos processos de redução via transferência de elétrons para espécies adsorvidas à sua superfície. A deposição de platina na superfície dos fotocatalisadores se deu *in situ*, ou seja, durante a reação fotocatalítica, pela fotorredução de Pt(IV) presente no ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a Pt^0 .

4.4 Caracterização dos materiais

4.4.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Grande parte do conhecimento sobre a estrutura do sólido vem da difração de raios X. Essa técnica importante é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos e para determinar comprimentos e ângulos de ligação. A estrutura cristalina de uma substância determina o padrão de difração dela, ou seja, a forma e o tamanho da cela unitária determinam as posições angulares das linhas de difração. Os arranjos de átomos dentro da cela unitária determinam a intensidade relativa dessas linhas.

A equação básica usada na análise dos resultados de um experimento de difração de pó é a equação de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq.13}$$

que relaciona os ângulos, θ , nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda λ , com o espaçamento d entre as camadas de átomos da amostra [188].

A coleta de dados das amostras em forma de pó foi realizada pela técnica de difração de raios X utilizando um equipamento da Shimadzu® modelo 6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de Ni, com velocidade de varredura de $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, na região 2θ de $5\text{-}80^\circ$, em 35 kV e 15 mA. Os difratogramas obtidos das amostras foram

comparados com padrões da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

O diâmetro médio de cristalito (D) pode ser calculado conhecendo-se a largura do pico a meia altura com a equação de Scherer:

$$D = \frac{0.89 \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Eq. 14}$$

onde B é a largura a meia altura em radianos, λ o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de difração de Bragg e o $0,89 = k$ para partículas esféricas.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É importante examinar as amostras policristalinas por microscopia eletrônica para caracterizar a sua morfologia e homogeneidade. Além de possibilitar entender como se comporta os materiais sintetizados.

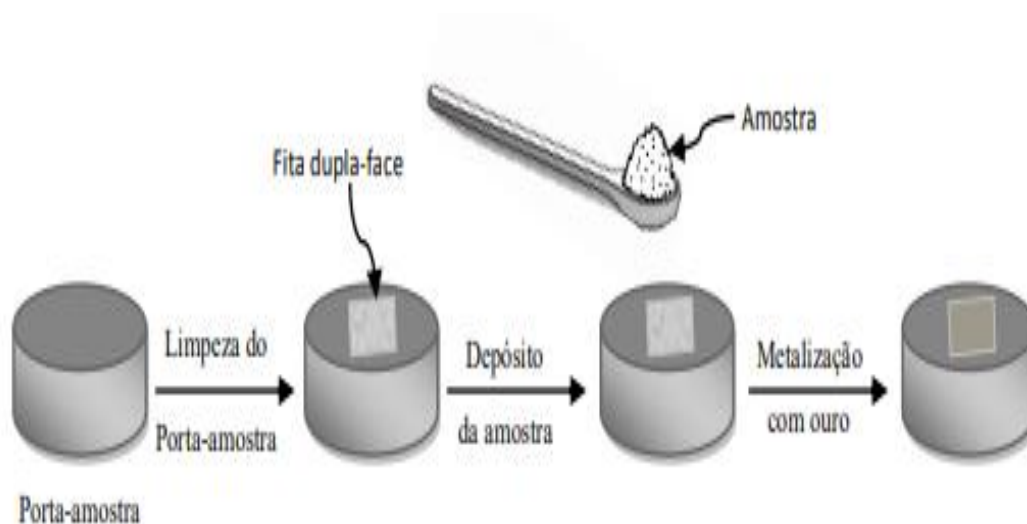
A base desta técnica consiste no bombardeamento da amostra sólida por um feixe de elétrons de alta energia. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão do feixe de elétrons secundários e retroespalhados, podendo, portanto, formar dois tipos de imagem: Imagem por elétrons secundários (SEI) e imagem por elétrons retroespalhados (IER, ou no inglês backscattered electrons - BSD). Na IER, os elétrons originários do feixe primário, ou seja, do feixe que incide sobre a amostra, penetram no interior da amostra e parte significativa destes elétrons é defletida elasticamente pela eletrosfera dos átomos e são emitidos para fora da amostra, de volta ao vácuo do interior do MEV. Parte destes elétrons é captada por detectores de estado sólido e é usada para gerar as imagens. Este tipo de imagem não permite aumentos muito grandes, no máximo de 5000 vezes. Na SEI, os elétrons são emitidos pelos átomos constituintes das amostras, após interações inelásticas com os elétrons do feixe primário. Parte dos elétrons secundários também é captada por um detector gasoso para então gerar a imagem. Esta imagem permite as maiores magnificações no MEV, podendo alcançar 50.000 a 100.000 vezes [189].

Qualquer superfície de boa condução elétrica e estável em vácuo pode ser analisada, com razoável profundidade de foco. Porém, muitos materiais necessitam

de uma preparação especial para conduzir elétrons, como no caso dos semicondutores. Neste caso, recobre-se o material a ser analisado com uma fina película de metal (chamada de metalização) ou carbono. Esta fina película depositada facilita a dissipação da carga elétrica e do calor introduzidos pela exposição ao feixe de elétrons [189].

As imagens obtidas dos materiais preparados neste trabalho foram formadas por elétrons secundários (SEI), com alcance de 20.000 a 40.000 vezes usando um microscópio Hitachi S-3400 N disponibilizado pelo LAMUME-IF, UFBA. As amostras foram metalizadas com ouro (Au). O esquema de preparo da amostra para análise por MEV é apresentado na Figura 18.

Figura 18: Preparação das amostras para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: GAUGLITZ (2003) [190].

4.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os elementos individuais presentes em uma amostra emitem raios X característicos e por EDX estes raios X são detectados e, qualitativa e quantitativamente, determinam-se quais elementos e o quanto destes estão presentes no material [191].

A espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Ela é baseada na investigação de uma amostra através de interações entre

partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Sua capacidade de caracterização é devida em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento [192].

A avaliação do teor dos elementos nos materiais obtidos foi realizada por EDX utilizando um espectrômetro Shimadzu (EDX-720) no modo QualiQuant, varredura de Na-Sc e Ti-U, colimador de 10 mm, atmosfera em vácuo com filtro de Molibdênio para evitar interferências.

4.5 Água de manipueira

4.5.1. Coleta e acondicionamento das amostras

As amostras foram coletadas nos anos de 2015-2017, no distrito de Água Preta que pertence ao município de Gandu – Bahia. Nesse distrito foram coletados dois litros de água de manipueira, sendo um litro proveniente do beneficiamento da espécie de mandioca *BRS Formosa* [193] e, mais um litro do beneficiamento da espécie *BRS Gema de Ovo* [193].

As águas residuais (manipueira) foram coletadas logo no início do processo de prensagem da mandioca ralada. Os líquidos foram acondicionados em garrafas de plástico e com refrigeração de 3,7 °C até a chegada ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química-LPQ-UFBA. No LPQ as amostras passaram por correção no pH com solução de hidróxido de potássio 0,01 mol L⁻¹, ajustando o pH em 12, garantido a presença de CN⁻ e, novamente mantidas sobre refrigeração até o processo de fotodegradação.

4.5.2 Estudo da composição

As amostras de água de manipueira foram analisadas em diferentes laboratórios com a finalidade de se obter o máximo possível de informações sobre sua natureza física e química. Os locais, parâmetros, métodos e técnicas de análises são organizados nos quadros das sequências a seguir:

A) Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI/ CENTID (Lauro de Freitas-Bahia):

Parâmetro	Método de análise
DBO	SMEWW* 5220D
DQO	SMEWW* 5210 B
Carbono Orgânico Total – TOC	EN** 058 QGI
Sólidos totais dissolvidos – STD	EN** 026 QGI
Cianeto Total	SMEWW* 4500- CN
Turbidez.	EN** 029 QGI

*SMEWW: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd.Edition.

**EN: Métodos Internos de Análises.

Instituto de Química da UFBA:

Parâmetro	Técnica de análise
Carbonatos de cálcio e magnésio	Método clássico
Análise elementar	ICP-MS (GRPQQ-UFBA)

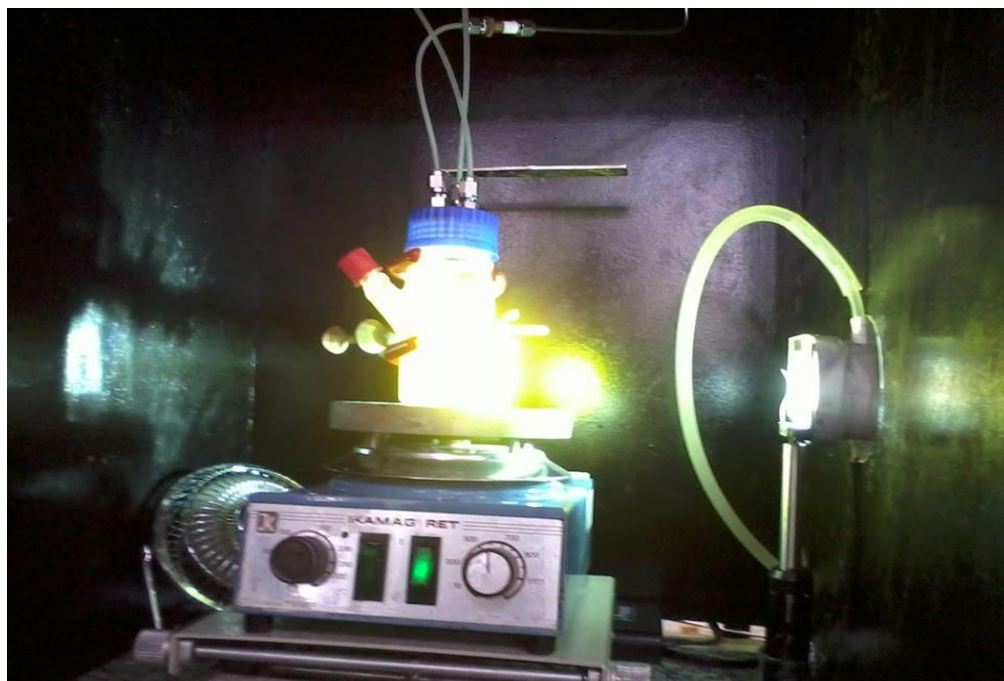
4.6 Tratamento fotocatalítico

Para cada teste fotocatalítico no reator de 180 mL de volume foram adicionados 60,0 mL de amostra de água de manipueira, 30,0 mL de álcool etílico, usado para diminuir a formação de bolhas no interior do reator, 200,0 mg do fotocatalisador, 66,8 µL de ácido hexacloroplatínico ($H_2[PtCl]_6.6H_2O$) 8% m/m, precursor de platina metálica, em etapa final a mistura passou por ajuste no pH, para se obter pH 12.

As soluções contendo água de manipueira foram submetidas a tratamento fotocatalítico em atmosfera livre de oxigênio para avaliar a fotodegradação de espécies cianídricas. Ao mesmo tempo avaliou-se a possibilidade de recuperar energia do resíduo com a produção de hidrogênio a partir da redução da água bem como outros produtos gasosos capazes de armazenar energia em suas ligações químicas. Todos os testes fotocatalíticos foram realizados em iguais condições para todos os fotocatalisadores sintetizados. O reator empregado nesse trabalho contém canais de entrada e saída de gás (Figura 19), conectadas em linha a um cromatógrafo

a gás, Shimadzu GC-2014. Todos os testes foram conduzidos em atmosfera de argônio e sob irradiação de luz UV-vis, utilizando uma fonte de arco-xenônio (simulador de luz solar) com potência fixada em 500 W e auxílio de um filtro de água para a radiação infravermelha da Newport com refrigeração por meio de um banho termostático da Quimis e um filtro óptico que corta parte da radiação ultravioleta ($\lambda \leq 370$ nm). Antes do início da irradiação, oxigênio molecular foi removido do reator (solução e headspace) com borbulhamento de argônio por 30 a 40 minutos, cujo objetivo é evitar a formação de radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), já que oxigênio é capaz de se combinar com elétrons fotoexcitados na banda de condução, formando esses radicais. Cada mistura foi irradiada por 5 horas, com coleta e análise da fase gasosa a cada hora, de modo que foram realizadas 5 injeções no cromatógrafo a gás (CG) com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização em chama (FID) com metanador.

Figura 19: Mistura confinada no reator sob irradiação UV-visível.



As alíquotas coletadas da fase gasosa foram injetadas no CG com auxílio de uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. A bomba foi ligada por 30 segundos para preencher o *loop* do CG com o gás arrastado do reator. A amostra foi, então, levada para coluna empacotada (peneira molecular) cuja temperatura é mantida a 60°C. Um estudo exploratório identificou como produtos na fase gasosa

hidrogênio e/ou eteno a depender do fotocatalisador empregado. O tempo que o hidrogênio leva para eluir da coluna, ou seja, seu tempo de retenção, é 3 minutos e do eteno é de 12 minutos.

O hidrogênio molecular (H₂) produzido é, então, quantificado por cromatografia a gás com detector de condutividade térmica (TCD), já para o eteno (C₂H₄) o detector foi o de ionização em chama (FID) com metanador, nas condições representadas na Tabela 06. Os resultados obtidos em forma de cromatograma contendo a área de pico do H₂ ou de C₂H₄ foram usados para calcular a quantidade de matéria (n) de cada componente gasoso por comparação com padrões de calibração contendo H₂ a 5% diluído em argônio e C₂H₄ a 5% também diluído em argônio, através da equação 15:

$$n = \left(\frac{\text{Pico} \times 0,05}{\text{Pico Padrão} \times \text{Fator Diluição}} \right) \times \left(\frac{\text{Volume headspace}}{22,4 \text{ L}} \right) \quad \text{Eq.15}$$

Onde:

0,05 = concentração dos gases H₂ e C₂H₄ nos padrões

22,4 L = volume molar do gás nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP)

O Fator de Diluição é determinado fazendo-se sucessivas injeções dos padrões de calibração (H₂ e C₂H₄ ambos a 5%).

Tabela 07: Condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio e eteno.

Gás de arraste	Argônio
Temperatura do detector (TCD)	200°C
Temperatura do detector (FID)	380°C
Vazão	10 mL min ⁻¹
Tempo de Retenção (H ₂)	3 minutos
Tempo de Retenção (C ₂ H ₄)	12 minutos
Tempo de Corrida	30 minutos

5.0 Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados os resultados das análises da água de manipueira com o objetivo de se conhecer sua composição/caracterização química. Em seguida, o estudo do material utilizado para degradação do cianeto presente na água de manipueira, sendo realizado um estudo da natureza estrutural, morfológica e óptica das amostras de TiO₂ modificado com diferentes concentrações Ni, sintetizadas via método sol-gel. Avaliou-se ainda a influência do diferente tipo de tratamento térmico em diferentes atmosferas (ar atmosférico, ar sintético e hidrogênio). Finalmente foi avaliada a atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados na degradação das espécies cianídricas e de outras matérias orgânicas contidas na água de manipueira, obtendo-se como produtos gasosos eteno, hidrogênio e nitrogênio que são menos tóxicos. Pode-se ponderar inicialmente que as espécies de cianeto foram removidas em quase 100% nas amostras após o processo de degradação fotocatalítica.

5.1 Estudo da composição física e química da água de manipueira

O impacto ambiental pode ser avaliado com a mudança do ambiente natural e as modificações que ele sofra de modo natural ou causado. Nesse sentido, os estudos acerca do caráter de toxicidade de possíveis resíduos que venham a ser depositados em corpos hídricos se constituem em ferramentas iniciais para avaliação, entendimento e ações que possam ser construídas com intuito de minimizar os possíveis danos ambientais que os corpos hídricos ao receber esses resíduos líquidos possam adquirir.

Com a finalidade de conhecer as características físicas e químicas da amostra de água de manipueira, foram realizados ensaios de laboratório que permitiram identificar a presença de contaminantes como cianeto, alta carga de matéria orgânica de natureza complexa e de outros marcadores de qualidade ambiental que são parâmetros previstos nas legislações internacional e brasileira. Os resultados dos ensaios realizados antes do processo de fotodegradação estão apresentados na Tabela 08.

Tabela 08: Caracterização inicial da amostra de água de manípueira.

Ensaio	Unidade	Método	LQ	Resultados
DBO	mg L ⁻¹	SMEWW* 5220D	31	44100
DQO	mg L ⁻¹	SMEWW* 5210 B	1,1	14000
Carbono Orgânico Total - TOC	mg L ⁻¹	EN** 058 QGI	0,4	7240
Sólidos Totais Dissolvidos - STD	mg L ⁻¹	EN** 026 QGI	2,5	44150
Cianeto total	mg L ⁻¹	SMEWW*4500-CN	0,010	8,93
Turbidez	UNT	EN** 029 QGI	1,1	2530

Método nefelométrico UNT / LQ: Limite de Quantificação / DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio / DQO: Demanda Química de Oxigênio.

Os primeiros resultados encontrados são para DBO e DQO. A Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO é a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar a matéria orgânica, de modo que quanto menor o nível de DBO, menos poluente é o efluente. Conhecer a DBO é importante para verificar a necessidade de oxigenação para degradar a matéria orgânica e para saber se o descarte direto ou pós tratamento não vai comprometer os níveis de oxigênio dissolvido nos corpos d'água.

No estudo preliminar foi encontrado valor médio de 44100 mg L⁻¹, sendo que o valor estipulado é de 3,0 e 5,0 mg L⁻¹ para amostras de águas doces de classes I e II respectivamente, segundo a resolução do CONAMA n.º 430 [194]. Essa mesma resolução estabelece que a condição ideal de DBO para despejo em corpos d'água seja de 60,0 mg L⁻¹ ou 60% do volume a ser despejado.

A mesma resolução do CONAMA trata dos valores de Demanda Química de Oxigênio – DQO, estimando em 150,0 mg L⁻¹ ou 70% oxigênio gasoso. Entretanto, foi encontrado um valor médio de 14000,0 mg L⁻¹ para a amostra, o que indica a necessidade de uma maior quantidade de oxigênio dissolvido (OD) para que ocorra à degradação de matéria orgânica, sendo essa biodegradável ou não. É neste ponto que ela se diferencia da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), onde é medida a quantidade de oxigênio necessária para ocorrer a oxidação da matéria orgânica biodegradável.

Esses dois parâmetros são importantes, pois representam a quantidade de oxigênio do meio que também é consumido pelos peixes e outros organismos aeróbicos e que está sendo gasto na oxidação de matéria orgânica presente na água. Valores altos tendem a comprometer a manutenção dos organismos vivos que

dependem do corpo hídrico que vai receber esse tipo de efluente com alta taxa de demanda biológica ou química de oxigênio.

Além de DBO e DQO existem outros parâmetros que vão colaborar com o entendimento da natureza complexa das amostras de manipueira e que visam demonstrar a necessidade de tratamento do resíduo líquido antes dos descartes. Os valores de Carbono Orgânico Total - COT, Sólidos Totais Dissolvidos - STD e turbidez podem ser úteis para situar em qual condição de dano ambiental aquele resíduo pode ter ao chegar ao corpo hídrico. Em águas naturais, de descarte ou consumo humano são permitidos 500 mg L⁻¹ de sólidos totais dissolvidos (STD) para águas doces das classes 1, 2 e 3 e 1.000 mg L⁻¹ para águas subterrâneas, classes 1 e 2, na mesma resolução do CONAMA n.º 357 [195]. Entretanto, nesse trabalho o valor encontrado é de 44150 (mg L⁻¹), sendo então muito superior aos valores tabelados em portarias e resoluções do CONAMA. Esses dados sinalizaram para a necessidade de tratamentos que sejam eficientes nos processos de remoções de agentes contaminantes ou qualquer sólido dissolvido em amostras líquidas que serão destinadas ao meio ambiente.

Para turbidez os valores encontrados não estão de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 [195] e a DN COPAM/CERH 01/2008 [196], que estabelecem para classe 1 o valor máximo de 40 UNT, sendo encontrado um valor médio de 142 UNT.

As resoluções vigentes não tratam de valores toleráveis para a presença de TOC em amostras de água para reuso e descarte.

Devido à alta toxicidade do cianeto, o limite de concentração permitido em ambientes de trabalho e em água potável é muito baixo [197]. Para águas potáveis, os níveis de referência de qualidade, em relação ao cianeto (expresso como CN⁻), variam de acordo com a legislação ambiental de cada país, como exemplos temos os casos da Organização Mundial da Saúde (OMS) de 0,1 mg L⁻¹ [198] [199], na Comunidade Econômica Europeia (CEE) 0,05 mg L⁻¹ [200] e, mesmo no Brasil, as diversas entidades (Estatais) controladoras do meio ambiente apresentam divergências nos valores recomendados na resolução N° 357 – CONAMA de 0,2 mg L⁻¹. Desse modo, o valor médio (8,93 mg L⁻¹) de cianeto total encontrado é muito superior aos recomendados em diferentes legislações de diferentes países.

No trabalho de Pinto e colaboradores [201] os valores encontrados para a caracterização inicial da amostra de manipueira se diferem em alguns parâmetros com

os valores obtidos nesse trabalho. A exemplo temos valores de COT, STD e Cianeto Total, fatos que podem ser explicados quando são observadas as espécies da mandioca, tempo de plantação e de coleta, diferenças de solos, processo de adubação e o grau de precisão das análises.

Ainda dentro da caracterização química foram realizadas determinações das concentrações de elementos químicos que estão presentes em amostras de água de manipueira. Os valores médios encontrados são apresentados na Tabela 09, sendo concordantes com os catalogados por Cereda (1994), Fernandes (1995), Barana (1996 e 2000) [202] e Santos 2019.

Tabela 09: Caracterização química de amostras de água de manipueira de 1994 a 2019.

Elementos	Unidade	Cereda (1994)	Fernandes (1995)	Barana (1996)	Barana (2000)	Esse Trabalho
N	mg L ⁻¹	4900	2000	3000	1242	2852
C	mg L ⁻¹	37000	35000	35000	12330	36500
P	mg L ⁻¹	160	250	300	325	287
K	mg L ⁻¹	1863	2810	3800	1972	2480
Ca	mg L ⁻¹	227	200	400	838	625
S	mg L ⁻¹	195	78	200	60	112
Mg	mg L ⁻¹	405	290	600	326	354
Fe	mg L ⁻¹	15,3	7,0	6,4	12,4	18,2
Cu	mg L ⁻¹	1,1	1,2	1,4	3,1	1,6
Zn	mg L ⁻¹	4,0	3,0	5,0	32,5	16,5
Mn	mg L ⁻¹	3,7	3,3	3,5	2,2	3,1

Fonte: Barana (2000) Adaptação [202].

5.2 Caracterização dos fotocatalisadores

5.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas dos materiais sintetizados com diferentes teores de níquel e submetidos a diferentes condições de tratamento térmico.

A comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas com padrões da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (Figura 20 A1, 20 A2 e 20 A3) indica que os materiais são majoritariamente compostos pela fase cristalina anatásio ($2\theta=25,3^\circ$; $2\theta=37^\circ$; $2\theta=37,9^\circ$; $2\theta=38,6^\circ$; $2\theta=48,1^\circ$; $2\theta=54,5^\circ$; $2\theta=55,2^\circ$ - ICSD#156838).

Figura 20 (A1): Difratoformas de raios-X para amostras de TiO_2 com Ni a diferentes concentrações sem tratamento térmico adicional.

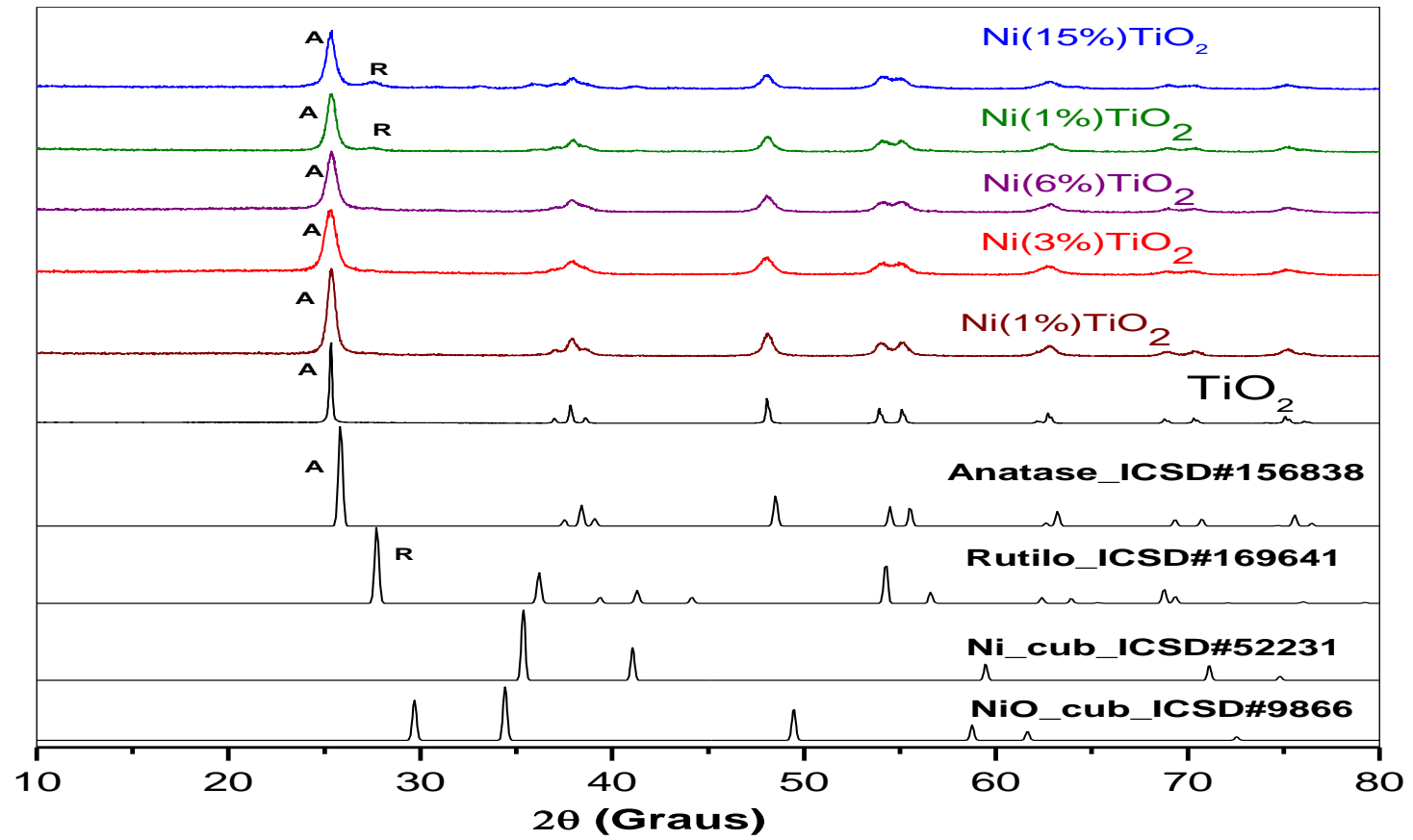


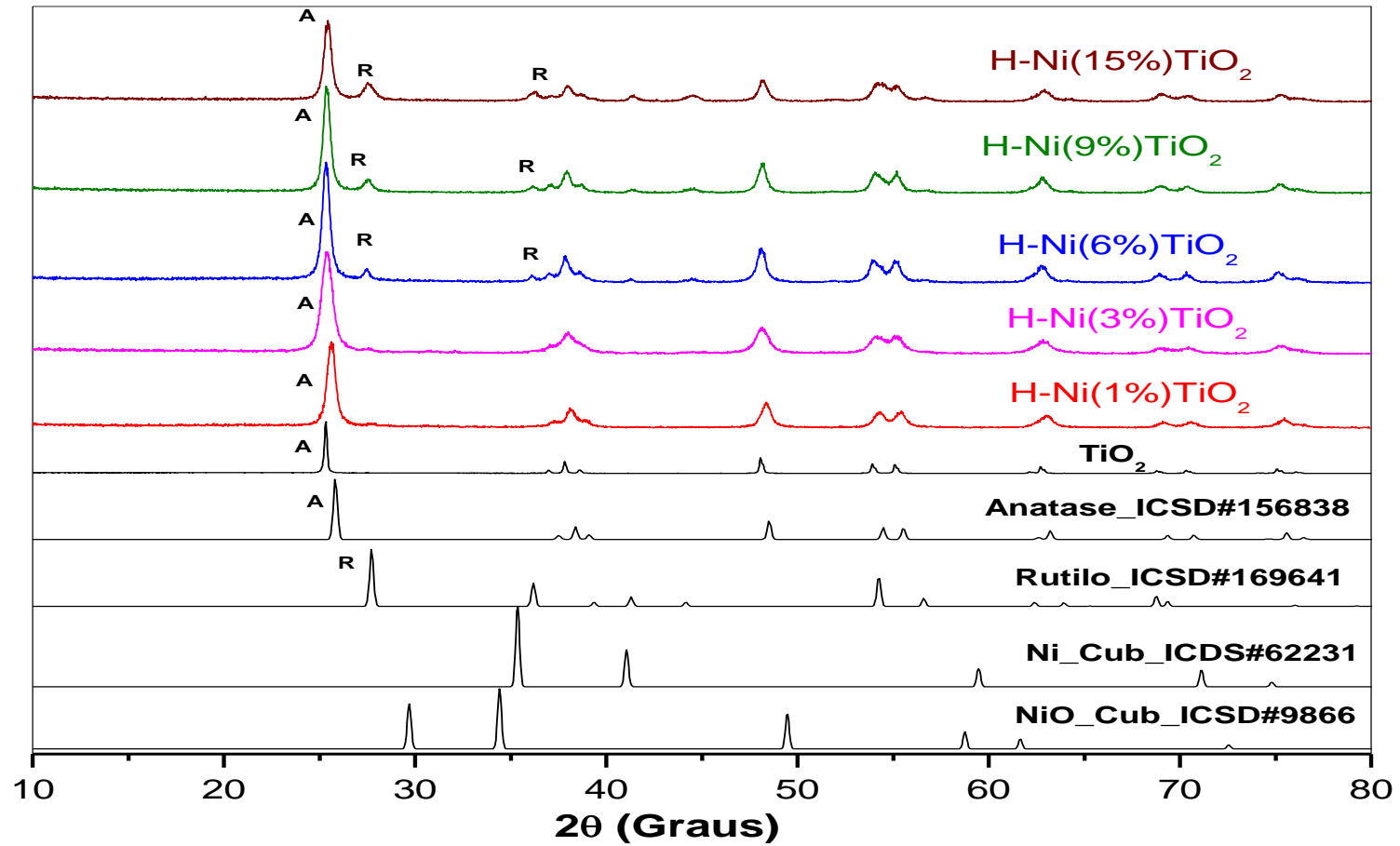
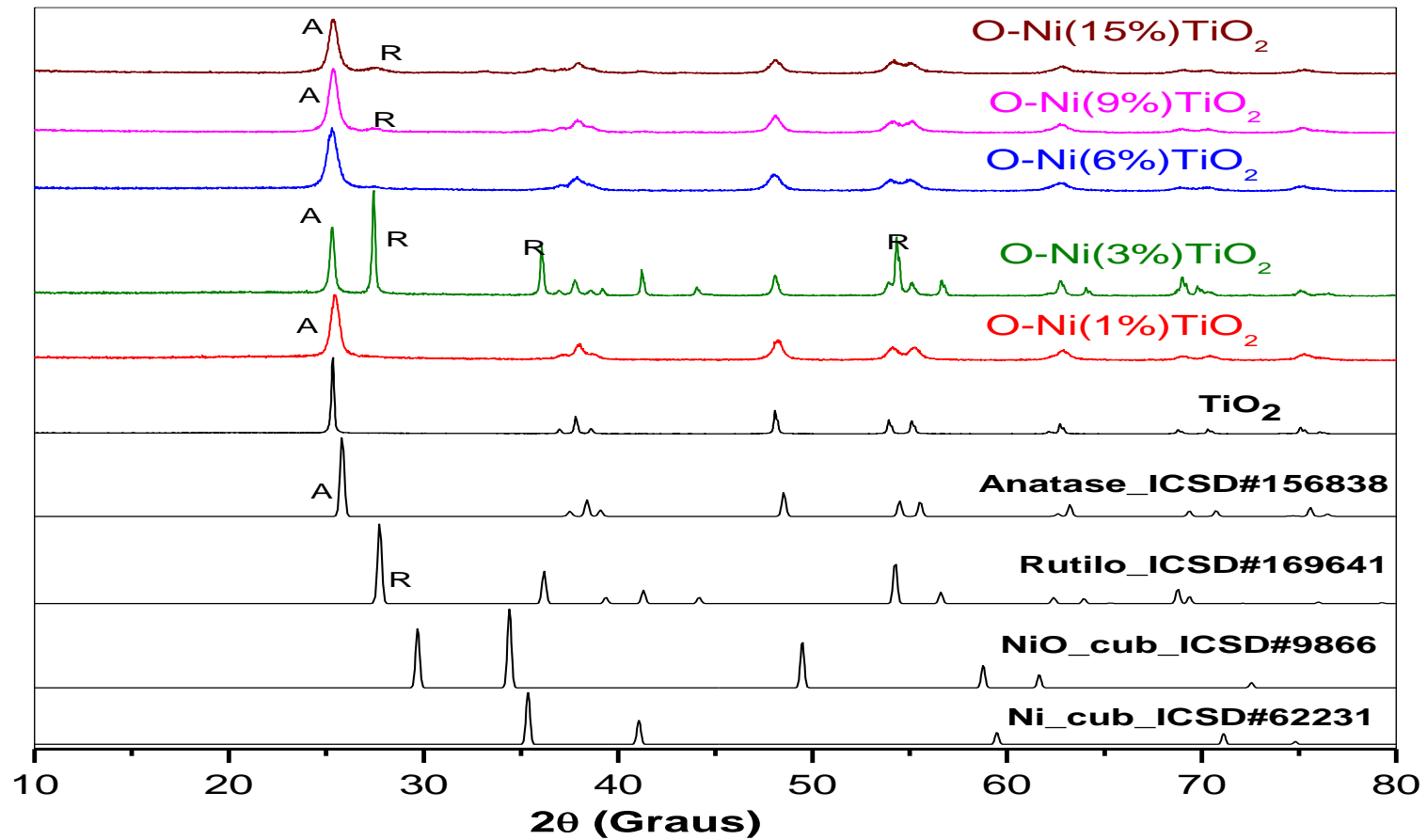
Figura 20 (A2): Difratogramas de raios-X para amostras de TiO_2 com Ni a diferentes concentrações e tratamento térmico em atmosfera controlada de hidrogênio.

Figura 20 (A3): Difratogramas de raios-X para amostras de TiO_2 com Ni em diferentes concentrações e tratamento térmico em atmosferas controladas ar sintético.



A fase rutilo ($2\theta=27,5^\circ$; $2\theta=36,1^\circ$; $2\theta=38,7^\circ$; $2\theta=41,3^\circ$; $2\theta=44,1^\circ$; $2\theta=53,9^\circ$; $2\theta=56,7^\circ$ - ICSD#169641) está presente minoritariamente na maioria das amostras quando o teor de níquel é elevado, exceto para amostra O-Ni(3%)TiO₂ após tratamento térmico em atmosfera de ar sintético, cuja fase predominante é rutilo.

Apenas a presença dos picos relativos às fases de TiO₂, anatásio e rutilo, pode ser observada. Em nenhuma das amostras foram identificadas fases cristalinas relativas a espécies de níquel, como níquel metálico (ICSD#52231) ou óxido de níquel (ICSD#9856), mas pode-se perceber uma relação entre a presença desse elemento e o direcionamento para formação da fase rutilo, que também é favorecida com as sucessivas etapas de tratamento térmico.

Os resultados de análise elementar apresentados no item 5.2.3 confirmam a presença de níquel nos materiais preparados. Desta forma, era de se esperar a presença desse elemento em fases segregadas ou provocando deslocamentos dos ângulos de difração das fases TiO₂ devido à incorporação do níquel na rede. No entanto, não foram observadas fases segregadas contendo níquel nem deslocamentos destacáveis dos picos de difração das fases de TiO₂ como consequência de maior distância interplanar (d). Dessa forma, em função da proximidade dos raios de Ti^{IV} (60 pm) e Ni^{II} (69 pm), é provável que a substituição isomórfica do Ti^{IV} pelo Ni^{II} não tenha provocado aumento acentuado no espaçamento interplanar, sendo a diferença dos raios iônicos compensada pelas lacunas de oxigênio para a neutralidade da carga [203] [204].

É importante ressaltar que a formação da fase rutilo não é preterida durante a síntese dos fotocatalisadores em função de sua menor atividade fotocatalítica em comparação à fase anatásio [205]; isso por que sua presença pode ser útil se comparado ao TiO₂ puro ou com o pó comercial P25 (que apresenta uma mistura das fases anatásio e rutilo na proporção 4:1 respectivamente) que possui uma excelente atividade fotocatalítica, atribuída à separação espacial das cargas fotogeradas nas duas fases, que evita processos de recombinação e perda de energia na forma de calor [206].

Não há indicação de formação de fase de brookita, podendo ser justificado, pois essa fase é formada em condições de altas temperaturas e com pressões controladas. Nas etapas de calcinação ou de tratamento térmico adicional a temperatura máxima alcançada foi de apenas 500 °C, não sendo suficiente para a formação da fase citada.

Segundo a literatura não existe uma temperatura fixa para a transformação da fase anatásio em rutilo, mas uma faixa de transformação que vai desde 350 a 1175 °C e, em geral, a transformação é influenciada pelo método de processamento, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera utilizada durante o processamento [207].

O tratamento térmico quando efetuado a temperaturas elevadas e longos períodos, tende a produzir partículas de maior tamanho, com menor área superficial, e baixa porosidade [208] [209] [210]. Dados da literatura mostram que a fase anatásio é convertida na fase rutilo em temperaturas entre 550 e 600°C, quando TiO₂ é sintetizado pelo método sol-gel. Já a conversão completa para rutilo ocorre a 600°C [210] [211]. Nesse trabalho, foi possível converter parcialmente anatásio em rutilo a temperatura um pouco mais branda, 500°C, modificando a atmosfera do forno e controlando o teor de níquel.

As análises por DRX permitiram também estimar um importante característica dos materiais, que é o diâmetro médio dos cristalitos, através da equação de Debye-Scherrer, que é representada da seguinte maneira:

$$D = (K\lambda/\beta\cos\theta) \quad (\text{Eq. 16})$$

Os diâmetros médios dos cristalitos foram determinados pela equação de Scherrer (Eq. 22), onde K é uma constante dependente da forma dos cristalitos, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura da meia altura do pico de difração de intensidade máxima, dada em radianos, e θ é o ângulo de difração de Bragg. Portanto, tomando como base o pico $2\theta = 25,40^\circ$, referente à fase anatásio, e o pico $2\theta = 27,58^\circ$, referente à fase rutilo, os valores de β foram obtidos a partir de um ajuste gaussiano. O cálculo do tamanho médio de cristalitos foi realizado considerando partículas esféricas ($K = 0,89$) e utilizando $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Os diâmetros médios dos cristalitos da fase anatásio estão entre 12,90 e 31,50 nm, e para as diferentes formas de tratamento térmico com o mesmo teor de Ni foram verificadas pequenas variações. O diâmetro médio de cristalito da fase rutilo foi calculado apenas para a amostra O-Ni(3%)TiO₂, que apresentou intensidade apreciável do pico principal. O valor foi estimado em 30,91 nm. Não foi detectado nos difratogramas nenhum tipo de impureza, ou seja, observou-se apenas os padrões de difração característicos do TiO₂ de estrutura tetragonal com duas fases.

Tabela 10: Principais resultados de diâmetro médio de cristalito obtidos da análise dos difratogramas em diferentes condições.

<i>Amostra</i>	<i>Anatásio D (nm)</i>	<i>Rutilo D (nm)</i>
<i>O-Ni (1%) TiO₂</i>	17,39	-
<i>O-Ni (3%) TiO₂</i>	31,51	33,91
<i>O-Ni (6%) TiO₂</i>	14,30	-
<i>O-Ni (9%) TiO₂</i>	16,51	-
<i>O-Ni (15%) TiO₂</i>	16,62	-
<i>Amostra</i>	<i>Anatásio D (nm)</i>	<i>Rutilo D (nm)</i>
<i>H-Ni(1%)TiO₂</i>	17,35	-
<i>H-Ni(3%)TiO₂</i>	13,52	-
<i>H-Ni(6%)TiO₂</i>	19,12	-
<i>H-Ni(9%)TiO₂</i>	20,23	-
<i>H-Ni(15%) iO₂</i>	19,18	-
<i>Amostra</i>	<i>Anatásio D (nm)</i>	<i>Rutilo D (nm)</i>
<i>Ni(1%)TiO₂</i>	17,63	-
<i>Ni(3%)TiO₂</i>	12,90	-
<i>Ni(6%)TiO₂</i>	13,81	-
<i>Ni(9%)TiO₂</i>	16,28	-
<i>Ni(15%)TiO₂</i>	15,96	-

Existe uma pequena flutuação no tamanho dos cristalitos com o aumento do teor de Ni, no entanto, não é possível observar uma relação direta entre o teor de níquel e o tamanho dos cristalitos. Relatos da literatura indicam que a presença do cátion metálico na estrutura induz alterações aleatórias no tamanho do cristalito, como uma consequência essencialmente do método de síntese, e não propriamente da dopagem do TiO₂ [212].

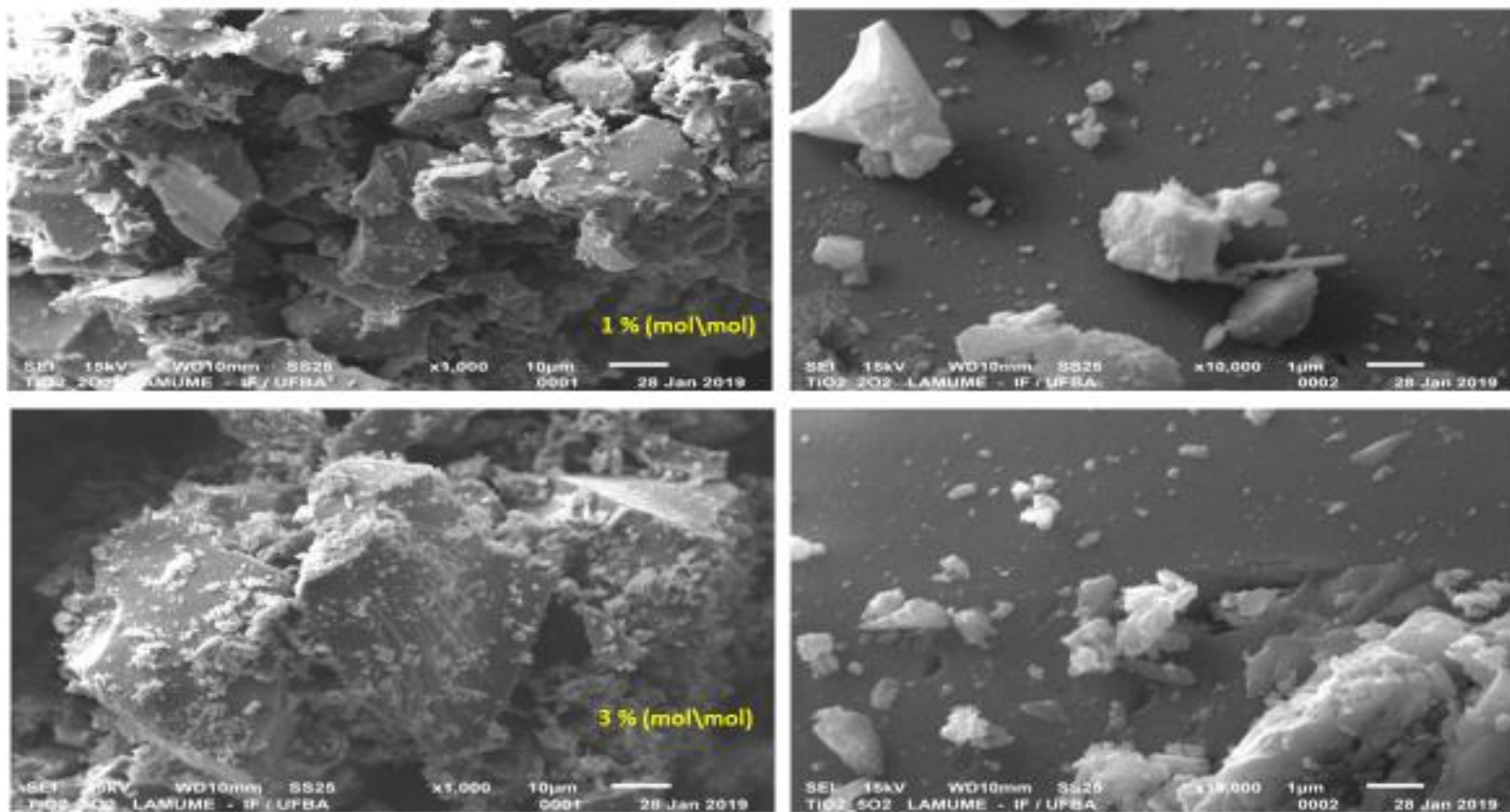
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas micrografias das amostras sintetizadas, de maneira geral, verificou-se a formação de aglomerados com larga distribuição de tamanhos, na forma de placas irregulares e com a presença de poros em algumas amostras. As imagens das Figuras 20 (A1, A2 e A3) para materiais oxidados, 21 (B1, B2 e B3) para os materiais reduzido e 22 (C1, C2 e C3) para os materiais sem tratamento térmico adicional, sendo também organizadas em dois grupos, A e B, onde A corresponde às imagens com magnificação de 1.000 vezes e B com magnificação de 10.000 vezes. Pode-se confirmar a presença de diversas morfologias como por exemplo esferas irregulares, aglomerados de partículas, placas etc.

Com o estudo da morfologia é possível dizer que todas as amostras são formadas por aglomerados e que estes são formados por partículas finas e que o tamanho de aglomerados aumentou levemente com o aumento da quantidade de níquel adicionada.

A análise revela que todas as amostras apresentam tamanhos não homogêneos e formatos irregulares, com algumas partículas dispersas. As micrografias não apresentam grandes diferenças nas estruturas morfológicas dos materiais submetidos aos processos de tratamento térmico em atmosferas oxidante ou redutora. A adição de diferentes quantidades de níquel no dióxido de titânio contribui para o crescimento irregular das partículas e formação de aglomerados, resultando em partículas maiores. Esses resultados são esperados, visto que há relato na literatura que o níquel ou óxido de níquel quando adicionado a uma solução sólida de dióxido de titânio pode contribuir com alteração na forma de crescimento de partículas [213].

Figura 21 (A1): Imagens de MEV para amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera modificada rica em ar sintético (O_2).



Magnificação: 1,000x / 10,000x.

Figura 21 (A2): Imagens de MEV para amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera modificada rica em ar sintético (O_2).

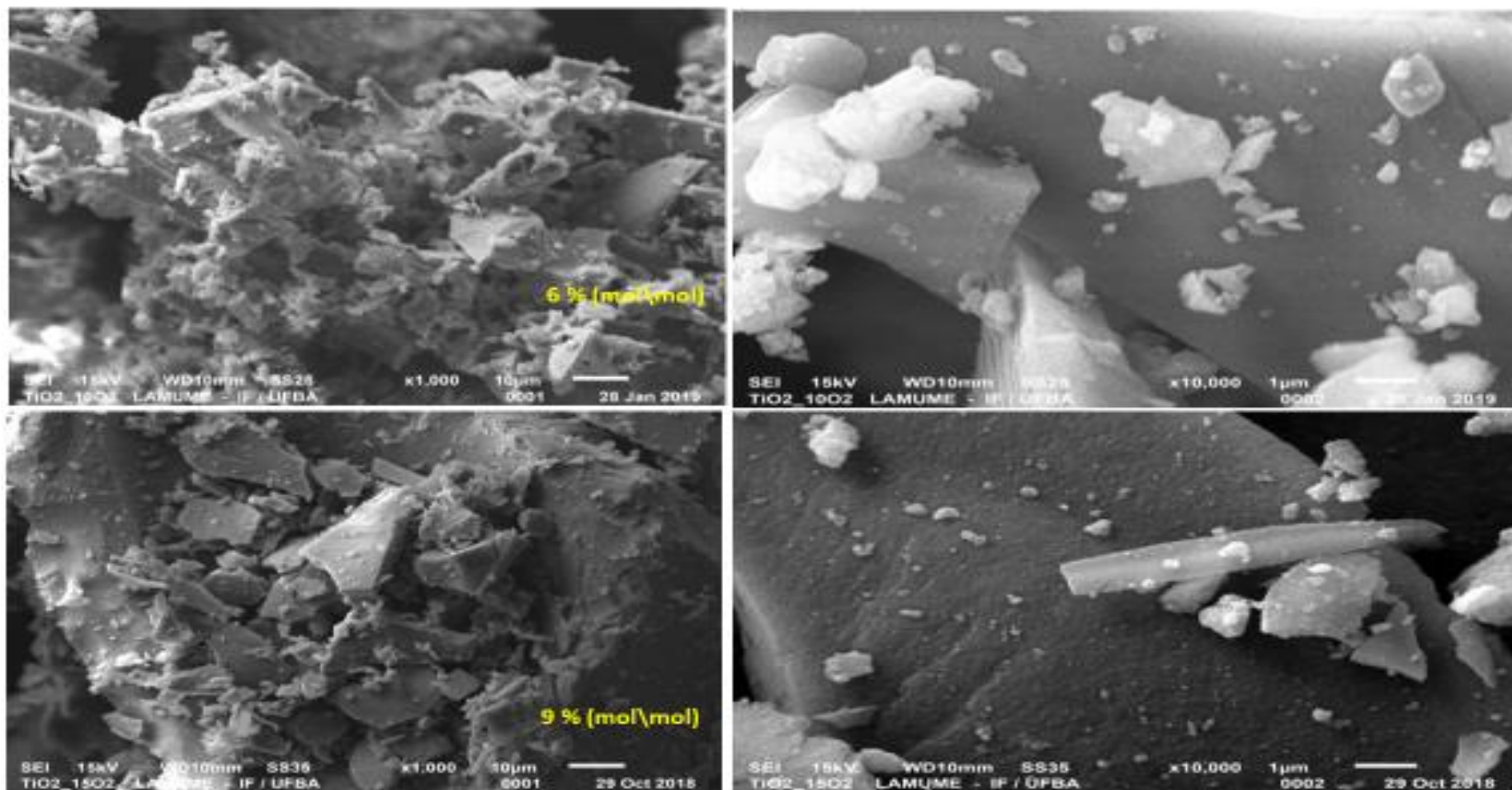
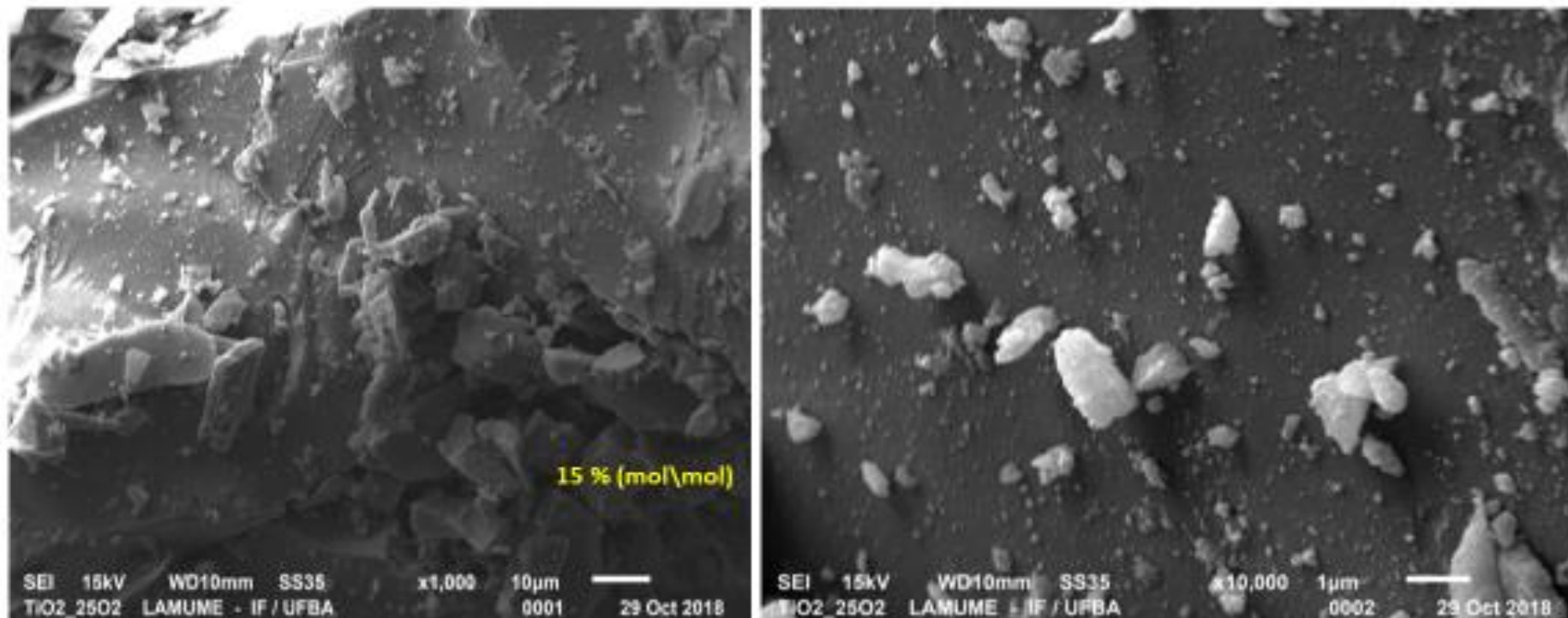
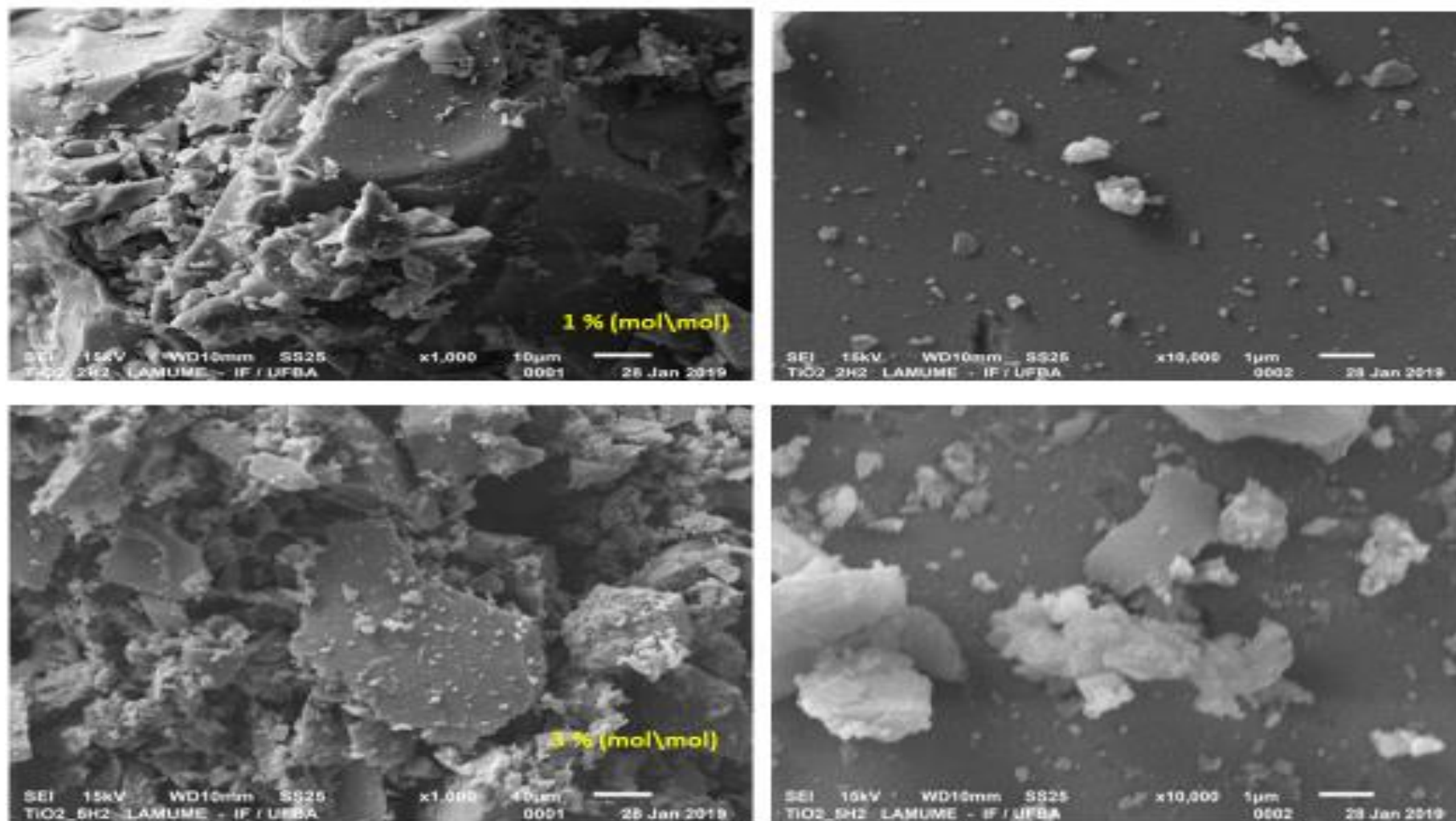


Figura 21 (A3): Imagens de MEV para amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera modificada rica em ar sintético (O_2).



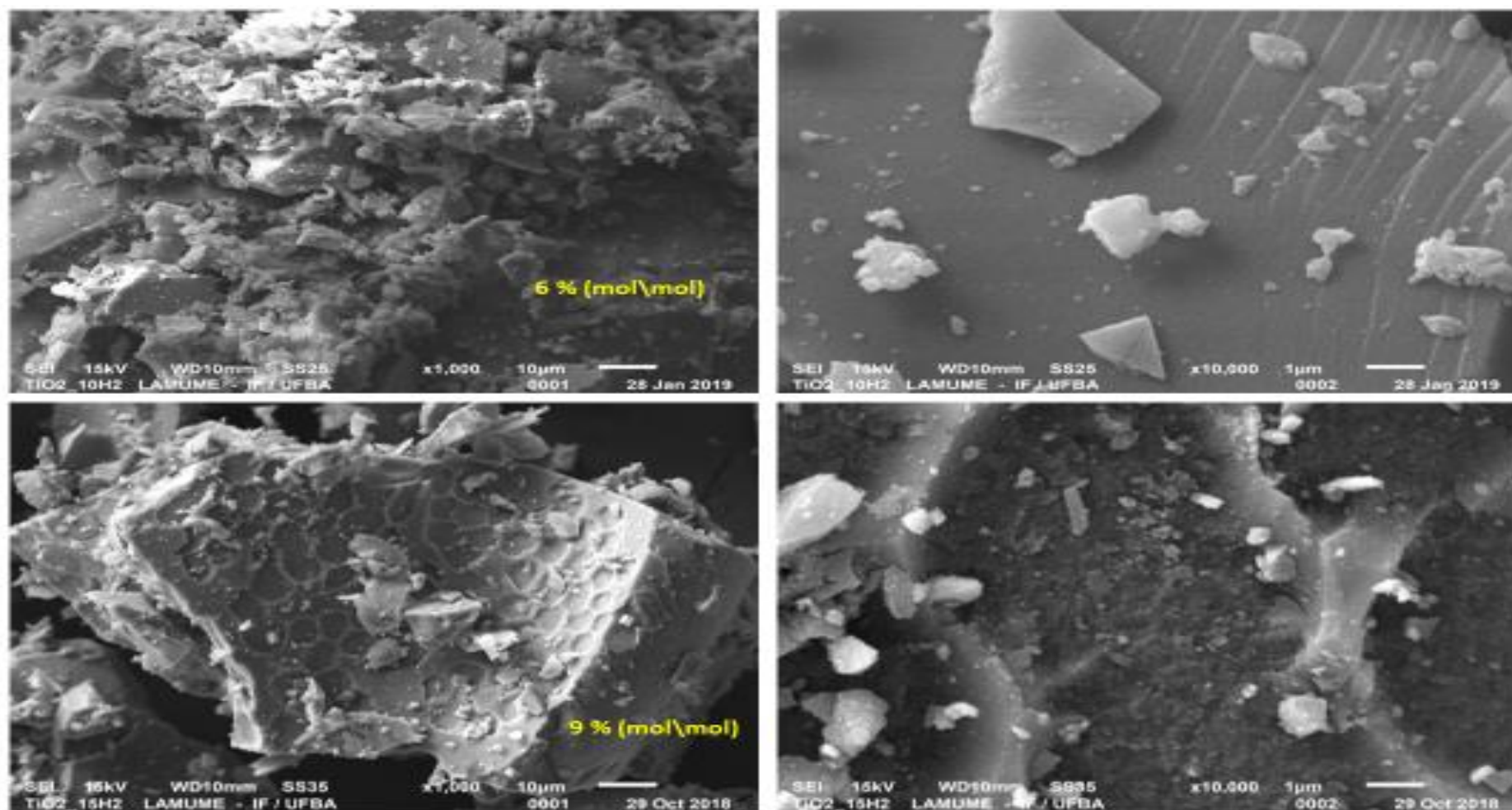
Magnificação: 1,000x / 10,000x.

Figura 21 (B1): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera rica em hidrogênio (H₂).



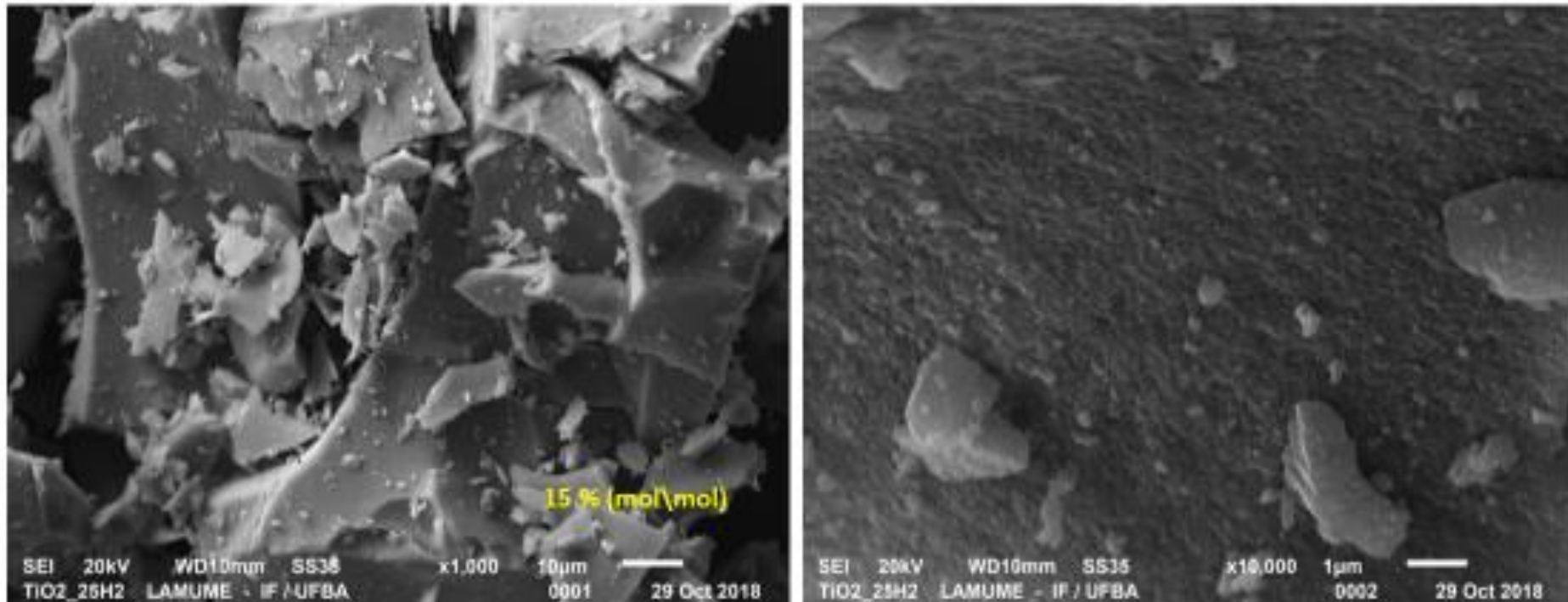
Magnificação:1,000x / 10,000x.

Figura 21 (B2): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera rica em hidrogênio (H₂).



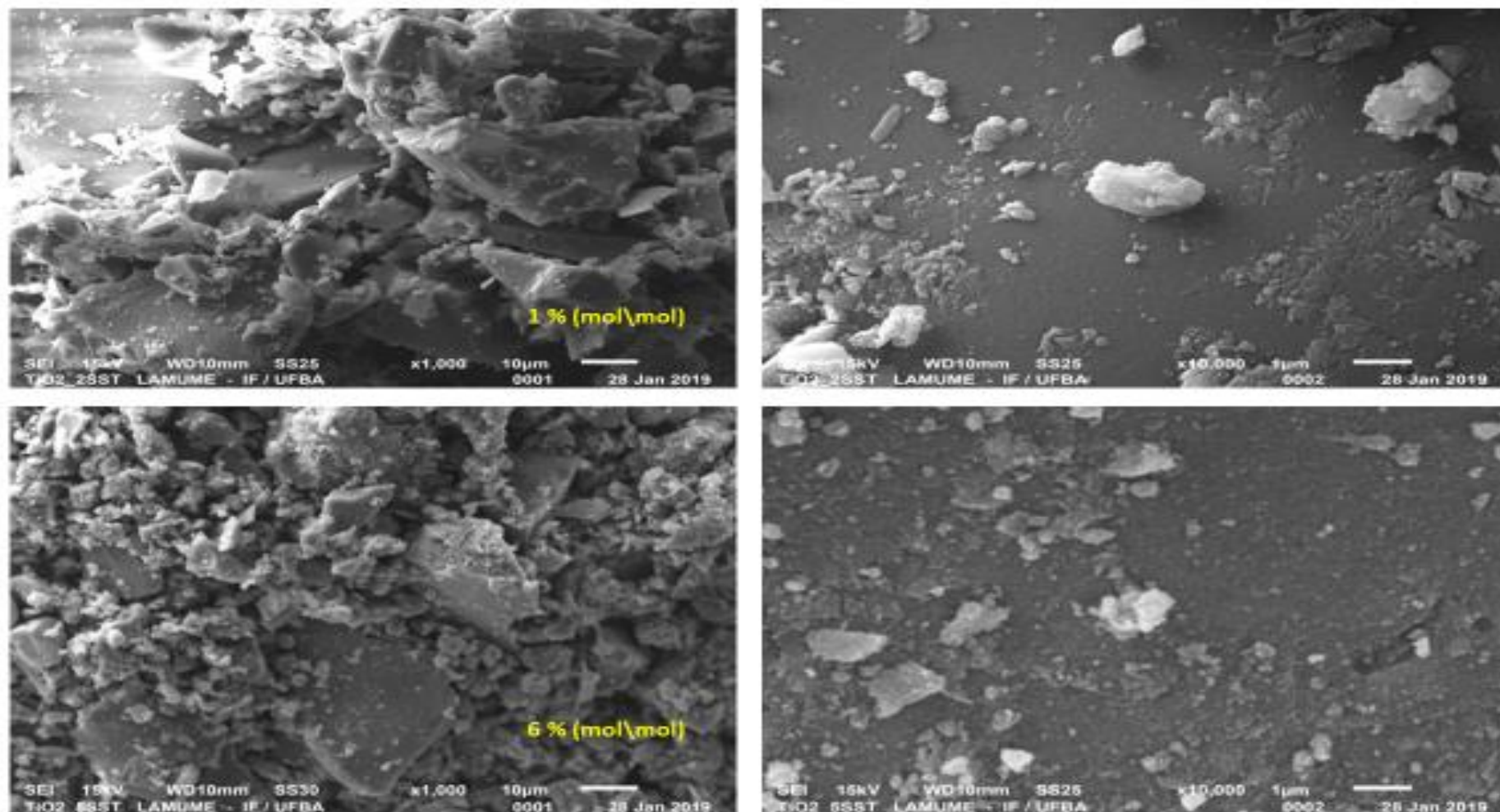
Magnificação: 1,000x / 10,000x.

Figura 21 (B3): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel e com tratamento em atmosfera rica em hidrogênio (H₂).



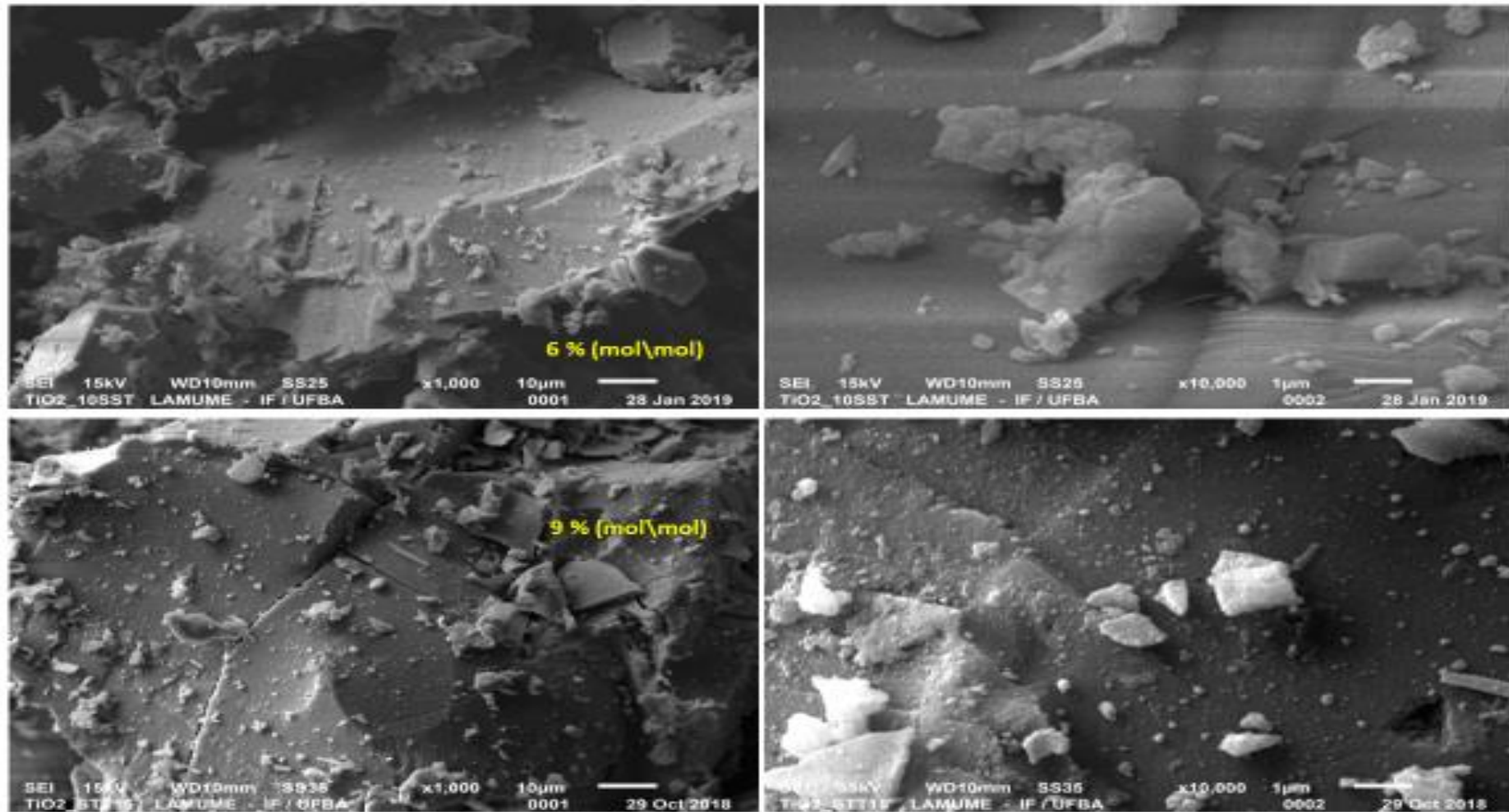
Magnificação: 1,000x / 10,000x.

Figura 21 (C1): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel sem o tratamento térmico adicional em atmosfera modificada.



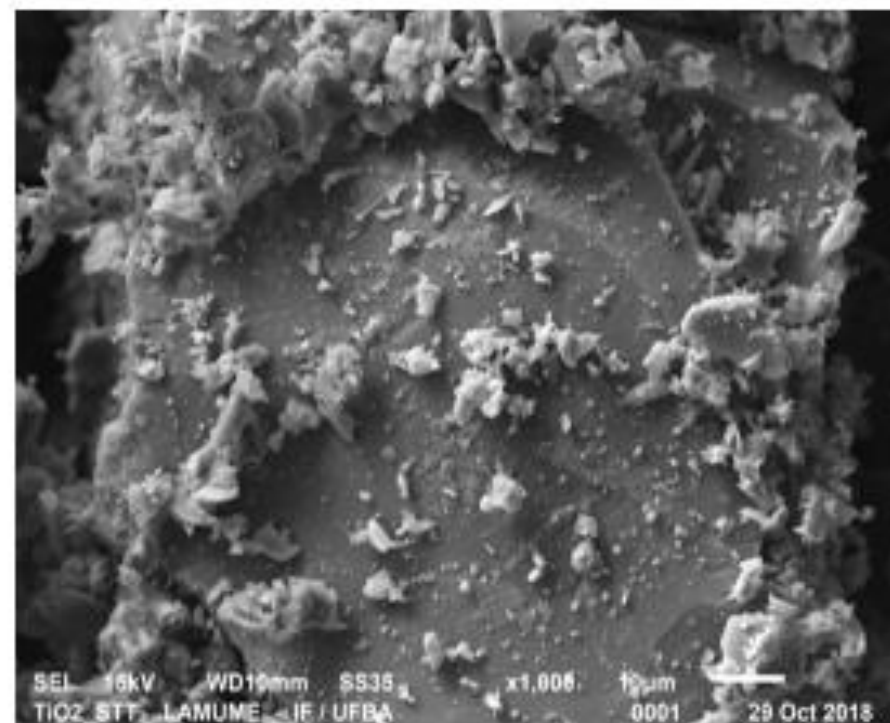
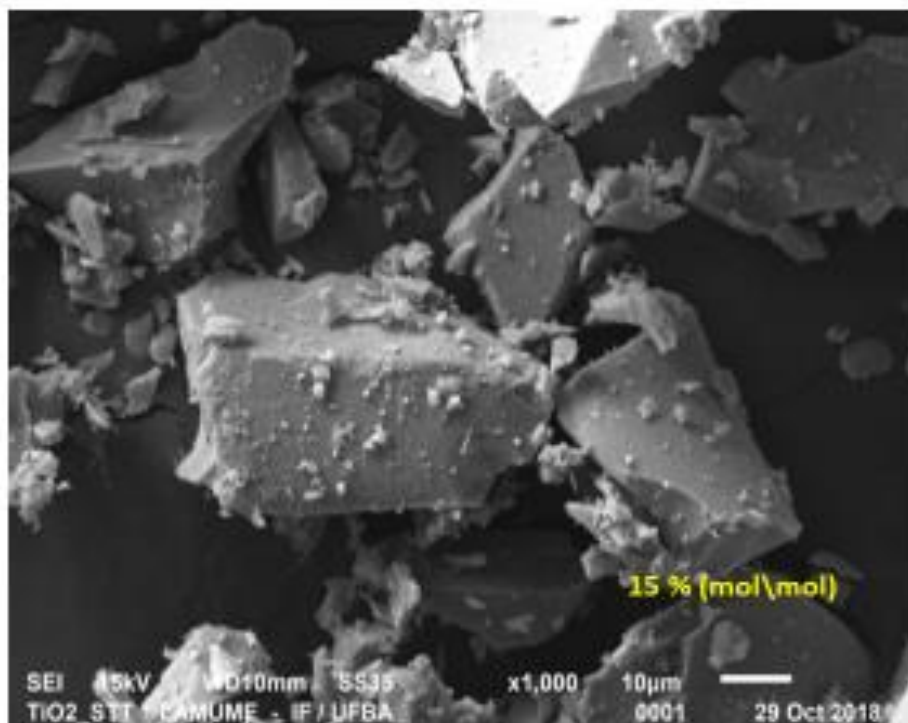
Magnificação:1,000x / 10,000x.

Figura 21 (C2): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel sem o tratamento térmico adicional em atmosfera modificada.



Magnificação:1,000x / 10,000x.

Figura 21 (C3): Imagens de MEV das amostras com adição de níquel sem o tratamento térmico adicional em atmosfera modificada.



Magnificação:1,000x / 10,000x.

5.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras em certa região, a partir da emissão de raios X característicos através da interação inelástica do feixe eletrônico com a amostra.

O conteúdo dos elementos níquel e titânio na superfície dos sólidos se assemelha entre os conjuntos de dados coletadas para cada amostra sintetizada e tratada termicamente. Todos os valores são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Valor percentual dos elementos titânio e níquel obtidos na análise de MEV- EDS para amostras tratadas em atmosferas ricas em ar sintético (O₂) e hidrogênio (H₂) e sem tratamento adicional.

Amostra	% (mol/mol)	
	Ti	Ni
<i>Ni (1%) TiO₂</i>	100	0,0
<i>Ni (3%) TiO₂</i>	98,931	1,069
<i>Ni (6%) TiO₂</i>	98,360	1,640
<i>Ni (9%) TiO₂</i>	97,630	2,370
<i>Ni (15%) TiO₂</i>	96,684	3,316
	Ti	Ni
<i>H-Ni (1%) TiO₂</i>	100	0,0
<i>H-Ni (3%) TiO₂</i>	99,111	0,889
<i>H-Ni (6%) TiO₂</i>	98,351	1,649
<i>H-Ni (9%) TiO₂</i>	97,571	2,429
<i>H-Ni15%) TiO₂</i>	96,341	3,659
<i>O-Ni (1%) TiO₂</i>	100	0,0
<i>O-Ni (3%) TiO₂</i>	99,277	0,729
<i>O-Ni (6%) TiO₂</i>	98,518	1,482
<i>O-Ni (9%) TiO₂</i>	97,621	2,379
<i>O-Ni (15%) TiO₂</i>	96,185	3,815

Esses dados são fornecidos pela técnica de EDS na área superficial do sólido, de modo que os valores encontrados vão representar apenas aquela região delimitada da superfície da amostra. Logo, esses valores nem sempre podem confirmar a distribuição total ou homogênea dos componentes.

Com a finalidade de melhorar a qualidade dos dados obtido para cada grupo de amostra foi realizada análise EDS do corpo massivo (*bulk*), pois com essa técnica é possível estudar composição superficial e também a parte mais interna de cada amostra, facilitando na compreensão total da composição elementar. Os valores das razões molares encontrados a partir da análise elementar de titânio e níquel de amostras selecionadas sem tratamento térmico adicional, com tratamento térmico em atmosferas de hidrogênio e em ar sintético (O₂) são apresentados nas Tabelas 12.

Tabela 12: Teores de titânio e níquel obtidos da análise de EDS de *bulk* para diferentes grupos de amostras.

Amostra	% (mol/mol)	
	Ti	Ni
<i>Ni (1%) TiO₂</i>	99,525	0,474
<i>H-Ni (1%) TiO₂</i>	99,516	0,484
<i>O-Ni (1%) TiO₂</i>	99,664	0,336
<i>Ni (3%) TiO₂</i>	98,346	1,654
<i>H-Ni (3%) TiO₂</i>	98,310	1,690
<i>O-Ni (3%) TiO₂</i>	98,464	1,536
<i>Ni (15%) TiO₂</i>	92,470	7,530
<i>H-Ni (15%) TiO₂</i>	91,739	8,261
<i>O-Ni (15%) TiO₂</i>	92,483	7,517
<i>TiO₂. Puro STT</i>	100	0,0
<i>TiO₂. Puro H₂</i>	100	0,0
<i>TiO₂. Puro O₂</i>	100	0,0

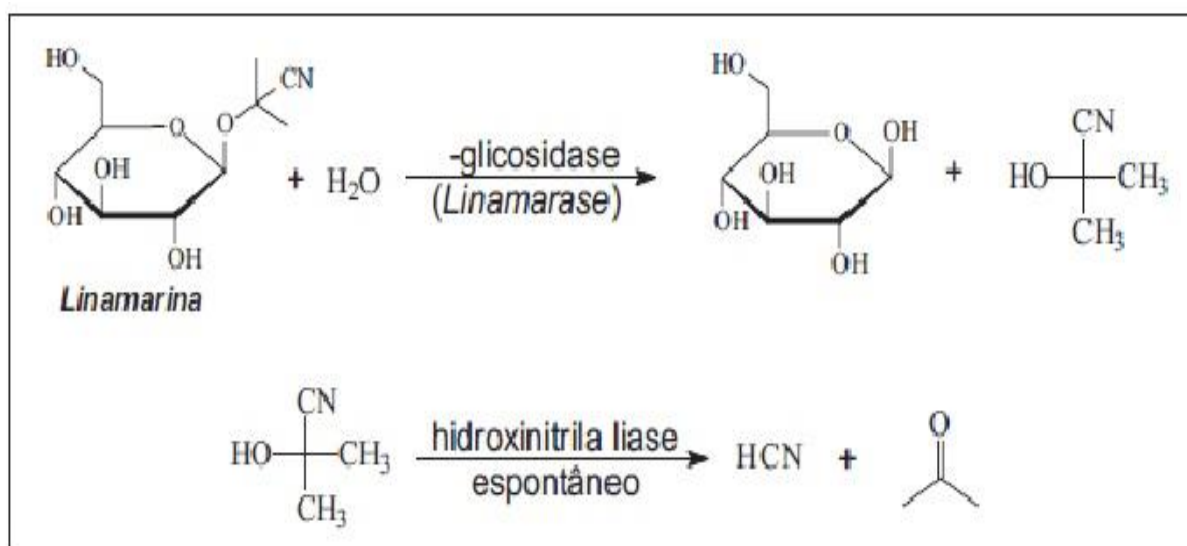
Ao comparar os valores de concentrações para os grupos de amostras com 1%, 3% e 15% (mol/mol) de níquel nas Tabelas 11 e 12, é possível destacar que existem diferenças significativas entre os valores experimentais e os valores nominais, mas são semelhantes para as amostras com mesmo teor de níquel e diferentes condições de tratamento térmico. Outro fato que pode ser destacado é que os valores observados para o Ni na superfície são notavelmente menores que os valores verificados para o *bulk*, especialmente nas amostras com maior porcentagem de Ni, indicando que este elemento se encontra majoritariamente no corpo massivo das amostras. De acordo com a literatura, a formação de NiO que se aprofunda na rede de TiO₂ pode ser a principal razão para o menor valor de Ni na análise de EDS [214].

Nos ensaios para o grupo de amostras O-Ni(1%)TiO₂ o níquel não aparece na análise por EDS, um dos motivos pode ser que o elemento esteja disperso em região abaixo da superfície, porém não incorporado à rede do dióxido de titânio, não sendo passível da detecção pela técnica.

5.3 Estudo fotocatalítico de degradação de espécies cianídricas

A água residual do beneficiamento da mandioca, denominada água de manipueira, apresenta grande carga de poluentes com destaque para a linamarina, glicosídeo característico da planta de mandioca, hidrolisável a HCN e acetona, cujas reações estão representadas no Figura 22.

Figura 22: Reações de hidrólise da linamarina e formação de HCN.



Fonte: MERCANTE (2002) [215].

A atividade dos diferentes fotocatalisadores foi avaliada na fotodegradação da água de manipueira em atmosfera de argônio e $\lambda > 370$ nm. A eficiência de remoção do CN⁻ foi calculada de acordo com a equação 17:

$$\% \text{ de eficiência de remoção} = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad \text{Eq. 17}$$

Onde C_0 é a concentração inicial do CN⁻ não complexado na solução e C é a concentração de CN⁻ não oxidado na solução.

Os resultados da fotodegradação de CN^- com o tratamento do efluente encontram-se na Tabela 12. Pode-se notar que a presença de Ni contribui para o aumento da fotoatividade do fotocatalisador, assim como os sucessivos tratamentos térmicos em atmosferas de H_2/O_2 , com aumento da % de fotodegradação variando de 41,93% com o TiO_2 puro para 97,87% com TiO_2 dopado com 15% de níquel e passado pelo processo de tratamento térmico em atmosfera oxidante (O_2).

Tabela 13: Valores encontrado ao final da degradação de espécies cianídricas em solução aquosa água de manipueira e as variáveis estudadas (tratamento térmico com e sem atmosfera modificada, concentração de níquel e dióxido de titânio puro).

Teor de Ni (mol/mol)	Concentração final de Cianeto (mg/L)		
	Sem Tratamento Térmico adicional	Redutora (H_2)	Oxidante (O_2)
0%	5,18	4,68	4,52
1%	3,22	3,19	3,20
3%	2,29	2,59	1,79
6%	3,16	2,36	2,6
9%	2,04	1,27	2,44
15%	0,89	0,36	0,19

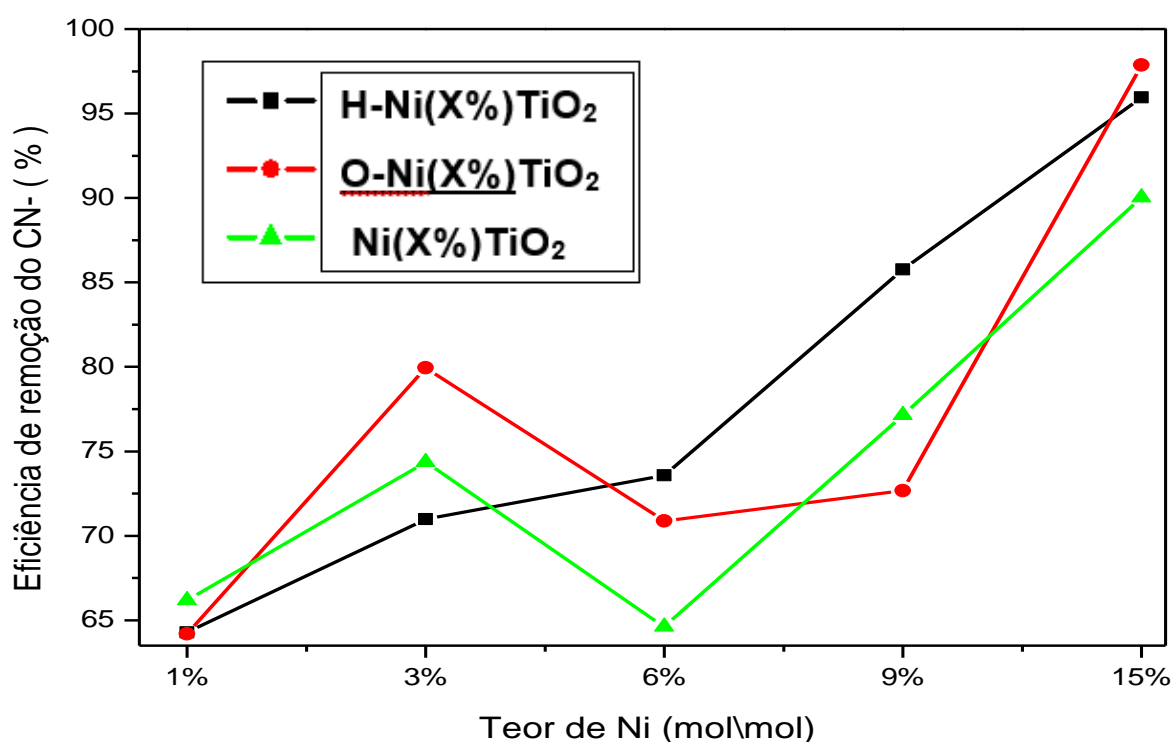
Considerando que a concentração inicial de cianeto na água de manipueira era de $8,93 \text{ mg L}^{-1}$, é possível constatar que este é degradado em cerca de 50% no período de 5 horas de irradiação usando apenas dióxido de titânio puro, independente do tratamento térmico que foi submetido. A inserção de níquel melhorou o desempenho da atividade dos fotocatalisadores, com melhores resultados encontrados para as amostras com 15% de níquel submetidas a diferentes tipos de tratamento térmico. Neste caso, a eficiência de remoção de cianeto empregando o material sem tratamento térmico adicional é de 90%, que se eleva para 96% quando o fotocatalisador é obtido com etapa adicional de tratamento térmico em atmosfera de H_2 e por fim chega a uma eficiência de remoção de cianeto de 98% quando o fotocatalisador é posteriormente tratado em atmosfera de O_2 .

A Figura 23 mostra a eficiência de remoção de cianeto calculada a partir da Equação 16. Os resultados revelam que a eficiência de remoção de cianeto empregando os fotocatalisadores com níquel é superior a 62% para as condições de tratamento térmico avaliadas (redução, oxidação e sem tratamento térmico adicional).

De modo geral, o aumento da concentração de níquel contribui para aumentar a eficiência de remoção, especialmente em concentrações superiores a 6%. A influência do níquel é mais evidente nas amostras obtidas com tratamento térmico em atmosfera de H_2 , apresentando um aumento substancial de 62% de degradação para o fotocatalisador contendo 1% de níquel para 96% para o fotocatalisador com conteúdo de 15% de níquel.

Outro cenário importante que os resultados revelam é o comportamento das amostras com teor de níquel de 3%. Há uma tendência no aumento da eficiência de remoção quando o conteúdo de níquel no fotocatalisador aumenta de 1 para 3%, porém decresce para 6% e volta a tendência de crescimento para concentrações maiores. Essa inflexão em 3% é justamente a concentração limite da espécie estranha à rede para ser considerado um efeito de dopagem, a partir daí o sistema é tratado como uma solução sólida.

Figura 23: Correlação entre o teor de níquel adicionado no fotocatalisador e a taxa de eficiência de remoção do CN^- em amostras de água de manipueira.

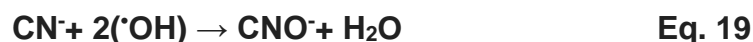


A análise dos efluentes gasosos resultantes do tratamento fotocatalítico identificou a presença de nitrogênio, hidrogênio e eteno e testes qualitativos

detectaram a presença de carbonato, como consequência da produção de CO_2 , considerando que o tratamento fotocatalítico se deu com ajuste de pH em 12. Sendo assim, é provável que as espécies cianídricas tenham sido convertidas em CO_2 e N_2 . Desta forma, o processo de fotodegradação pode ser representado de uma forma genérica pela equação 18 [216] [217].



Os processos primários de um provável mecanismo para a remoção das espécies cianídricas envolvem a geração e separação espacial das cargas fotogeradas. A separação espacial de cargas é favorecida pela presença das duas fases de TiO_2 , visto que o elétron pode migrar da fase anatásio para rutilo através do gradiente de potencial das bordas da banda de condução em cada fase (anatásio, $E_{\text{BC}} = -0,2 \text{ eV}$ e rutilo, $E_{\text{BC}} = 0 \text{ eV}$). Além disso, a presença de níquel pode atuar como aprisionador temporário de elétrons. As lacunas (h^+) da banda de valência interagem com os grupos hidroxila adsorvidos à superfície do fotocatalisador (pH 12) de acordo com a Eq. 10 (página 49), levando à formação de radicais hidroxil capazes de promover a oxidação de CN^- de acordo com a reação da equação 19 [218]:



De acordo com trabalhos já realizados, espécies cianídricas podem ser oxidadas a CNO^- antes de serem convertidas a CO_2 , NO_3^- , NH_4^+ e H_2 [219] [220] [221] [222]. Neste trabalho, a presença de N_2 na fase gasosa e CO_3^{2-} na fase aquosa indica que uma vez convertido a cianato (CNO^-), este pode ter sido completamente oxidado produzindo CO_2 e N_2 .

O processo de fotodegradação teve ganho com adição do níquel que pode ser atribuído à sua atuação como aprisionador temporário de elétrons, impedindo assim a recombinação de elétrons-lacunas fotogerados, o que contribui para aumentar a atividade fotocatalítica em comparação com TiO_2 puro. Além disso, o estreitamento do “bandgap” como resultado da adição de Ni pode também contribuir necessariamente para o aumento da eficiência do processo fotocatalítico.

A análise da fase gasosa indicou a formação de hidrogênio e eteno durante o tratamento fotocatalítico da água de manipueira, que foram quantificados com

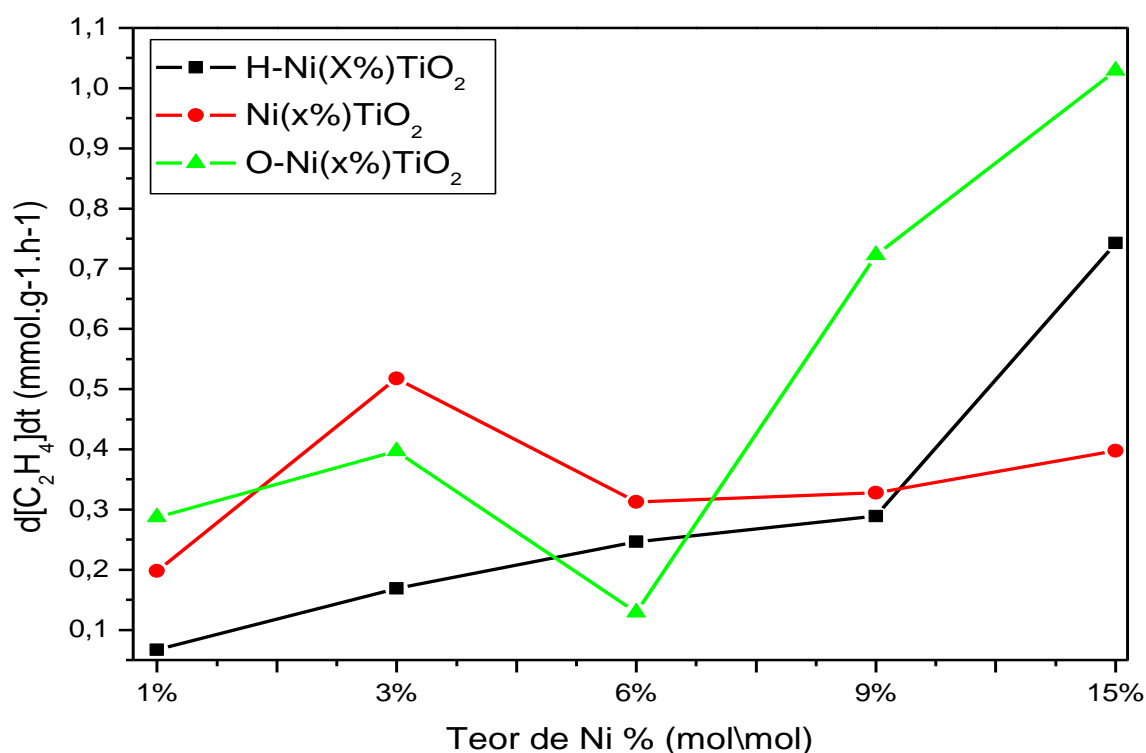
auxílio de padrões de calibração desses componentes por cromatografia gasosa com detectores de TCD e FID com metanador, respectivamente.

Eteno é obtido através de diversos processos químicos, tais como craqueamento do petróleo, desidrogenação do etano, desidratação do álcool etílico e destilação seca da hulha. Nesse caso, os principais produtos são eteno e hidrogênio, de acordo com a equação 20 [223].



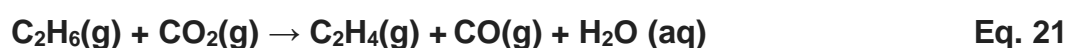
A taxa de produção de eteno (Figura 24) durante o tratamento fotocatalítico mantém o mesmo perfil de eficiência de remoção de cianeto (Figura 23), indicando que o primeiro é produto de degradação do segundo. No entanto, reconhecendo que a água de manupieira é rica em diferentes componentes orgânicos e de natureza complexa é possível prever a existência de alcanos e álcoois, além de outros compostos orgânicos.

Figura 24: Correlação entre o teor de níquel adicionado no TiO_2 e a taxa de produção de eteno.



ARAKAWA (2001) [224] propôs o uso de dióxido de carbono como oxidante na reação de desidratação de etano. De acordo com a equação proposta para a remoção

fotocatalítica de cianeto (Eq. 18), há produção concomitante de alcanos. Desse modo, é possível que etano seja produzido na superfície do fotocatalisador e imediatamente convertido a eteno via desidrogenação fotocatalítica em presença de CO₂ que é mantido em solução na forma de carbonato devido à alcalinidade do meio. A presença de níquel deve contribuir para favorecer a reação, uma vez que catalisadores a base de níquel são muito empregados nos processos de desidrogenações de alcanos a alcenos [216] [217] [225]. Esta hipótese pode justificar a correlação entre a taxa de produção de eteno e a eficiência de remoção de cianeto. A reação de desidrogenação de etano para formar eteno é representada na equação 21:



A taxa de produção de eteno esteve na faixa de 0,0667 a 1,029 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Tabela 14) para os materiais dopados com níquel em diferentes concentrações. Vale ressaltar a ausência da produção do eteno quando o TiO₂ puro foi usado. Esse fato também reforça a ideia da atuação do níquel na reação de desidrogenação.

Tabela 14: Avaliação da produção de eteno da água de manipueira durante o processo fotocatalítico.

Teor de Ni % (mol/mol)	nC ₂ H ₄ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)		
	Ni(x%)TiO ₂	H-Ni(x%)TiO ₂	O-Ni(x%)TiO ₂
1%	0,1979	0,0667	0,287
3%	0,5175	0,1688	0,397
6%	0,3128	0,2466	0,129
9%	0,3279	0,2891	0,723
15%	0,3977	0,7425	1,029
TiO ₂ Puro	0,0	0,0	0,0

Ao observar os dados da taxa de produção de eteno, é possível destacar que os valores são crescentes e dependentes da concentração de níquel, assim como são também dependentes da atmosfera em que o tratamento térmico foi conduzido. A taxa de produção de eteno usando os fotocatalisadores Ni(x%)TiO₂ sem o tratamento térmico adicional é melhorada a partir de 3% de níquel, valor que foi superior aos pares tratados em atmosferas oxidante ou redutora. A influência do níquel na formação do eteno é reforçada pelo fato do fotocatalisador mais ativo tanto na fotodegradação de cianeto quanto na produção de eteno ser o O-Ni(15%)TiO₂ tratado

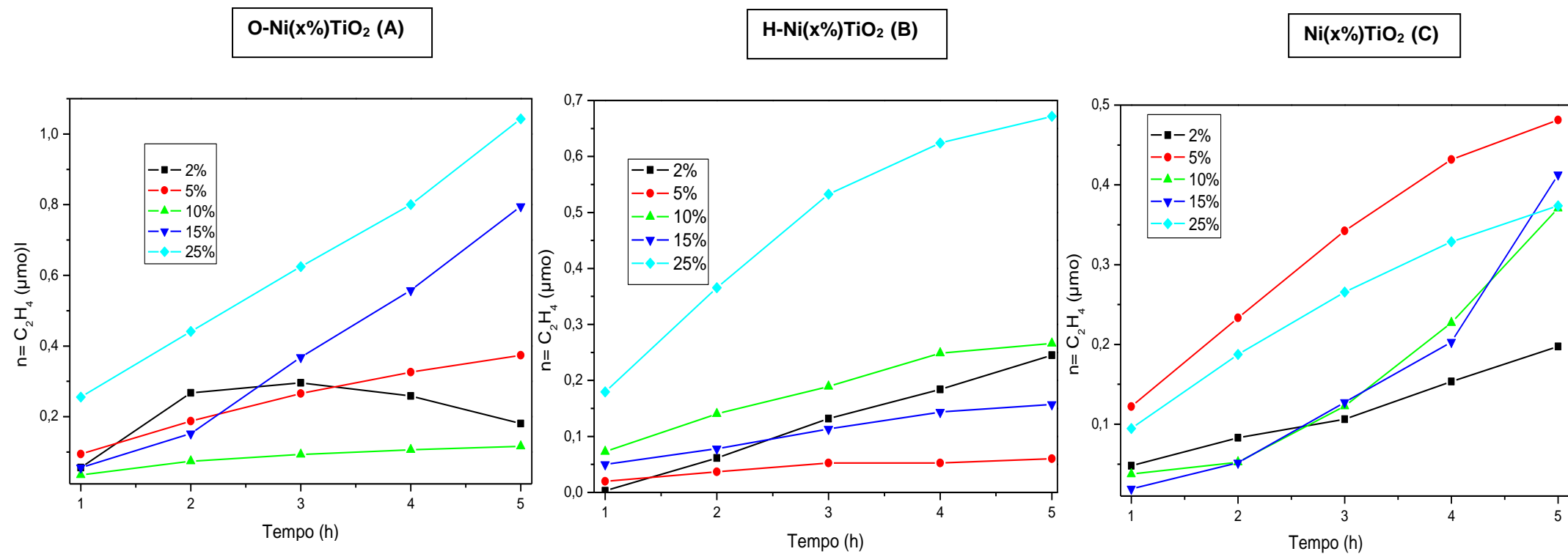
em atmosfera de oxigênio. Uma possível explicação para os fenômenos relatados acima é encontrada no trabalho de MILLET (2006), o qual destaca que a natureza da ligação C-H em alcanos leves dependem da presença de espécies O^{2-} , as quais se encontram em abundância na superfície do óxido de níquel. Dessa forma, o óxido de níquel configura-se como um catalisador muito ativo, pois é capaz de quebrar a primeira ligação C-H de um alcano, produzindo um radical, a partir do qual um segundo hidrogênio pode ser retirado [226].

A Figura 25 mostra as curvas cinéticas de produção de eteno, cujo perfil depende do teor de níquel e do tratamento térmico a que o fotocatalisador foi submetido. Considerando a produção de eteno na condição apresentada no gráfico (A) é possível notar que os melhores resultados estão para as concentrações de níquel de 15%, 9% e 3% (mol/mol). Para concentração de 1% níquel, a análise elementar de superfície indica ausência de níquel e conseqüentemente o material não foi ativo na reação de desidrogenação, diminuindo a eficiência do fotocatalisador no processo.

Os valores encontrados para a condição B do gráfico é a que apresenta menor taxa de produção do eteno para o período de 5 horas de exposição. A taxa de evolução do gás produzido sofre modificação no comportamento quando comparado com os gráficos A e C, pois os maiores valores são encontrados para concentrações de 3% e 15% (mol/mol) de níquel, respectivamente.

Observado os gráficos de formação de eteno para o período de 5 horas notou-se que a quantidade de matéria é crescente para cada tipo de material sintetizado. Entretanto, foi também verificado que a amostra H-Ni(1%)TiO₂ apresentou queda na produção a partir da terceira hora de exposição a fonte luminosa. Essa inativação do material pode estar relacionada a possibilidade de revestimento do fotocatalisador pelos sólidos totais dissolvidos ou outros componentes presentes na água de manipueira.

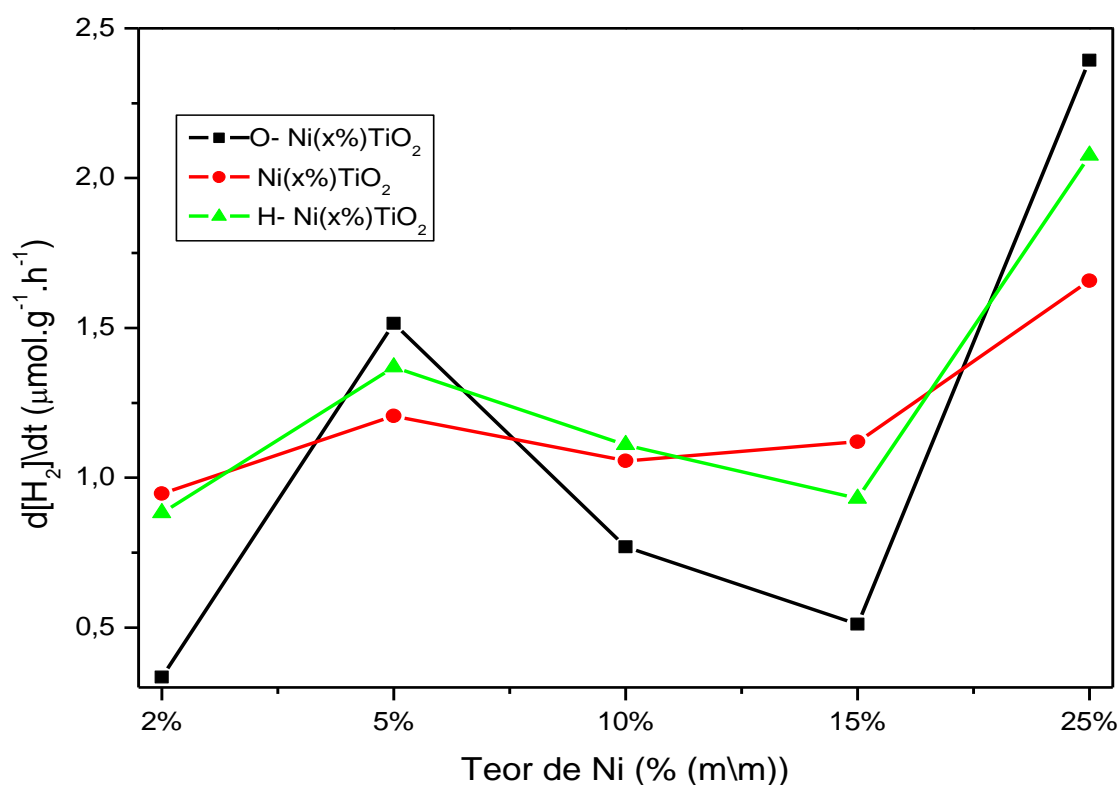
Figura 25: Avaliação da produção de eteno da água de manipueira durante o processo fotocatalítico.



Dentre os coprodutos da fotodegradação da água de manipueira é destacado também a produção de hidrogênio. Compreendendo que existem duas possibilidades de geração de hidrogênio nesse estudo, da fotorredução da água e da degradação de matéria orgânica.

A Figura 26 mostra as taxas de produção de hidrogênio em função da variação na concentração de níquel no dióxido de titânio, além da representação da condição de tratamento térmico. Os maiores valores de taxa de produção de hidrogênio são encontrados com concentração de níquel de 15%, sendo ainda perceptível que o melhor resultado foi com o fotocatalisador tratado em atmosfera oxidante. Os valores apresentados (nH_2) correspondem às médias dos valores de quantidade de matéria de hidrogênio com dados obtidos em triplicata dos experimentos para cada tipo de fotocatalisador.

Figura 26: Correlação entre o teor de níquel e a taxa de produção de hidrogênio para os diferentes fotocatalisadores.



Conforme se pode observar na Tabela 15, a máxima produção de hidrogênio obtida ao final das 5 horas de reação foi de $2,3932 \mu\text{mol}$, para uma concentração de 15% (mol/mol) de níquel no material que passou por tratamento

térmico em atmosfera oxidante (O₂); seguida do material obtido pelo tratamento em atmosfera redutora (H₂), com produção de hidrogênio de 2,0761 μmol, e 1,657 μmol na ausência de tratamento térmico em atmosfera controlada. O valor da taxa de produção de hidrogênio para o dióxido de titânio puro na condição de tratamento em atmosfera redutora foi de 0,1186 μmol, e de 0,1790 μmol para tratamento em atmosfera oxidante, além do valor de 0,0985 μmol para o dióxido de titânio puro e sem etapas posteriores a calcinação.

Tabela 15: Avaliação da produção de hidrogênio em solução aquosa água de manípueira resultante do processo de fotodegradação.

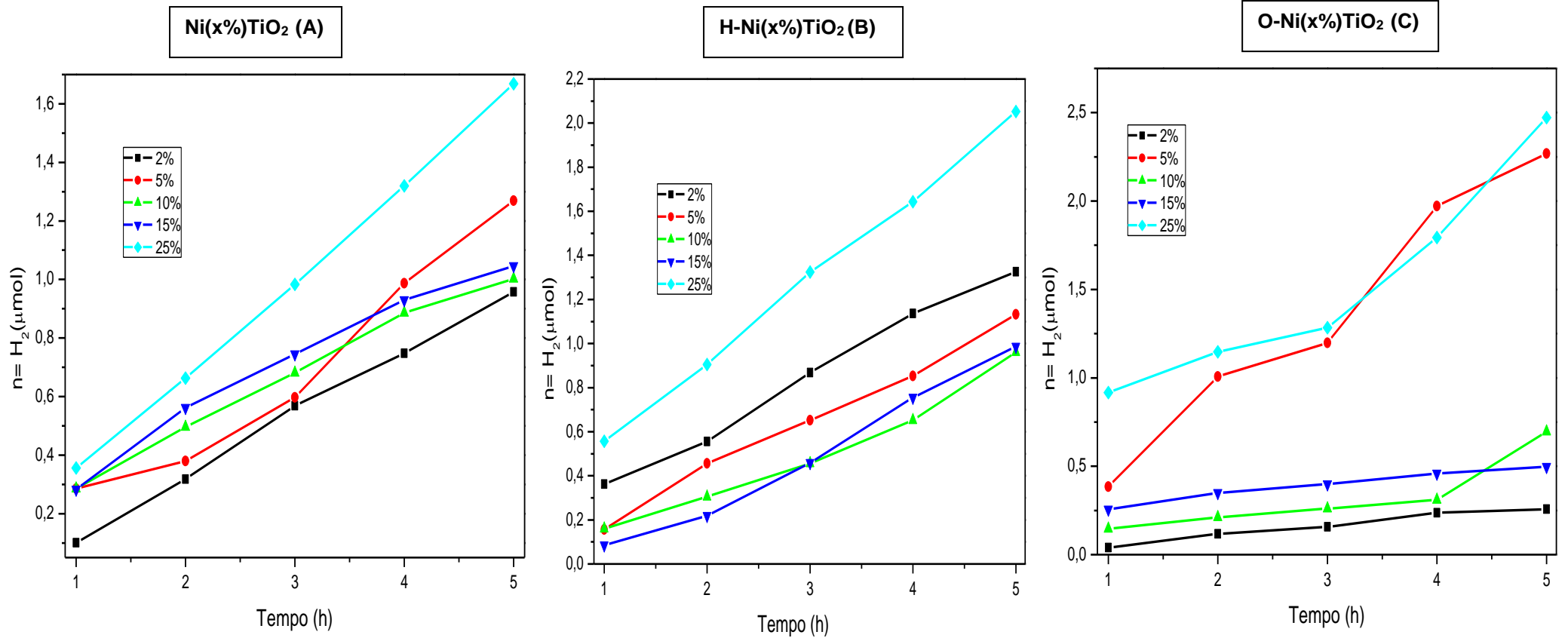
Teor de Ni (% mol/mol)	nH ₂ (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)		
	Ni(x%)TiO ₂	H- Ni(x%)TiO ₂	O- Ni(x%)TiO ₂
1%	0,9475	0,8819	0,3343
3%	1,2087	1,3693	1,5147
6%	1,0557	1,1094	0,7686
9%	1,1197	0,9298	0,5106
15%	1,657	2,0761	2,3932
TiO ₂ Puro	0,0985	0,1186	0,1790

Em geral, o mecanismo de produção de hidrogênio, em solução alcalina, por fotodecomposição de água na superfície de TiO₂ pode ser expresso utilizando as seguintes equações:



Os radicais hidroxil (Eq. 25) vão atuar na oxidação do cianeto a cianato como discutido anteriormente.

Figura 27: Avaliação da produção de hidrogênio da água de manuseira durante o processo fotocatalítico.



Com o intuito de avaliar a influência dos componentes da água de manipueira na produção de hidrogênio, foram realizados ensaios com duração de 5 horas fazendo uso de água pura. Os testes foram realizados com todos os fotocatalisadores, porém os resultados não mostraram produção de hidrogênio.

Esses ensaios comprovam que a geração de hidrogênio é dependente da presença de matéria orgânica e/ou do cianeto/ácido cianídrico. Isso ocorre porque esses componentes tendem a participar das reações de fotodegradação atuando como reagente de sacrifício (que são oxidados preferencialmente à água), doando elétrons e ocupando as vacâncias positivas no fotocatalisador, prevenindo a recombinação do par elétron/vacância e a reação inversa [227] [228].

6.0 Conclusões

O método sol-gel é bastante reportado na literatura e foi usado nesse trabalho visando a produção de TiO_2 dopado com níquel com maior uniformidade ou de soluções sólidas $\text{Ni}(x\%)\text{TiO}_2$ quando os teores de níquel são elevados. Os resultados mostraram que o níquel foi inserido na rede de TiO_2 em todas as condições de tratamento térmico avaliadas, os dados obtidos por DRX e MEV não são conclusivos para determinar se ocorreu formação de fases segregadas desse elemento. Os resultados também revelaram que o níquel se concentra principalmente no corpo massivo do material e não na sua superfície, sem presença de óxido de níquel ou níquel metálico mesmo depois dos diferentes tipos de tratamento térmico.

As análises da água de manipueira, objeto desse estudo, mostraram elevado teor de cianeto total e matéria orgânica antes do tratamento fotocatalítico. Ao final do tratamento fotocatalítico foi observado que as concentrações de cianeto total reduziram para menos de 50% (v/v) no grupo de amostra de TiO_2 puro. Porém, os melhores valores de eficiência de remoção de cianeto estão no grupo de amostras de $\text{O-Ni}(x\%)\text{TiO}_2$ dopadas com níquel e tratadas em atmosfera oxidante, apresentando valores até 98% de eficiência de remoção de cianeto total quando o teor de Ni foi de 15%, para o tempo de 5 horas de exposição a irradiação.

Além de promover a remoção de cianeto da água de manipueira, o tratamento fotocatalítico em atmosfera de argônio resultou na produção de eteno e hidrogênio. A quantidade produzida desses gases se mostrou dependente da eficiência de remoção de cianeto, indicando que podem ser provenientes de sua degradação, e do teor de níquel presente no fotocatalisador. Sendo o fotocatalisador $\text{O-Ni}(15\%)\text{TiO}_2$, tratado em atmosfera de ar sintético rica em oxigênio, o mais ativo na remoção de cianeto e na produção de eteno e hidrogênio.

Embora a quantidade de eteno e hidrogênio produzido tenha sido da ordem de μmol , esses resultados são importantes, considerando que não há relatos na literatura sobre a produção dessas espécies durante o tratamento de águas residuais dessa natureza.

7.0 Referências

- [1] Centro Regional de Informação das Nações Unidas-UNRIC. Disponível em <<http://www.unric.org/pt/actualidade/31919-onu-projeta-que-populacao-mundial-chegue-aos-85-mil-milhoes-em-2030>> acessado em 06 de Janeiro de 2019.
- [2] POTTMAIER, D.; MELO, C. R.; SARTOR, M. N.; KUESTER, S.; AMADIO, T. M.; FERNANDES, C. A. H.; MARINHA, D.; ALARCON, O. E. **The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective.** *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 19, p. 678-691, 2013.
- [3] BALAT, M.; BALAT, M. **Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen.** *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 34, p. 3589-3603, 2009.
- [4] NOGUEIRA, M. V.; PEGLER, G. F.; BERTOCHI, M. A. Z.; DA SILVA, M. R. A.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. **Photo oxidative performance of TiO₂ modified with Nb₀ by sputtering in discoloration of rhodamine-B.** In: XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Campos do Jordão/SP, 2013.
- [5] JURADO, A., Vazquez-Sune, E., Carrera, J., Lopez de Alda, M., Pujades, E., Barcelo, D., *Sci. Total Environ.* 440, 822012.
- [6] LIMA-NETO, P. et. al. **Estudo Eletroquímico de um Novo Banho Galvânico de Zinco Alcalino Livre de Cianeto.** *Química. Nova*, Vol. 29, No. 1, p. 15-19, 2006.
- [7] Pombo, F.R., & Dutra, A.J.B.. **Eletrorrecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos gerados por unidade de galvanoplastia.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, 13(3), 418-428, 2008.
- [8] CEREDA, M. P. **Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca.** In: CEREDA, M. P. *Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca.* São Paulo: Cargill, p. 13-37, 2001.
- [9] CEREDA, M. P. **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas,** São Paulo: Fundação Cargill, p.320, 2000.
- [10] FIORETTO, R. A. **Uso direto da manipueira em fertirrigação. Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca.** São Paulo: Cargill, p. 13-37, 2001.
- [11] CORDEIRO, G. Q. **Tratamento de Manipueira em Reator Anaeróbico Compartimentado.** Dissertação de Mestrado. São José do Rio Preto: UNESP, 2006.

[12] NASU, E. G. C; PIRES, E; FORMENTINI, H. M; FURLANETTO, C. **Efeito de manípueira sobre *Meloidogyne incognita* em ensaios in vitro e em tomateiros em casa de vegetação**. Tropical Plant Pathology, vol. 35, n.1, p.32-36, 2010.

[13] CHAGUEZAC, Diana Fernanda Caicedo. **Estudo De Degradação Do Complexo Cianometálico Ferricianeto- Dos Efluentes Da Mineração Aurífera Por Meio De Fotocatálise Com TiO₂**. Congresso Latino sobre Tecnologias de Águas. 2018.

[14] LIMA, A. M. ; TEIXEIRA, L. A. C., **Remoção de Ferrocianeto de Efluentes com Peróxido de Hidrogênio Foto-Ativado com UV**. In: Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, 2001, Rio de Janeiro. Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology. Rio de Janeiro: CETEM, v. 1. p. 121-130, 2001.

[15] CAPORALI, S.; BOMPAROLA, R.; LAVACCHI, A.; BARDI, U. **Silver Electrodeposition from Air and Water-Stable Ionic Liquid; An Environmentally Friendly Alternative to Cyanide Baths**. Surface & Coatings Technology 201 n. 22, p. 9485-9490. 2007.

[16] MACHADO A.E.H., L.M.S. Santos, K.A. Borges, P.S. Batista, V.A.B. Paiva, P.S. Muller, D.F. Oliveira, M.D. França, **in Solar radiation**, InTech, Rijeka. 339, 2012.

[17] BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, UFRGS, Porto Alegre.

[18] SHARMA S, Ruparelia JP, Patel ML., **A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment**. Institute of Technology, Nirma University, Ahmedabad, 2011.

[19] PEREIRA, P. F.; SCARDUA, F. P. **Espaços territoriais especialmente protegidos: conceito e implicações jurídicas**. Revista Ambiente & Sociedade, São Paulo, v. 11, n. 1, Campinas, p. 81-97. 2008.

[20] RODRIGUES, M.M. **Política Nacional do Meio Ambiente e a e€cácia de seus instrumentos**. In: Âmbito Jurídico, Rio Grande, 74, (2010).

[21] MORATOYA, E. E.; CARVALHAES, G. C.; WANDER, A. E.; ALMEIDA, L. M. M. C. **Mudanças no padrão de consumo alimentar no Brasil**. Revista de Política Agrícola, Brasília, n. 1, p. 72-84, 2013.

[22] GUERRERO, L. A.; MAAS, G.; HOGLAND, W. **Solid waste management challenges for cities in developing countries**. Waste Management, [S. l.], v. 33, n. 1, p. 220-232, 2013.

[23] HAMID, S.; IJAB, M. T.; SULAIMAN, H.; ANWAR, R.; NORMAN, A. A. **Social media for environmental sustainability awareness in higher**

education. International Journal of Sustainability in Higher Education, [S. l.], v. 18, n. 4, p. 474-491, 2017.

[24] BJØRN, A et. al. Chemical Footprint Method for Improved Communication of Freshwater Ecotoxicity Impacts in the Context of Ecological Limits. **Environmental Science & Technology (Washington)**. 2014;48(22):13253-13262.

[25] MALAJ, Egina et al. **Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale.** Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 111, n. 26, p. 9549-9554, 2014.

[26] MUIR, Derek CG; HOWARD, Philip H. **Are there other persistent organic pollutants? A challenge for environmental chemists.** Environmental science & technology, v. 40, n. 23, p. 7157-7166, 2006.

[27] SCHWARZENBACH, René P. et al. **The challenge of micropollutants in aquatic systems.** Science, v. 313, n. 5790, p. 1072-1077, 2006.

[28] SMITH, Steven J. et al. **Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005.** Atmospheric Chemistry and Physics, v. 11, n. 3, p. 1101-1116, 2011.

[29] DROBA, Maria et al. **Current problems of environmental monitoring.** 70p. 2013.

[30] KENIG-WITKOWSKA, M. **The concept of sustainable development in the European Union policy and law.** *Journal of Comparative Urban Law and Policy*, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 64-80, 2017.

[31] Orth, C. M., Baldin, N., Zanotelli, C. T.,. **A geração de resíduos sólidos em um processo produtivo de uma indústria automobilística: uma contribuição para a redução.** *Gestão & Produção*, 21(2), 447-460, 2014.

[32] ____**BRASIL.** Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981. Disponível em <<http://www.sigam.ambiente.sp.gov.br>>>.pdf. Acesso em: 25 de janeiro 2019.

[33] MEIRELLES, H. L. M. **Direito administrativo brasileiro.** São Paulo: Malheiros, 1990.

[34] MACHADO, P. A. L. **Direito ambiental brasileiro.** 8. ed. rev. at. ampl. São Paulo: Malheiros, 2000.

[35] SILVA, J. A. **Direito ambiental constitucional.** 2. ed. rev. São Paulo: Malheiros, 1995. 243 p.

[36] MILLER, G. TYLER. **Ciência ambiental**; tradução All Tasks; revisão técnica Wellington Braz Carvalho Delitti. **São Paulo: Cengage Learning**, 2008.

[37] FERRER, Imma et al. **Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry:**

methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. Journal of Chromatography A, v. 938, n. 1, p. 187-197, 2001.

[38] _____BRASIL. Lei 73.030 de marco de 1973. **Lei de poluição hídrica.** Disponível em: <<http://www.sigam.ambiente.sp.gov>> acessado em 19 de janeiro de 2019.

[39] COSTA, DT. **Grandes Impactos Ambientais no Mundo. Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade,** Uninter,2015. Disponível em: <https://www.uninter.com/revistameioambiente/index.php/meioAmbiente> Acesso em: 1 jul. 2016.

[40] FREITAS, C. M. et al. **Desastres naturais e saúde: uma análise da situação do Brasil.** Ciência e Saúde Coletiva (Impresso), Fiocruz, v.19, n.9, p. 3645-3656, 2014.

[41]WHITMORE, Andy. **The emperors newclothes: Sustainable mining?.**Journal of Cleaner Production, v. 14, n. 3, p. 309-314, 2006.

[42] PATIL, Y. B.; PAKNIKAR, K. M. – **Development of a process for biotodetoxification of metal cyanides from waste waters”,** Process Biochemistry, 35, pp. 1139 – 1151, 2000.

[43] GONÇALVES, A. C., TEIXEIRA. L. A. C., **Tratamento de efluentes contendo cianeto livre através do sistema H₂O₂/U.** Tese (doutorado) – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2004.

[44] _____ **Leading Practice Sustainable Development Program for the Mining Industry** Australian Government Department of Resources, Energy and Tourism ISBN 0642725934, 2008.

[45] LUQUE-ALMAGRO, Victor M. et al. **Bacterial cyanide degradation is under review: Pseudomonas pseudoalcaligenes CECT5344, a case of an alkaliphilic cyanotroph.** Biochemical Society Transactions, v. 39, n. 1, p. 269-274, 2011.

[46] DASH, Rajesh Roshan; GAUR, Abhinav; BALOMAJUMDER, Chandrajit. **Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment.** Journal of Hazardous Materials, v. 163, n. 1, p. 1-11, 2009.

[47] KUYUCAK, Nural; AKCIL, Ata. **Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes.** Minerals Engineering, v. 50, p. 13-29, 2013.

[48] GRIFFITHS, Stephen R. et al. **High levels of activity of bats at gold mining water bodies: implications for compliance with the International Cyanide Management Code.** Environmental Science and Pollution Research, v. 21, n. 12, p. 7263-7275, 2014.

[49] TUCKER, S. J.- **Cyanide waste detoxification, Effluent and water treatment** journal, Insight on INTEROX, outubro, pp. 42-48, 1987.

[50] GRANATO, M. – **Utilização de aguapé no tratamento de efluentes com cianetos**, CETEM / CNPq, Rio de Janeiro, 1995.

[51] Cummings, T.F., The treatment of cyanide poisoning. *Occup Med (Lond)* 54, 82-85, 2004.

[52] SMITH, A.; MUDDER, T. – **The chemistry and treatment of cyanidation wastes**, Mining Journal Books Ltd., Londres, 1991.

[53] KJELDSEN, Peter. **Behaviour of cyanides in soil and groundwater: a review**. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 115, n. 1-4, p. 279-308, 1999.

[54] PATIL, Y. B.; PAKNIKAR, K. M. – **Development of a process for biotransformation of metal cyanides from waste waters**, *Process Biochemistry*, 35, pp. 1139 – 1151, 2000.

[55] TEIXEIRA, L.; TAVARES, L.; SILVA, M. – **Destruição de cianetos pelo uso combinado de peróxido de hidrogênio e UV solar**, Relatório interno laboratório de tecnologia ambiental, DCMM, PUC-Rio, março, 1994.

[56] USEPA. **United States Environmental Protection Agency** – Disponível em << <http://www.epa.gov/esd/bios/pdf/contaminants-biosolids2.pdf>>> acessada em Outubro de 2018.

[57] SODRÉ, F. F. **Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: Uma questão de saúde pública**. *Artigos Temáticos do AQQUA*, v. 1, n. 1, 2012.

[58] LAFUENTE, J. M. G. et al. **Differential pulse voltammetric determination of low $\mu\text{g l}^{-1}$ cyanide levels using EDTA, Cu (II) and hanging mercury drop electrode**. *Anal. Chim. Acta*, v. 401, n. 1-2, p. 135-142, 2002.

[59] CEZAR, V.R.S. **Uso prático dos biodigestores para produção de gás a partir da Manipueira**. Simpósio Nacional sobre a Manipueira. Vitória da Conquista-Bahia, 2008. (Palestra durante o I Simpósio Nacional sobre a Manipueira).

[60] IBGE. **Sistema IBGE de recuperação automática** – SIDRA, Database 2012. Disponível em:<< <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/>>> Acesso em: 25 janeiro 2019.

[61] **FAO - Food and Agriculture Organization**, 2011. Produção mundial de mandioca. Disponível em << <http://www.fao.org/home/en/>>>. Acesso em 25, janeiro 2019.

[62] **FAO** (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação). (2018), **O Estado Mundial de la Agricultura y la Alimentación**. Roma, FAO, parte I. Disponível << <http://www.fao.org/brasil/fao-no-brasil/licitacoes/licitacoes-concluidas/en/>>> Acessado em 20 de Janeiro de 2019.

[63] **IBGE** - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estatística da produção de mandioca: estimativa para o ano de 2011. Disponível em << http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201012.pdf>>. Acesso em 25, janeiro de 2019.

[64] INOUE, K. R. A.; Souza, C. F.; Matos, A. T.; Santos, N. T.; Alves, E. E. N., 2010. Características Do Solo Submetido a tratamentos com biofertilizantes obtidos na digestão da manipueira. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**, v.4, p.47-52.

[65] NASU, E. G. C.; Pires, E.; Fermentini, H. N.; Furlanetto, C., 2010. **Efeito De Manipueira Sobre Meloidogyne incognita em ensaios in vitro e em tomateiros em casa de vegetação**. Tropical Plants Pathology, v.35, p.32-36.

[66] EMBRAPA: **Mandioca – Região Norte**. Acessado em << <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/18147209/manipueira-um-liquido-precioso>>> Disponível em 20 de dezembro de 2018.

[67] PEDROSA, Elvira MR; ALBUQUERQUE, Francimar da S.; MAGALHÃES, Adriana G. **Alterações dos atributos físicos e químicos de um Neossolo após aplicação de doses de manipueira**. R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, v. 17, n. 9, p. 938-946, 2013.

[68] CAMPOS, A. T.; Daga, J.; Rodrigues, E. E.; Franzener, G.; Suguy, M. M.; Syperecker, V. I. G., 2006. **Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização**. Engenharia Agrícola, v.26, p.235-242.

[69] FIORETTO, R. A., 1987. **Manipueira Na Fertirrigação: Efeito Sobre A Germinação E A Produção De Algodão (Gossypium hirsutum, L.) e milho (Zea mays, L.)**. Semina: Ciências Agrárias, v.8, p.17-20.

[70] MACHADO A.E.H., L.M.S. Santos, K.A. Borges, P.S. Batista, V.A.B. Paiva, P.S. Muller, D.F. Oliveira, M.D. França, **in Solar radiation**, InTech, Rijeka. 339, 2012.

[71] TUCCI, Carlos E. M.. **Águas urbanas**. Estud. av., São Paulo , v. 22, n. 63, 2008.

[72] VARGAS, Marcelo. **O gerenciamento integrado dos recursos hídricos como problema socioambiental**. Ambiente & Sociedade - Ano II - No 5 - 2 o Semestre de 1999.

[73] GRASSI, Marco Tadeu. UNICAMP, **Cadernos Temáticos de Química Nova**. Edição Especial. Maio, São Paulo, SP. 2001.

[74] DOS SANTOS, N. O.; TEIXEIRA, L., Accelerated reoxygenation of water bodies using hydrogen peroxide. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES , v. 75, p. 1-13, 2018.

[75] FRANCO, T.; DRUCK, G. **Padrões de industrialização, riscos e meio ambiente**. Ciência e Saúde Coletiva, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, p. 61-71, 1998.

[76] SHANNON, Mark A. et al. **Science and technology for water purification in the coming decades**. Nature, v. 452, n. 7185, p. 301-310, 2008.

[77] GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions**. Advances in Environmental Research, v. 8, n. 3, p. 501-551, 2004.

[78] USEPA, 2006 USEPA, 2006. USEPA region III **risk-based concentration table**: technical background information. Disponível em <<<http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rbc/rbc1006.pdf>.>> acessado em 10/05/2016.

[79] TARR, Matthew A. (Ed.). **Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications**. CRC Press, 2003.

[80] RAJESHWAR, Krishnan; IBANEZ, Jorge G. **Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement**. Academic Press, 1997.

[81] LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

[82] PANDIYAN, T. et al. **Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 146, n. 3, p. 149-155, 2002.

[83] SPADARO, Jack T.; ISABELLE, Lorne; RENGANATHAN, V. **Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation**. Environmental science & technology, v. 28, n. 7, p. 1389-1393, 1994.

[84] TARR, Matthew A. (Ed.). **Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications**. CRC Press, 2003.

[85] STASINAKIS, A. S. **Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review**. Global NEST Journal, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.

[86] DOMENECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CIENCIA Y TECNOLOGIA PARA EL DESARROLLO. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. La Plata, 2001. cap. 1, p. 3-25.

[87] SARRIA, V.; DERONT, M.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. **Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment**. Applied Catalysis B. Environmental, Amsterdam, v. 40, n. 3, p. 231-236, Feb. 2003.

[88] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

-
- [89] AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent.** *Chemosphere*, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.
- [90] ZEITNER, Walter A.; TOMPKINS, Dean T. **Shedding Light on Photocatalysis.** *Ashrae Transactions*, v. 111, n. 2, 2005.
- [91] WANG, F.; SMITH, Daniel W.; EL-DIN, M. **Gamal. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment-A review.** *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 2, n. 6, p. 413-427, 2003.
- [92] SHARMA, Sandip; RUPARELIA, J. P.; PATEL, Manish L. **A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment.** In: Nirma University International Conference, Ahmedabad, Gujarat. 2011.
- [93] DE MORAIS, Josmaria Lopes; SIRTORI, Carla; PERALTA-ZAMORA, Patricio G. **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional.** *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 20, 2006.
- [94] SUBTIL, Eduardo Lucas; MIERZWA, José Carlos; HESPANHOL, Ivanildo. **Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo.** *Ambiente e Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 4, n. 3, p. 169-180, 2009.
- [95] STASINAKIS, A. S. **Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment — a mini review.** *Global NEST journal*, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.
- [96] EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes.** EPA/625/R-98/004, Washington, DC 20460, 1998. 97p.
- [97] _____. **Handbook on Advanced Nonphotochemical Oxidation Processes.** EPA/625/R- 01/004, Washington, DC, 2001. 132p.
- [98] _____. **Guidelines for Water Reuse.** EPA/625/ R-04/108, Washington, DC, 2004a. 450p.
- [99] _____. **Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems.** EPA 832-R-04-001, Washington DC 20460, 2004b. 30 p.
- [100] LANG, Xianjun; CHEN, Xiaodong; ZHAO, Jincai. **Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 1, p. 473-486, 2014.

[101] MOURÃO, H. A. J. L. et al. **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica.** Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

[102] NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

[103] FRANK, Steven N.; BARD, Allen J. **Semiconductor electrodes. 12. Photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline titanium dioxide electrodes.** Journal of the American Chemical Society, v. 99, n. 14, p. 4667-4675, 1977.

[104] PARAMASIVAM, Indhumati et al. **A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures.** Small, v. 8, n. 20, p. 3073-3103, 2012.

[105] NAM, Ki Min et al. **Triagem de composição do Sistema Pb-Bi-Mo-O. Formação espontânea de um composto de p-PbMoO₄ e n-Bi₂O₃ com Eficiência fotoeletroquímica melhorada e estabilidade.** O Journal of Physical Chemistry Letters , v. 4, n. 16, p. 2707-2710, 2013.

[106] REICHE, Harald; DUNN, Wendell W.; BARD, Allen J. **Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on Titanium dioxide and tungsten (VI) oxide powders.** Journal of Physical Chemistry, v. 83, n. 17, p. 2248-2251, 1979.

[107] GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. **Photosensitisation by titanium dioxide.** Transactions of the Faraday Society, v. 34, p. 570-579, 1938.

[108] GOODEVE, C_ F_; KITCHENER, J_ A_. **The mechanism of photosensitisation by solids.** Transactions of the Faraday Society, v. 34, p. 902-908, 1938.

[109] PAULINO, Priscilla Nogueira. **Fotorredução catalítica de CO₂ para geração de produtos de alto teor energético.** 2011. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[110] Fujita, S.; Kawamori, H.; Honda, D.; Yoshida, H.; Arai, M.; **Appl. Catal., B** 181, 818, 2016.

[111] HASHIMOTO, Kazuhito; IRIE, Hiroshi; FUJISHIMA, Akira. **TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects.** Japanese journal of applied physics, v. 44, n. 12R, p. 8269, 2005.

[112] Fujita, S.; Kawamori, H.; Honda, D.; Yoshida, H.; Arai, M.; *Appl. Catal., B* **2016**, 181, 818.

[113] FUJISHIMA, Akira. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** Nature, v. 238, p. 37-38, 1972.

-
- [114] BRASLAVSKY, Silvia E. et al. **Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)**. Pure and Applied Chemistry, v. 83, n. 4, p. 931-1014, 2011.
- [115] BANERJEE, Swagata et al. **New insights into the mechanism of visible light photocatalysis**. The journal of physical chemistry letters, v. 5, n. 15, p. 2543-2554, 2014.
- [116] PELAEZ, Miguel et al. **A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 125, p. 331-349, 2012.
- [117] BACCARO, Alexandre L. B; GUTZ, Ivano Gebhardt Rolf. **Fotoeletrolise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala**. Química Nova, São Paulo, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170174.
- [118] CALLISTER, W. D., Rethwisch, D. G. **Materials science and engineering: An introduction**. 9 ed. New York: John Wiley & Sons; 2016.
- [119] OLIVEIRA, V., **Síntese de nanofitas de titanatos de sódio com pontencil fotocatalítico bactericida**, Centro Tecnológico, 2011, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis.
- [120] JARDIM, W. e Nogueira, R., **A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental**. Química Nova, 1998. **21**(1): p. 69-7.
- [121] Chatterjee, D. e Dasgupta S., **Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **6**(2-3): p. 186-205. 2005.
- [122] SILVA, L. A.; Melo, M. O. **J. Braz. Chem. Soc**; 22, 1399-1406, 2011.
- [123] SIN, Jin-Chung et al. **Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂ Photocatalysis: A Review**. International Journal of Photoenergy, v. 2012, 2011.
- [124] GAYA, Umar Ibrahim; ABDULLAH, Abdul Halim. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.
- [125] KUDO, Akihiko; MISEKI, Yugo. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 253-278, 2009.
- [126] GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A. W. th **North American Catalysis Society Meeting**. 2003.
- [127] TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise Sauer. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na**

remediação de sítios contaminados. Química Nova, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

[128] SAKSONO, N.; SLAMET, P. 18th *North American Catalysis Society Meeting*. 2003.

[129] HERRMANN, Jean-Marie et al. **New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants.** Applied catalysis B: environmental, v. 35, n. 4, p. 281-294, 2002.

[130] PERA-TITUS, Marc et al. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

[131] BARRAULT, J. et al. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al Cu)-pillared clays. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, n. 3, p. 269-274, 1998.

[132] FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N.; TRYK, Donald A. **Titanium dioxide photocatalysis.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.

[133] INOUE, Tooru et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, p. 637-638, 1979.

[134] FUJISHIMA, Akira. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** Nature, v. 238, p. 37-38, 1972.

[135] CABALLERO, L. et al. **Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO₂ using fluorescent light.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 202, n. 2, p. 92-98, 2009.

[136] PELLER, Julie R. et al. **TiO₂ as a photocatalyst for control of the aquatic invasive alga, Cladophora, under natural and artificial light.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 186, n. 2, p. 212-217, 2007.

[137] KANDIEL, T. A.; Robben, L.; Alkaim, F. A.; Bahnemann, D.; **Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities.** Photochemical e Photobiological Sciences, Hannover.12, 602-609, 2013.

[138] RUPA, A. Valentine et al. Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. **Journal of hazardous materials**, v. 147, n. 3, p. 906-913, 2007.

[139] CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; CÓLON, G.; GELOVER, S.; SANTOS, E. V.; GONZÁLEZ, A. J.; BLESA, M. A. (2001). **Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis.** In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea**, Ed. Miguel A. Blesa. Red CYTED VIII-G. Cap.7, p. 143-6.

-
- [140] BHATKHANDE, Dhananjay S.; PANGARKAR, Vishwas G.; BEENACKERS, Anthony A. **Photocatalytic degradation for environmental applications** – a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, n. 1, p. 102-116, 2002.
- [141] CARP, O.; Huisman, C.L.; Reller, A. **Photoinduced reactivity of titanium dioxide**. *Prog. Solid State Chem.*, 32, 2004, p. 33-177.
- [142] TAN S. S., ZOU, L., HU, E., 2007, “**Photosynthesis of hydrogen and methane as key components for clean energy system**”, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 8, pp. 89-92.
- [143] ZHANG, Hengzhong; BANFIELD, Jillian F. **Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 15, p. 3481-3487, 2000.
- [144] FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. **TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena**. *Surface Science Reports*, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.
- [145] TANAKA, K.; HISANAGA, T.; RIVERA, A., 1993, “Effect of crystal form of TiO₂, on the photocatalytic degradation of pollutants”. In: *Photocatalytic treatment of water 79 and air*, OLLIS, D. F., AL-EKABI, H., **Elsevier Science Publishers B. V.** Amsterdam, 1993.
- [146] FOX, Marye Anne; DULAY, Maria T. **Heterogeneous photocatalysis**. *Chemical reviews*, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.
- [147] TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004.
- [148] TSENG, I.-Hsiang; CHANG, Wan-Chen; WU, Jeffrey CS. **Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, n. 1, p. 37-48, 2002.
- [149] OZAWA, T.I, WASAI M., TADA, H., et al., 2005. “**Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity**”. *Journal of Colloid and Interface Science* v.281 n.2 pp. 510-513.
- [150] BATISTA, P. S.; **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxilas em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

-
- [151] FILHO, R. B. S.; **Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2007.
- [152] BAGHERI, S.; Hir, Z. A; Yousefi, A. T.; Hamid, S. B. A.; **Progression mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications**. *Microporous and Mesoporous Materials*. 30,1-17, 2015.
- [153] NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. **TiO₂ photocatalysis: design and applications**. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.
- [154] KALYANASUNDARAM, K. **Dye Sensitized Solar Cells**. Lausanne: EPFL Press, 2010.
- [155] NOSAKA, Yoshio et al. **Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 6, n. 11, p. 2917-2918, 2004.
- [156] JANCZYK, Agnieszka et al. **Singlet oxygen photogeneration at surface modified titanium dioxide**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 49, p. 15574-15575, 2006.
- [157] BUTH, D. F.. **"Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado"**. Dissertação de mestrado. UFMG., 2009.
- [158] BACH, H.; KRAUSE, D. **Thin Film on Glass**. 2. ed. Mainz: Springer, 2003.
- [159] ROBERTSON, J. **High dielectric constant oxides**. *The European Physical Journal Applied Physics*, 28, 2004. 265-291.
- [160] DIEBOLD, U.; **The surface science of titanium dioxide**. *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53-229.
- [161] HENDERSON, Michael A. **A surface science perspective on photocatalysis**. *Surface Science Reports*, v. 66, n. 6, p. 185-297, 2011.
- [162] CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. **Photoinduced reactivity of titanium dioxide**. *Prog. Solid-State Chem.* 32 (2004) 33-177.
- [163] HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis**. *Chem. Rev.* 95, 69-96. 1995.
- [164] LITTER, M. A., **Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems – review**. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 89–114, 1999.
- [165] HERRMANN, J., M.; **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants**. *Catal. Today*. 53 (1999) 115-129.

-
- [166] MAI, F. D.; LU, C. S.; WU, C. W. ; HUANG, C. H. ; CHEN, J. Y. CHEN, C.C. **Mechanisms of photocatalytic degradation of Victoria Blue R using nano-TiO₂**. Sep. Purif. Technol.62 (2008) 423-436.
- [167] LUKÁČ, J.; KLEMENTOVÁ, M.; BEZDICKA, P.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J.; SZATMARY, L.; BASTL, Z.; JIRKOVSKY, J. **Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol**. Appl. Catal. B: Environ 74 (2007) 83- 91.
- [168] GALINDO, F.; GÓMEZ, R.; AGUILAR, M. **Photodegradation of the herbicide 2,4- dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO₂-CeO₂ sol-gel catalyts**. J. Mol. Catal. A: Chem. 281 (2008) 119-125.
- [169] AHMED, M. S.; ATTIA, Y. A.; **Aerogel materials for photocatalytic detoxification of cyanide wastes in water**. J. Non-Cryst. Solids 186, 402-407, 1995.
- [170] PATSOURA, A., KONDARIDES, D.I., VERYKIOS, X.E. **Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen**. Catalysis Today. v.124, p.94-102, 2007.
- [171]JING, D., GUO, L. **WS₂ sensitized mesoporous TiO₂ for efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation**. Catalysis Communications. v.8, p.795-799, 2006.
- [172]Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. J.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
- [173] KONDARIDES, D. I.; Daskalaki, V. M.; Patsoura, A.; Verykios, X. E.; *Catal. Lett.* 26, 122, **2008**.
- [174] NASIR, M. et al. **Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method**. Chemical Engineering Journal, v. 236, p.388-397, 2014.
- [175] DOZZI, M. V.; SELLI, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 13-28, 2013.
- [176] MARIN, I.S.P. ; SIPAHI, G. M. ; BOSELLI, M. A. ; I. C. da Cunha Lima . **The search for fully spin-polarized semiconductor heterostructures: the candidate (Zn,Co)O**. Applied Physics Letters , v. 89, p. 192101, 2006.
- [177] Chen, X. and Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 107(7):2891–2959. 2007.
- [178] Zaleska, A. Doped-TiO₂: **A Review**. Recent Patents on Engineering, v.2, 157-164, 2008.

[179] Zaleska, A., Zielinska, A., Kowalska, E., Sobczak, J. W., Lacka, I., Gazda, M., Ohtani, B. e Hupka, J. **Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity**. Separation and Purification Technology, v.72, (3), p. 309-318, 2010.

[180] FANG, H.; RAO, V. S.; MADAPUSI, S.; DHARMARAJAN, R.; RAVI, N. Tailored **Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes in Wastewater Treatment: a review**. Applied Catalysis A: General. v.359, pp.25-40, 2009.

[181] SILVA, S. S. et al. **Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂ testes fotocatalíticos**. Quimica Nova, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.

[182] BONANCÊA, C. E. **Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de Titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas**. 2005. 89f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

[183] ABREU, Cátia R. F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil: aplicação de TiO₂ nanoestruturado dopado com metais de transição**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) – Universidade da Beira Interior, Corvilhã, 2008.

[184] VISWANATHAN, B., Ranjit, K. T., **Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 79-84. 1997.

[185] SOARES, B, L. **Preparação caracterização e uso de eletrodos nanoestruturados de TiO₂ dopados com ZnO para aplicações em fotoeletrocatalise**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Inovação) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Campinas, Limeira, SP, 91p. 2018.

[186] DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K. **Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity**. Critical Reviews in Oncology/Hematology, New York, v. 42, n. 1, p. 35-56, Apr. 2002.

[187] LEE, J. Y. et al. **The CO removal performances of Cr-free Fe/Ni catalysts for high temperature WGS under LNG reformat condition without additional steam**. International Journal of Hydrogen Energy, Oxford, v. 36, n. 14, p. 8173-8180, July 2011.

[188] ATKINS, P.; Jones, L.; **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**; 5a ed., Porto Alegre, Bookman, 2012.

[189] DEDAVID, B.A.; Gomes. C.I.; Machado, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras, Materiais Polimérico, metálicos e Semicondutores**. Porto Alegre, PUCRS, 2007.

[190] **Handbook of Spectroscopy** Edited by G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, Wiley-Vch GmbH&Co.KgA, Weinheim, ISBN 3-527-29782-0, (2003).

[191] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC., 2005.

[192] CORBARI, L.; Bonavita, M.A. C.; Long, G.J.; e cols. **Biogeosciences**, 5, 1295–1310, 2008.

[193] **Principais variedades de mandioca recomendadas para o Norte, Nordeste e Centro-sul do Brasil**. Disponível em <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/173763/1/folder-Variedades-Mandioca-Ainfo.pdf>> Acessando em 19 de abril de 2019.

[194] _____ **BRASIL**. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). (2011) Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução n.º 357/2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) Disponível em: . Acesso em: 13 de abril de 2019.

[195] _____. **BRASIL**. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17.mar.2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 18.mar.2019.

[196] **COPAM** - Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

[197] DROCHIOIU, G.; MANGALAGIU, I.; AVRAM, E.; POPA, K.; DIRTU, A. C.; DRUTA, I. **Cyanide reaction with ninhidrin: elucidation of reaction and interference mechanisms**. Analytical Sciences, v. 20, p. 1443-1447, 2004.

[198] ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **US DEPARTMENTE OF HEALTH AND HUMAN SERVICES**, Toxicological Profile for Cyanide, 2006.

[199] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Roots, tubers, plantains and bananas in human nutrition**. Rome. **Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) and the Informartion Network on PostHarvest Operations (INPhO)** 1998.

[200] CEREDA, M. P., LOPES, A. M.pes, A. M. In: **Determinação do potencial de intoxicação em ratos, de linamarina extraída de mandioca**. V. 1. Anais do V SLACA, Campinas, São Paulo, 2003.

-
- [201] PINTO, Paulo Henrique.M. et al. **Tratamento do efluente líquido de extração de fécula de mandioca (manipueira) por processo de biodigestão anaeróbia.** Congresso brasileiro de mandioca, Botucatu, v. 8, n. 1, p. 1205- 1209, junho, 2009.
- [202] BARANA, A C. **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica.** 2000. 95f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu. (Tese de Doutorado em PDF).
- [203] ADÁN, C., **Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation.** Applied Catalysis B: Environmental, 72, 11–17, 2007.
- [204] Wang, J. A., **Quantitative Determination of Titanium Lattice Defects and Solid-State Reaction Mechanism in Iron-Doped TiO₂ Photocatalysts.** J. Phys. Chem. B, 105, 9692-9698, 2001.
- [205] ESKANDARLOO, H.; BADIEI, A.; BEHNAJADY, M. A.; ZIARANI, G. M. **Photo and Chemical Reduction of Copper onto Anatase-Type TiO₂ Nanoparticles with Enhanced Surface Hydroxyl Groups as Efficient Visible Light Photocatalysts.** Photochemistry and Photobiology, v. 91, p. 797-806, 2015.
- [206] AUGUSTYNSKI, J. **The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behavior of anatase and rutile TiO₂.** Electrochimica Acta, v. 38, n. 1, p. 43-46, jan. 1993.
- [207] G.M. Zuo, Z.X. Cheng, H. Chen, G.W. Li, T. Miao, J. Hazard. Mater. **128**; 158, **2006**.
- [208] HE, F.; MA, F.; LI, J. L.; LI, T.; LI, G. X. **Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO₂ hollow nanoparticles.** Ceramics International, v. 40, n. 5, p. 6441-6446, 2014.
- [209] PATROCINIO, A. O. T.; SCHNEIDER, J.; FRANCA, M. D.; SANTOS, L. M.; CAIXETA, B. P.; MACHADO, A. E. H.; BAHNEMANN, D. W. **Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment.** Rsc Advances, v. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015.
- [210] SECK, E. I.; DONA-RODRIGUEZ, J. M.; MELIAN, E. P.; FERNANDEZRODRIGUEZ, C.; GONZALEZ-DÍAZ, O. M.; PORTILLO-CARRIZO, D.; PEREZPENA, J. **Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through solgel and sol-gel-hydrothermal synthesis.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 400, p. 31-40, 2013.

[211] ZHANG, R.; ELZATAHRY, A. A.; AL-DEYAB, S. S.; ZHAO, D. **Mesoporous titania: From synthesis to application**. NanoToday, v. 4, n. 4, 2012.

[212] IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. **Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications**. Catalysts v. 3, n. 3, p. 189-218, 2013.

[213] T. Sun, J. Fan, E. Liu, L. Liu, Y. Wang, H. Dai, Y. Yang, W. Hou, X. Hu, Z. Jia **New Technol.**, 228, pp. 210 – 218. 2012.

[214] KG Kanade, BB Kale, JO Baeg, SM Lee, Lee CW, SJ Lua, H. Chang; **Mater. Chem. Phys.** 102, p. 98. 2007.

[215] A. A. ; MERCANTE , F. M.; MARTINS, C. de S. (Eds.). Aspectos do cultivo da mandioca em Mato Grosso do Sul. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste/UNIDERP, 2002. p. 109-125.

[216] DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W.; GAC, W.; MACHOCKI, A. **Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications**. Catal. Today, v. 137, p. 453-459, 2008.

[217] BICÁKOVÁ, O.; STRAKA, P. **Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness**. Int. J. Hydrogen Energ., v.37, p. 11563-11578, 2012.

[218] Maya-Trevino, M.L. , J.L. Guzman-Mar, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernandez-Ramirez **Synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuPc for methylene blue and potassium cyanide degradation**. Mater Sci Semicond Process, 77, pp. 74-82. 2018.

[219] H.J. Kim, L. Lu, J.H. Kim, C.H. Lee, T. Hyeon, W. Choi, H.I. Lee **UV light induced photocatalytic degradation of cyanides in aqueous solution over modified TiO₂** Bull. Korean Chem. Soc., 22 (2001), pp. 1371-1374

[220] MJ López-Muñoz, J. Aguado, R. VanGrieken, J. Marugán; **Redução fotocatalítica simultânea de prata e oxidação de cianeto a partir de soluções dicianossérgentes**. Appl. Catal. B Environ; 86, pp. 53 – 62. 2009.

[221]

G. Mousavi, M. Puurakbar, E. Aghayani, M. Mahdavianpour, S. Shekoohyian **Comparando a eficácia do VUV e UVC/S2082- processos de oxidação avançada para a degradação e a mineralização de águas residuais em cianeto** Chem. Eng. J. 294, pp. 273 – 280., 2016.

[222] JARDIM, W.F., GUIMARÃES, J.R., ALLEN, H.E. **Flow-injection Conductimetry of Dissolved Inorganic Carbon**. Ciência e Cultura, 43(6): 454-456. (1991).

[223] SANTOS, Lea Soledar dos. **Desenvolvimento de modelo para a previsão do tempo de campanha de um forno de craqueamento do etano**. 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

[224] ARAKAWA, H. et al. **Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities**. *Chemical Review*, v. 4, n. 101, p. 953-996, abr. 2001.

[225] QIN, Zhou et al. **Oxidative dehydrogenation of ethane over RE-NiO (RE=La, Nd, Sm, Gd) catalysts**. *Journal Of Rare Earths*. Jinhua, p. 669-673. 21 maio 2013.

[226] MILLET, Jean-marc M. **Mechanism of first hydrogen abstraction from light alkanes on oxide catalysts**. *Topics In Catalysis*, v. 38, n. 1-3, p. 83-92, jul. 2006. Springer Nature.

[227] LI, Y.; LU, G.; LIA, S. **Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy**. *Chemosphere*, v. 52, p. 843-850, 2003.

[228] NADA, A.; BARAKAT, M.; HAMED, H.; MOHAMED, N.; VEZIROGLU, T. **Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, n. 7, p. 687-691, Jul 2005.