

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HÍBRIDOS PARA ABATIMENTO  
DE NITRATO EM ÁGUA POR FOTOCATÁLISE**

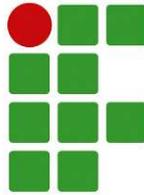
**Giuliana França Jacinto Parada**

Orientador: **Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira**

Coorientador: **Prof. Dr. Danns Pereira Barbosa**

**Goiânia,**

**2019**



**INSTITUTO  
FEDERAL**  
Goiás

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

Giuliana França Jacinto Parada

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HÍBRIDOS PARA ABATIMENTO  
DE NITRATO EM ÁGUA POR FOTOCATÁLISE**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPGTPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Danna Pereira Barbosa

**Goiânia, 2019**

P211d Parada, Giuliana França Jacinto.

Desenvolvimento de catalisadores híbridos para abatimento de nitrato em água por fotocatalise / Giuliana França Jacinto Parada. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2019.

58 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Danna Pereira Barbosa.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

1. Nitrato. 2. Nitrito. 3. Fotocatálise. 4. Catalisadores monometálicos. I. Oliveira, Sérgio Botelho de (orientador). II. Barbosa, Danna Pereira (coorientador). III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. IV. Título.

**CDD 661.65**

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Karol Almeida da Silva Abreu CRB1/ 2.740

Biblioteca Professor Jorge Félix de Souza,

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia.

**TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO  
NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese  | <input type="checkbox"/> Artigo Científico              |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação                      | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro              |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização                 | <input type="checkbox"/> Livro                          |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação                             | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ |   |

Nome Completo do(a) Autor(a): **GIULIANA FRANÇA JACINTO PARADA**

Matrícula: **20162011140106**

Título do Trabalho: **DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HÍBRIDOS PARA ABATIMENTO DE NITRATO EM ÁGUA POR FOTOCATÁLISE**

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique: \_\_\_\_\_

Informe a data que poderá ser disponibilizado no ReDi/IFG: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não

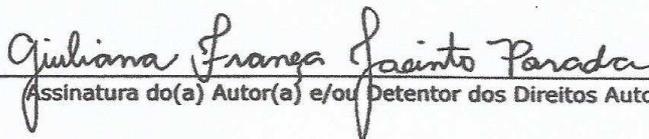
O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

**DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA**

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

GOIÂNIA, 14 DE AGOSTO DE 2019.

  
Assinatura do(a) Autor(a) e/ou Detentor dos Direitos Autorais



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**IFG CÂMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**Giuliana França Jacinto Parada**

**“DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HÍBRIDOS PARA  
ABATIMENTO DE NITRATO EM ÁGUA POR FOTOCATÁLISE”**

Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPGTPS - IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia em Redução e Gerenciamento de Resíduos

Prof(a). Dr(a). SÉRGIO BOTELHO DE OLIVEIRA (presidente e orientador – PPGTPS / IFG)

Assinatura \_\_\_\_\_

Prof(a). Dr(a). DANNIS PEREIRA BARBOSA (coorientador – PPGTPS / PUC GOIÁS)

Assinatura \_\_\_\_\_

Prof(a). Dr(a). VALMIR JACINTO DA SILVA (avaliador externo – UEG)

Assinatura \_\_\_\_\_

Prof(a). Dr(a). FERNANDO SCHIMIDT (avaliador – PPGTPS / IFG)

Assinatura \_\_\_\_\_

Aprovado em: 14/08/2019

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu irmão Pedro Alexandre França Jacinto (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora Aparecida, intercessora, padroeira e mãe que sempre me guiou e ouviu minhas preces nessa longa e árdua caminhada.

Aos meus pais, Jair Antônio Jacinto e Júlia das Dores França Jacinto, meus maiores apoiadores, esteio para todas as dificuldades, que me ensinaram acima de tudo perseverança e paciência para enfrentar os desafios da vida.

Ao meu irmão Pedro Alexandre França Jacinto (*in memoriam*) pela sua alegria inspiradora que me impulsionou em vários momentos de fraqueza.

Ao meu marido Joaquim Orlando Parada maior incentivador do início dessa jornada, que acreditava no meu potencial, sempre me dizia, “... basta só você dar um pequeno passo que o mundo inteiro eu deixo para depois. Pequeno passo para ti, mas um gigante pra nós dois”, obrigada pela paciência, amor, conselhos e apoio.

Aos meus amigos Gabriela Couto Barbosa e Ricardo Pinto Filho que com seu exemplo de esforço acadêmico instigaram em mim a vontade de voltar a estudar, me mostraram que era possível.

Ao meu orientador Professor Dr. Sérgio Botelho de Oliveira, figura inspiradora de força, inteligência, esforço e trabalho.

Ao meu coorientador Professor Dr. Danni Pereira Barbosa, exemplo de conhecimento, paciência e dedicação, virtudes inspiradoras durante o processo.

Ao Programa Institucional Bolsas para Alunos de Pós-Graduação Stricto Sensu do Instituto Federal de Goiás por ter proporcionado a Bolsa PIQ-ALUNO.

“...os poderosos podem matar uma, duas ou três rosas, mas  
jamais conseguirão deter a chegada da primavera”.

Che Guevara

## RESUMO

O Nitrato e Nitrito originários de práticas antrópicas, principalmente no uso de fertilizantes em lavouras, uso de fossas sépticas, deposição incorreta de dejetos, em contato com água de consumo, pode causar danos à saúde humana e de animais. Com o objetivo de mitigar a problemática, a fotocatalise é evidenciada como meio prático, eficiente e acessível, utilizando de radiação ultravioleta para a redução fotocatalítica do Nitrato e Nitrito à Nitrogênio gasoso. Como objeto de estudo, desenvolveu-se fotocatalisadores, provenientes de subprodutos da indústria, para a fotorredução de Nitrato e Nitrito em água. Foram desenvolvidos suportes catalíticos pelo Método de Carbonização Hidrotermal, utilizando como fonte de carbono o bagaço-de-cana e a glicerina na presença de N- butóxido-titânio IV. A partir desses suportes catalíticos, foram sintetizados os catalisadores monometálicos por impregnação de prata (Ag) 1% e caracterizados por Difração de Raios-X, Área superficial BET e Microscopia de Varredura. Os testes fotocatalíticos foram executados dentro de um reator termostaticado, onde foi introduzido solução de  $\text{NaNO}_3$  e ácido fórmico sob fluxo de nitrogênio e utilizada como fonte de energia uma lâmpada de radiação UV. Conclui-se que os catalisadores obtidos têm atividade fotocatalítica relevante quando comparada ao catalisador utilizado como padrão  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa, apresentam áreas superficiais de até  $174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor alto comparado a suportes catalíticos clássicos como carvão ativado e zeolitas, reduziram Nitrato em até 63% do total inicial, com menor formação de Amônio comparada ao padrão  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa.

**Palavras chave:** nitrato, nitrito, fotocatalise, catalisadores monometálicos.

## ABSTRACT

Nitrate and nitrite originated from anthropic practices, mainly in the use of fertilizers in crops, use of septic tanks, improper disposal of waste, in contact with drinking water, can cause damage to human and animal health. In order to mitigate the problem, photocatalysis is evidenced as a practical, efficient and accessible means, using ultraviolet radiation for photocatalytic reduction of nitrate and nitrite to gaseous nitrogen. As object of study, photocatalysts from industry byproducts were developed for photoreduction of nitrate and nitrite in water. Catalytic supports were developed by the Hydrothermal Carbonization Method using sugarcane bagasse and glycerin as the carbon source in the presence of N-butoxide titanium IV. From these catalytic supports monometallic catalysts were synthesized by impregnation of silver (Ag) 1% impregnation and characterized by X-ray diffraction, BET Surface Area and Scanning Microscopy. The photocatalytic tests were performed inside a thermostated reactor, where a solution of  $\text{NaNO}_3$  and formic acid under nitrogen flow was introduced and a UV radiation lamp was used as energy source. It is concluded that the catalysts obtained have relevant photocatalytic activity when compared to the catalyst used as standard  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa, have surface areas up to  $174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , high value compared to classic catalytic supports such as activated carbon and zeolites, reduced Nitrate by up to 63% of the initial total, with lower Ammonium formation compared to  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa standard

**Keywords:** nitrate, nitrite, photocatalysis, monometallic catalysts.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema geral das reações envolvidas na redução catalítica das espécies nitrato. .	24
<b>Figura 2.</b> Imagem reator utilizado para a fotocatalise. ....	33
<b>Figura 3.</b> Difractogramas de Raios X do precursor G nas temperaturas de 250 °C, 300 °C, 330 °C, 350 °C, 380 °C e 400 °C.....	36
<b>Figura 4.</b> Micrografia de Microscopia eletrônica de varredura do precursor GB. ....	38
<b>Figura 5.</b> Isoterma de adsorção e dessorção, amostra G400. ....	39
<b>Figura 6.</b> Isoterma de adsorção e dessorção, amostra G600. ....	40
<b>Figura 7.</b> Isoterma de adsorção e dessorção, amostra GB400.....	40
<b>Figura 8.</b> Isoterma de adsorção e dessorção, amostra GB450.....	41
<b>Figura 9.</b> Isoterma de adsorção e dessorção, amostra GB600.....	41
<b>Figura 10.</b> Variação da concentração das espécies nitrato ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos suportes catalíticos. ....	43
<b>Figura 11.</b> Variação da concentração das espécies nitrito ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos suportes catalíticos. ....	44
<b>Figura 12.</b> Variação da concentração das espécies amônio ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos suportes catalíticos. ....	45
<b>Figura 13.</b> Variação da concentração das espécies nitrato ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos catalisadores monometálicos.....	48
<b>Figura 14.</b> Variação da concentração das espécies nitrito ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos catalisadores monometálicos.....	49
<b>Figura 15.</b> Variação da concentração das espécies amônio ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos catalisadores monometálicos.....	50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Dados de síntese das amostras precursoras.....	30
<b>Tabela 2.</b> Dados das condições de síntese dos suportes catalíticos.....	31
<b>Tabela 3.</b> Porcentagem das fases anatase e rutilo em relação a temperatura.....	37
<b>Tabela 4.</b> Área Superficial Específica dos suportes catalíticos. ....	39
<b>Tabela 5.</b> Conversão a espécie nitrato, seletividade a espécie nitrito, amônio e nitrogênio e atividade da reação fotocatalítica de redução da espécie nitrato após 360 min, com suportes catalíticos.....	42
<b>Tabela 6.</b> Resultados da quantidade de espécies nitrato, nitrito e amônio adsorvido nos primeiros 30 minutos antes de iniciar a reação fotocatalítica.....	45
<b>Tabela 7.</b> Resultados da quantidade de espécies nitrato adsorvida nos primeiros 30 minutos antes de iniciar a reação fotocatalítica.....	46
<b>Tabela 8.</b> Conversão a espécie nitrato, seletividade a espécie nitrito, amônio e nitrogênio e atividade da reação fotocatalítica de redução da espécie nitrato após 360 min com catalisadores de prata suportada. ....	47
<b>Tabela 9.</b> Conversão a espécie nitrato, seletividade a espécie nitrito, amônio e nitrogênio e atividade da reação fotocatalítica dos catalisadores sintetizados na redução da espécie nitrato em 360 min de reação.....	51

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BBC - British Broadcasting Corporation  
BET - Brunauer, Emmett e Teller  
CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento  
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente  
DRX - Difração de Raios-X  
EDS - Espectrometria por dispersão de Raios-X  
EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X  
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
EPA - United States Environmental Protection Agency  
HTC - Hydrothermal Carbonization  
ICDD - International Centre for Diffraction Data  
IEBM - Ion Exchange Membrane Bioreactor  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
OMS - Organização Mundial da Saúde  
ONU - Organização das Nações Unidas  
SEM - Scanning Electron Microscopy  
TPR - Temperature Programmed Reduction  
UV - Radiação Ultravioleta  
UV-C - Radiação Ultravioleta C  
UV-VIS - Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Química Verde.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Contaminação por Nitrato em Água Potável .....</b>	<b>21</b>
<b>3.3</b>	<b>Tratamentos de água contaminada com Nitrato e Nitrito .....</b>	<b>22</b>
<b>3.4</b>	<b>Redução catalítica de íons nitrato e nitrito.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5</b>	<b>Caracterização das amostras .....</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>29</b>
4.1	Caracterização das amostras .....	29
4.1.1	Difração de raios X (DRX) .....	29
4.1.2	Área Superficial .....	29
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	30
<b>4.2</b>	<b>Síntese dos catalisadores.....</b>	<b>30</b>
4.2.1	Síntese dos suportes catalíticos .....	30
4.2.2	Síntese dos catalisadores monometálicos .....	31
4.3	Teste catalítico .....	32
4.3.1	Determinação da conversão de íons nitrato, atividade fotocatalítica e seletividade aos produtos da reação.....	34
4.3.2	Determinação da concentração de íons nitrato, nitrito e amônio.....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização das amostras .....</b>	<b>36</b>
5.1.1	Difração de raio-x (DRX) .....	36
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
5.1.3	Área Superficial Específica.....	38
<b>5.2</b>	<b>Testes Fotocatalíticos .....</b>	<b>42</b>
5.2.1	Testes catalítico dos suportes catalíticos.....	42

5.2.2	Teste catalítico dos catalisadores monometálicos.....	46
5.2.3	Efeito do metal no desempenho catalítico .....	50
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As espécies nitrato e nitrito, provenientes das atividades humanas, principalmente no uso de fertilizantes em lavouras, uso de fossas sépticas, deposição incorreta de dejetos, em contato com água de consumo, pode causar danos à saúde e desencadear doenças como síndrome do bebê azul e câncer (MARZO et al., 2018). De acordo com o *Guidelines for Drinking-water Quality*, atualizado pela Organização das Nações Unidas em 2017, os níveis desejáveis de íons nitrato e nitrito em águas para consumo humano são de 50 mg L<sup>-1</sup> e 3 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

O desenvolvimento de tecnologias inovadoras, como a geração e investimento em energia limpa, eólica, solar, proveniente de biomassa, biocombustíveis, reuso e reciclagem de materiais, desenvolvimento de produtos que gerem o menor número possível de subproduto inúteis, com intuito de resguardar o meio ambiente de novas intervenções e conseqüentemente sua recuperação, é considerada uma prática contemporânea (ANDERSON, 2011).

O esgotamento ambiental só pôde ser observado há pouco, tendo em vista que a Revolução Industrial Inglesa, marco inicial para essa exacerbada necessidade de usos cada vez maiores de recursos naturais começou a pouco mais de 250 anos, em meados do século XVIII (HOBSBAWN, 1969).

A indústria de petróleo é responsável pelo esgotamento de reservas naturais e poluição do ar, mas há também setores industriais que ajudam de forma substancial nesse quesito. A indústria da moda é responsável pelo uso de 20 milhões de barris de petróleo, usa cerca de 70 milhões de árvores anualmente para produção de tecidos sintéticos. Também é responsável pelo uso de até 24% de defensivos agrícolas para o cultivo de algodão, comprometendo assim solo e água, para a produção de uma camiseta são necessários cerca de 2700 L de água (BBC, 2017).

A utilização de recursos hídricos para a produção de alimentos é considerada uma das práticas mais abusivas ao meio ambiente, já que para a produção de um quilo de carne bovina são necessários 8.931 L de água, segundo a Sociedade Vegetariana Brasileira.

Na agricultura o uso exagerado de agrotóxicos faz com que o solo e os leitos d'água fiquem expostos aos compostos nitrogenados principalmente amônia (NH<sub>3</sub>), letal a fauna aquática ou não aquática. Essa amônia pode ser convertida também a íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) que é convertido a nitrato pelo processo microbiano de nitrificação, o nitrato tende a ficar no solo,

repelido pela matéria orgânica que acentua o caráter eletronegativo da fase sólida, ficando então disponível a lixiviação (EMBRAPA, 2002).

Afim de aliar o desenvolvimento econômico com o bem-estar ambiental, surgiram os primeiros conceitos de Química Verde no início dos anos 90, tendo como precursora a Agência Ambiental Norte Americana (EPA). Esses conceitos foram aperfeiçoados pelo mundo em países como Itália, Inglaterra entre outros. O principal objetivo da Química Verde é o desenvolvimento de novos produtos e processos afim de mitigar o uso recursos naturais e minimizar a produção de produtos e processos nocivos à saúde e ao meio ambiente (LENARDÃO, 2003).

O bagaço é o principal subproduto do beneficiamento da cana-de-açúcar, chegando a 30 % do total beneficiado, muitos estudos recentes apontam usos para a utilização do mesmo, por exemplo para alimentação de bovinos (MISSIO, 2016), utilização do bagaço para aplicações na indústria farmacêutica e cosmética (SILVA et al., 2011) e até como substituto parcial do cimento Portland em habitações de interesse social em forma de cinzas (REZENDE et al., 2017).

A indústria química produz uma quantidade significativa de subprodutos, a glicerina por sua vez é um exemplo de subproduto da produção de Biodiesel, produto que substitui de forma total ou parcial o óleo diesel derivado de petróleo (SILVA e FREITAS, 2008).

Aliado aos subprodutos da indústria, bagaço de cana-de-açúcar e a glicerina, o Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ ) apresenta propriedades importantes no tocante a fotocatalise, o  $TiO_2$  é um semicondutor inorgânico, não volátil e insolúvel e seu ponto de fusão é de 1800 °C (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). De acordo com Jensen et al., (2004) o  $TiO_2$  mostra bons resultados para fotocatalise pois, posicionando a avaliação da sua cristalinidade como uma das análises mais importantes na busca de um fotocatalisador, o anatase tem uma maior taxa de transferência de elétrons, sendo das 3 formas cristalinas a mais viável a fotocatalise, o  $TiO_2$  P25 foi avaliado como sendo 78 % anatase, 14 % rutilo e 8 % amorfo (JENSEN et al., 2004).

O  $TiO_2$  apresenta uma grande área superficial específica e elevado número de poros, resultando maior adsorção na fotocatalise, principalmente pela elevada superfície de contato existente. Um dos problemas relacionados à catalise é fazer a relação entre um catalisador e suas características e o desempenho catalítico (TAVARES, 2013).

Alguns estudos recentes revelam o esforço da comunidade científica em sanar lacuna da contaminação de água potável por nitrito e nitrato, exemplos de tratamentos são osmose reversa, eletrodialise e troca iônica. Alguns inconvenientes acompanham essas técnicas

usadas acima, principalmente a produção de passivos ambientais, como os filtros utilizados na osmose reversa que necessitam de tratamento antes de serem descartados no ambiente e também o uso de injeção de hidrogênio que acarreta um grande gasto e torna o processo oneroso e pouco viável. Tratamentos microbiológicos também são uma saída porém com o ônus de necessitarem da retirada de matéria orgânica e das bactérias utilizadas no processo (EPSZTEIN et al., 2015).

Munida de todos os conceitos citados acima a proposta dessa pesquisa baseia-se no desenvolvimento de catalisadores mássicos, híbridos de titânio e carbono, monometálicos, com carbono proveniente de glicerina bruta e bagaço de cana, para tratamento de água por fotocatalise, que consiste na redução de nitrato e nitrito em solução aquosa para nitrogênio gasoso, por ser um método acessível economicamente e que forma poucos subprodutos como óxidos de nitrogênio e amônia, prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana.

Ao concluir esse estudo espera-se obter um produto, um fotocatalisador, utilizando resíduos que seriam descartados, que seja capaz de realizar com eficiência a redução fotocatalítica do nitrato em águas potáveis.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de fotocatalisadores mássicos e suportados, híbrido de titânio e carbono, a partir dos resíduos glicerina e bagaço de cana e que sejam eficazes na redução de nitrato e nitrito à nitrogênio gasoso.

Como objetivos específicos tem-se:

- ✓ Obter suportes catalíticos pelo Método de Carbonização Hidrotermal;
- ✓ Verificar se os suportes catalíticos obtidos através do processo de Carbonização Hidrotermal têm atividade fotocatalítica intrínseca;
- ✓ Preparar catalisadores suportados monometálicos com a prata;
- ✓ Verificar se os catalisadores monometálicos preparados com prata têm atividade fotocatalítica;
- ✓ Determinar a conversão de nitrato, a atividade fotocatalítica e a seletividades a nitrito e amônio;
- ✓ Realizar a caracterização dos catalisadores.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica para esta pesquisa iniciou-se com uma introdução à Química Verde, área objeto do estudo, passando pela problemática da contaminação por nitrato em água potável, apontando os principais problemas causados por essa contaminação. Em seguida são evidenciados os principais tratamentos para a descontaminação dessas águas, destacando-se a reação de redução fotocatalítica. Enfim há uma descrição das caracterizações importantes para elucidar os resultados até então obtidos.

#### 3.1 Química Verde

A Química Verde é dividida em 12 princípios que seguem três categorias, a primeira categoria é baseada no uso de fontes renováveis de matérias-primas, a segunda a utilização de materiais mais eficientes que precisem de menos energia para realizarem a mesma finalidade e, por último e não menos importante a terceira categoria diz que se deve evitar o uso de substâncias nocivas, tóxicas ao meio ambiente, que não se acumulem e causem danos posteriores (LENARDÃO et al., 2003).

A Economia de átomos é o segundo tópico da Química Verde, e define-se por desenvolver metodologias e reações sintéticas que produzam o mínimo de subprodutos possíveis e que se produzidos sejam inócuos (DUPONT, 2000). A catálise, tópico 9 da Química Verde, prevê que reagentes catalíticos são sempre melhores do que reagentes estequiométricos, catalisadores de metais de transição tem obtido sucesso alinhados a engenharia molecular, que visa transformar a estrutura das reações químicas a nível molecular, afim de economizar átomos (LENARDÃO et al., 2003).

Baseado no segundo princípio da Química Verde, considera-se a aplicação do bagaço de cana-de-açúcar e da glicerina na síntese de catalisadores, já que a estimada produção de cana-de-açúcar para a safra 2018-2019 no Brasil é de 635,51 milhões de toneladas, desse total estima-se a produção de 34 milhões de toneladas de açúcar, 30 bilhões de litros de etanol sendo 11 bilhões de litros e etanol anidro e 2,9 bilhões de litros e etanol hidratado, o Centro-Oeste é responsável por aproximadamente 21 % desse total da produção de cana-de-açúcar do país (CONAB, 2018).

### 3.2 Contaminação por Nitrato em Água Potável

O conceito de poluente é descrito por substância presente no meio, em concentrações maiores que a natural resultante da atividade humana e causa efeito negativo à saúde humana e ao meio ambiente (LENARDÃO et al., 2003).

Grande parte do nitrito e nitrato presente na natureza provém da atividade humana, como o uso indiscriminado de fertilizantes a base de nitrogênio, cultivo do solo, esgoto humano depositado em sistemas sépticos (cisternas ou fossas), deposição de lixo de forma errada. A água potável contaminada com esse poluente, nitrato, pode causar prejuízos a saúde humana como: síndrome do bebê azul em fetos, em adultos produção de nitrosaminas e nitrosamidas que possuem compostos considerados carcinogênicos, que podem resultar em câncer de estômago e de mama (MARZO et al., 2018).

O uso indiscriminado de fertilizantes pode causar problemas também aos animais que se alimentam da pastagem e bebem a água de rios próximos, devido ao alto teor de nitrato na pastagem e água. Nessa fauna pode ocorrer morte precoce, acometidos por mucosas marrons. Em autópsias foram verificados sangue marrom, a musculatura esquelética com cor bastante avermelhada, além de aceleração do ritmo respiratório, andar cambaleante, micção frequente, timpanismo, decúbito lateral e morte em poucos minutos (JÖNCK et al., 2013).

A presença de nitrato dissolvido na água em lagoas de piscicultura causa a diminuição do pH da água, que pode causar a mortandade de peixes em pH inferiores a 4,0. A presença de nitrito nessas lagoas pode eliminar bactérias aeróbicas Nitrobacter, o que diminui a transformação a nitrogênio gasoso e com o acúmulo de compostos nitrogenados que é letal para a vida aquática (COLT, 2006).

A metehemoglobinemia causa manifestações clínicas como cianose, sangue marrom-chocolate, dispneia, cefaleia, e até convulsões e pode ser fatal em muitos casos, essa Síndrome, segundo Nascimento et al. (2008), também conhecida como MetHba, é causada principalmente pelo aumento da concentração de metemoglobina no sangue, que é a forma oxidada da hemoglobina que não se liga no oxigênio. A MetHba assim como a Síndrome do bebê azul e a produção de nitrosaminas no corpo que possuem corpos carcinogênicos podem ser causadas por altas quantidades de nitrato em água potável.

De acordo com o *Guidelines for Drinking-water Quality – Fourth Edition*, atualizado pela Organização das Nações Unidas em 2017, os níveis desejáveis de íons nitrato e nitrito em águas para consumo humano são de 50 mg L<sup>-1</sup> e 3 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os níveis naturais

de amônia em águas superficiais e ou subterrâneas deve ser menor do que  $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ , e em águas subterrâneas anaeróbicas podem conter até  $3 \text{ mg mL}^{-1}$ .

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, 12 % do total de toda água doce do mundo está localizada no Brasil que tem um volume de água por unidade de tempo de  $1.700 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  por habitante por ano, número 19 vezes maior que o mínimo estabelecido pela ONU (Organização das Nações Unidas).

A Resolução N° 357/2005, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011 do CONAMA, que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos, classifica os corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento e dita as condições e padrões de efluentes que podem ser lançados nos corpos de água e dá algumas outras providencias. Essa Resolução padroniza um valor máximo para a quantidade de nitrato e nitrito que águas doces podem possuir,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Muito se tem estudado acerca dessa poluição causada pela agricultura no país, onde a concentração de nitrato em bacias de rios importantes do Sul do Brasil estão acima do permitido pela Resolução N° 357/ 2005 do CONAMA (PINHEIRO et al., 2013 e CAPOANE et al., 2015).

### **3.3 Tratamentos de água contaminada com Nitrato e Nitrito**

Destacados por Epsztein et al. (2015), os tratamentos mais usados hoje para a diminuição desses contaminantes, nitritos e nitratos, em águas potáveis são osmose reversa, troca iônica e eletrodialise. Contudo esses tratamentos têm alguns inconvenientes, pois são caros.

Esses métodos apesar de eficazes têm como resultados passivos ambientais, pois não degradam o nitrato e o mesmo fica retido em filtros ou então é transformado em óxidos nitrosos, prejudiciais ao meio ambiente e ao ser humano.

A osmose reversa consiste na separação da água ou solvente dos solutos nela dissolvidos através de membranas permeáveis, no entanto esse processo de separação causa danos ao meio pela alta produção de salmouras, com altas concentrações de nitrato e outros íons, que podem prejudicar sistemas de tratamento de água. Em Israel estuda-se o uso de sistemas de nanofiltração aliados a osmose reversa em águas subterrâneas, usando nanofiltros específicos, retira-se sais como cloreto de sódio antes do nitrato, e posteriormente com a técnica de osmose reversa retira-se o nitrato. Há resultados bastante significativos, mas ainda é um processo relativamente caro (EPSZTEIN et al., 2015).

Estudos apontam a eficácia do uso de macroinvertebrados bentônicos (lesmas) de várias espécies na redução de nitratos em águas correntes, como rios, essas espécies se alimentam de bactérias autótrofas ou biofilmes heterotróficos localizados nos sedimentos promovendo o efeito de raspagem dos sedimentos, que estimula o crescimento de novas colônias de bactérias, fazendo com que aja uma redução de nitrato mais significativa em função dessa renovação constante. Fatores abióticos, temperatura e disposição de sedimentos aumentam a concentração de nutrientes no meio, fazendo com que a produção da microbiota aumente, acelerando o ciclo de vida, entre os macroinvertebrados e as bactérias, sua fonte de alimento (YAO et al., 2017).

Tratamentos microbiológicos para redução de nitrato em água são um desafio, já que dependem de condições específicas de trabalho, predominantemente sob condições anóxicas, porém são bastante eficazes em se tratando de procedimentos que englobam outros poluentes como o perclorato. As resinas de troca iônica ao serem colocadas na água liberam íons, ânions ou cátions, que ligados aos íons poluentes formam compostos que podem ser retirados mais facilmente da água. Essas duas técnicas de tratamento aliadas são alvo de um estudo que mostra a redução de até 99 % de nitrato e percloratos de água subterrâneas, onde é usado um bio-reator de membrana de troca iônica (IEBM), para a remoção de altas concentrações de perclorato e nitrato usando glicerol como doador de elétrons e fonte de carbono. Apesar da eficácia do método o mesmo não obteve sucesso para alcançar os níveis aceitáveis de nitrato e perclorato para atender aos requisitos de qualidade da água (FOX et al., 2016).

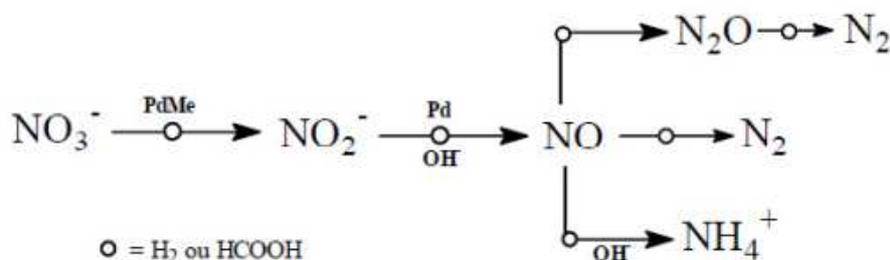
No tratamento microbiológico há uma desvantagem considerável, pois é necessário um pós-tratamento para retirada de matéria orgânica e as bactérias (EPSZETEIN et al., 2015).

Dentre os tratamentos para a redução de nitrato e nitrito a nitrogênio gasoso, a literatura destaca também tratamento microbiológico, nanofiltração, redução por H<sub>2</sub> e fotocatalise. A fotocatalise, utilizada também como método de redução de nitrito e nitrato em águas potáveis é o objeto de estudo desse trabalho, e surgiu com esse fim há cerca de 30 anos, em meados nos anos 80.

### 3.4 Redução catalítica de íons nitrato e nitrito

A redução catalítica de íons nitrato à nitrogênio gasoso também denominada por desnitrificação catalítica, utiliza um catalisador bimetálico. Na Figura 1 tem-se alguns passos das reações envolvidas, primeiramente há redução do nitrato a nitrito no catalisador bimetálico, segundo acontece a redução do nitrito a nitrogênio gasoso ou a íons amônio na superfície do metal nobre. Esse processo ocorrendo na presença de um agente redutor evita a oxidação dos metais (PRUSSE et al., 2000).

**Figura 1.** Esquema geral das reações envolvidas na redução catalítica das espécies nitrato.



Fonte: (PRUSSE et al., 2000).

A partícula bimetálica PdMe doa elétrons ao íon nitrato  $\text{NO}_3^-$  adsorvido na superfície do catalisador e ocorre a primeira redução (GAUTHARD et al., 2003). A segunda redução ocorre com o íon nitrito na superfície do catalisador monometálico. Na terceira parte da reação, o gás hidrogênio (que também pode ser proveniente da dissociação do ácido fórmico na superfície do metal em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ) se liga ao oxigênio do NO, formando então nitrogênio gasoso e amônio, e atuam também como reguladores de pH (CHOI et al., 2013).

Além da reação catalítica a fotocatalise vem sendo bastante explorada nos últimos tempos, e tem por característica ser mais econômica pois não usa gás hidrogênio e sim ácido fórmico para a redução. Outra vantagem é a possibilidade de se utilizar a luz do sol como fonte da radiação ultravioleta.

Na reação fotocatalítica, a luz incidida libera fótons com energia igual ou maior que o *band gap* do catalisador (semicondutor), esses fótons incitam os elétrons presentes na banda de valência a saltar para a banda de condução ( $e^-_{bc}$ ), abrindo buracos (vacâncias) na banda de valência ( $h^+_{bv}$ ), esse elétron que saltou para a banda de condução pode atuar em reações de

redução e a vacância da banda de valência em reações de oxidação (RAMOS, 2012). Esses sítios redutores são capazes de reduzir nitrito e nitrato a nitrogênio gasoso (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

Dos catalisadores com atividade na fotocatalise destaca-se o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (HIRANO e KOZAWA, 2009). As propriedades funcionais do  $\text{TiO}_2$  podem ser diretamente influenciadas pela composição de fases, tamanhos de partículas, área de superfície e métodos de preparação (MONTAZERI-POUR; RIAHI-NOORI; MEHDIKHANI, 2013).

O  $\text{TiO}_2$  é composto por três fases cristalinas diferentes, rutilo, anatase e brookite. O rutilo e o anatase são os mais estudados pela ciência, o rutilo é a fase mais estável, tem *band gap* de 3,06 eV, enquanto o anatase é metaestável e a altas temperaturas se transforma facilmente em rutilo, porém tem um *band gap* de 3,2 eV, que resulta numa melhor taxa de transporte de elétrons, maior coeficiente de difusão e maior carga de corante (MONTAZERI-POUR; RIAHI-NOORI; MEHDIKHANI, 2013).

O dióxido de titânio, anatase, possui propriedades desejadas para aplicação como fotocatalisador, tais como, estabilidade térmica, resistência ao desgaste, características catalíticas, não tóxico e estabilidade química (LI et al., 2008; GUO et al., 2011).

Testes de redução de nitrato foram realizados utilizando amostras de  $\text{TiO}_2$  puro modificado por radiação UV visível com impregnação de prata e paládio obteve-se o nitrito como parte insignificante de produto e na maior parte o amônio que permaneceu em quantidades consideráveis no final da irradiação, concluindo que a fotocatalise é uma saída para a redução de nitrato em água, porém os compostos intermediários e finais podem ser ainda mais poluentes (HÉRISSAN et al., 2017).

Outro estudo utilizando nanopartículas de prata depositadas em facetas de nanocristais de  $\text{TiO}_2$  com algumas facetas expostas, obteve-se um enorme sucesso na redução de nitrato, com seletividade de mais de 90 % para o gás nitrogênio, utilizando luz solar como fonte de radiação UV (SUN et al., 2016).

Estudos ainda utilizando metais como suporte para o  $\text{TiO}_2$  obtiveram sucesso na redução de nitrato em água, com platina e zinco (SHOJAEI; GOLRIZ, 2015), usando ouro, Au- $\text{TiO}_2$  (ANDERSON, 2011), utilizando também prata Ag-modificada impregnada a  $\text{TiO}_2$  e revestidas na superfície de chapas metálicas para evitar a perda contínua e processos finais de filtração da água para reaproveitamento do catalisador (KOBWITTAYA; SIRIVITHAYAPAKORN, 2014).

Catalisadores monometálicos preparados através de impregnação Pd/TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> e Pd/SnO<sub>2</sub> utilizando o ácido fórmico como agente redutor, apresentaram boa atividade catalítica, principalmente quando dopado com TiO<sub>2</sub>, concluindo que essa adição causou um aumento na vacância de oxigênio (GOU et al., 2012).

Catalisadores bimetálicos de Pd/Cu suportados em óxidos mistos de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mostrou melhor atividade de redução de nitrato em água, resultando numa taxa de redução de nitrato em água 8 vezes maior com relação ao uso somente do TiO<sub>2</sub> como suporte (KIM et al., 2014).

Compósitos de Dióxido de Titânio com Óxido de Grafeno sintetizados pelo método sol-gel mostraram melhor atividade na redução de nitrito em água residuais e seletividade para N<sub>2</sub> - Nitrogênio gasoso de quase 100 % em relação ao TiO<sub>2</sub> puro (ZHANG et al., 2015).

Descobriu-se ainda que quando revestido com carbono, o TiO<sub>2</sub> tem suprimida a transformação de anatase em rutilo a altas temperaturas, aumenta a adsorção de substratos orgânicos em camadas de carbono que reforça a resposta da luz visível, melhora a atividade fotocatalítica pelo efeito combinado da camada de carbono que adsorve maior quantidade de substratos orgânicos e transfere para a superfície de titânio. O carbono dopado também pode reduzir o *band gap* formando níveis, reforçando a atividade fotocatalítica tornando o TiO<sub>2</sub> mais sensível a luz (LI et al., 2008).

Para a produção de partículas de TiO<sub>2</sub> recobertas com carbono, alguns processos são usados, como por Rota de Redução de Carbono (GUO et al., 2011), Síntese Hidrotérmica do tipo sólido/solução (HIRANO e KOZAWA, 2009), Tratamento Hidrotérmico (MONTAZERI-POUR; RIAHI-NOORI; MEHDIKHANI, 2013), Preparação Solvotermal (LI et al., 2008), por Carbonização (JANUS et al., 2004 e NAGAOKA et al., 2002) e Processo Sol – Gel (YU, 2008).

O catalisador híbrido de titânio e carbono foi sintetizado pelo Método de Carbonização Hidrotermal. A Carbonização Hidrotermal (HTC) é caracterizada pela conversão de matéria orgânica por um processo físico-químico que emula o processo natural de carbonização da matéria orgânica em meio aquoso sob alta temperatura e pressão, em temperaturas de 180 a 220 °C, numa faixa de tempo de 4 a 12 horas, após esse processo chega-se a um fluido preto e aquoso e com partículas de carbono dispersas, chamadas colóides, essas partículas de carbono são utilizadas na indústria ou incineradas (RAMKE et al., 2009).

### 3.5 Caracterização das amostras

A área superficial específica de um catalisador é de grande valia para sua eficiência, pois quanto maior a superfície disponível, melhor os reagentes se converterão em produtos. Pode-se afirmar, portanto que a atividade de um catalisador depende de como ela é compartilhada sobre a área superficial. A estrutura de um poro está diretamente ligada a área de superfície do catalisador, se o poro é inacessível à molécula de diâmetros maiores, perde-se em conversão de produtos. Portanto dados como adsorção física, volume de poro e área superficial específica mostram soluções para seletividade e velocidade de reação (CIOLA, 1981).

A identificação da área superficial específica determina as características funcionais dos catalisadores, as propriedades químicas e físicas dependem do tamanho dessas partículas, acredita-se que a grande área superficial específica pode conferir ótimas propriedades de adsorção de metais e substâncias orgânicas (QUINA; BORDADO; QUINTA-FERREIRA, 2014).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) apresenta uma grande área superficial específica e elevado número de poros, resultando maior adsorção na fotocatalise, principalmente pela elevada superfície de contato existente. Um dos problemas relacionados à catálise é fazer a relação entre um catalisador e suas características e o desempenho catalítico (TAVARES, 2013).

O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que determina a área superficial específica dos catalisadores, aplica-se principalmente em adsorção física em multicamada, trata-se da determinação do volume de nitrogênio necessário a formação de uma camada monomolecular sobre o material adsorvido, traça-se uma curva levando em consideração o volume adsorvido e a pressão de vapor do adsorbato, podem ser encontradas cinco isotermas típicas:

- ✓ Tipo I: adsorção com poucas camadas por adsorção química, quando da adsorção física, indica que são microporos e a superfície é interna.
- ✓ Tipo II: característica de pós não porosos ou com diâmetro grande.
- ✓ Tipo III: encontradas quando os calores de adsorção são menores do que o calor de liquefação do adsorbato.
- ✓ Tipo IV: característica de adsorventes com poros entre 15 e 1000 angstroms.
- ✓ Tipo V: resultante de pouca interação do adsorbente com adsorbato (CIOLA, 1981).

A definição da Microestrutura por Difração de Raios-X (DRX) destaca-se como ferramenta de caracterização de catalisadores, qualifica-se por análise da radiação difratada a fim de colher informações sobre a estrutura cristalina, como por exemplo arranjos cristalinos, tamanho da partícula, microdeformação, entre outras. Com o uso da DRX é possível determinar qualitativa e quantitativamente as fases de uma amostra comparando o difratograma com dados conhecidos ou no acervo do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) (CARDOSO; JORDÃO; MACHADO, 2001).

O efeito fotocatalítico depende principalmente da fase cristalina da amostra, caso diminua a fase cristalina amostral durante o processo fotocatalítico, concomitantemente ocasiona a diminuição da atividade catalítica do catalisador (OHTANI, 2010).

Para o  $\text{TiO}_2$ , um importante semiconductor, aplicado de forma ostensiva em fotocátalise e conversão de energia solar, a fase cristalina influencia de forma crucial em suas aplicações, ele apresenta três polimorfismos distintos, anatase, rutilo e brookite, onde o anatase tem maior atividade fotocatalítica (HIRANO e KOZAWA, 2009).

Posicionando a avaliação da sua cristalinidade como uma das análises mais importantes na busca de um fotocatalisador, o  $\text{TiO}_2$  P25 foi avaliado como sendo 78 % anatase, 14 % rutilo, 8 % amorfo (JENSEN et al., 2004), mostrando bons resultados para fotocátalise.

A microscopia ótica pode-se definir em função do tamanho, morfologia e distribuição dos grãos e fases a estrutura do catalisador. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) constrói uma representação da superfície da amostra (CHINAGLIA; CORREA, 1997).

A técnica de caracterização EDS (Espectrometria por dispersão de Raios-X) associadas a MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) são utilizadas no mapeamento de químicos de polímeros, utilizando-se de recursos analíticos para determinação dos elementos químicos presentes na amostra, o processo consiste em incidir um feixe de elétrons de alta energia na amostra, a interação entre esse feixe de elétrons incidido gera fótons de raios-x que os comprimentos de onda são conhecidos, captados por detectores que os apresenta como espectros de energia versus intensidade relativa dos picos. Uma grande vantagem dessas técnicas aliadas é o uso de pouco material e com volumes bem pequenos em torno de 1  $\mu\text{m}$  (CHINAGLIA e CORREA, 1997).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Caracterização das amostras

A fim de elucidar as principais propriedades físico-químicas dos híbridos obtidos e compará-los com o parâmetro definido como o TiO<sub>2</sub> Degusa P25, foram realizadas caracterizações texturais e estruturais. As fases cristalinas dos materiais foram determinadas por difração de raios X. As propriedades texturais foram caracterizadas por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A análise morfológica das amostras foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 4.1.1 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X para a determinação da fase cristalina das amostras foi realizada pelo difratômetro *Bruker D8 Discover*, usando radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para K $\alpha$ Cu que operou em 40 kV e 40 mA. Essa análise foi realizada somente em uma das amostras precursoras dos catalisadores, o precursor G. O diâmetro da partícula foi calculado pela Equação de Scherrer (1918) de acordo com a Equação 6.

$$D_{hkl} = (K\lambda)/(\beta\cos\theta) \quad (6)$$

A equação de Scherrer (1918) relaciona o tamanho aparente do cristalito  $D_{hkl}$  na direção  $hkl$ , com a largura a meia altura do maior pico observado  $\beta$ , sendo  $\theta$  o ângulo onde ocorre o pico e  $\lambda$  é o comprimento de onda usado no experimento.

#### 4.1.2 Área Superficial

As características texturais das amostras foram obtidas via aparelho automático de adsorção física Micromeritics ASAP-2020, foram realizadas curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio a uma temperatura de -196 °C. Nas análises texturais foram utilizadas uma massa de 400 a 600 mg de amostra, tratada sob vácuo e aquecimento para remover quaisquer substâncias adsorvidas na superfície.

### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas de amostras sólidas suspensas previamente em etanol por meio do equipamento JEOL JEM-2100, equipado com EDS.

## 4.2 Síntese dos catalisadores

### 4.2.1 Síntese dos suportes catalíticos

Os suportes catalíticos foram produzidos com base no Método de Carbonização Hidrotermal (MÜLLER; VOGEL, 2012; VERSA; SIMÕES; BARROS, 2017). No processo utilizou-se da carbonização de matéria orgânica em presença N-butóxido de titânio IV. As fontes de carbono utilizadas foram o bagaço de cana e glicerina bruta. Duas amostras precursoras foram sintetizadas, como mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Dados de síntese das amostras precursoras.

Precursor	Primeira mistura		Segunda mistura			Condições de reação	
	Etanol mL	N-butóxido de titânio IV (mL)	Glicerina mL	Etanol mL	Bagaço de cana (g)	Água mL	Tempo de reação (h)
G	40	20	5	0	0	75	6
GB	30	20	5	10	1,0	75	2

Fonte: o autor.

Na primeira amostra precursora, denominada G, foi preparada uma mistura, utilizando 20 mL de N-butóxido de titânio IV, usado como precursor de TiO<sub>2</sub> e 40 mL de etanol, os quais foram misturados e colocados no reator. Em seguida, acrescentou-se 5 mL de glicerina à mistura. Essa mistura então foi homogeneizada, e completou-se o volume de 60% do reator, com água deionizada, 75 mL. Essa mistura então passou pelo tratamento de Carbonização Hidrotermal a 240 °C com taxa de aquecimento de 2 °C por minuto por 6 horas. Após esse tempo, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e os compósitos então obtidos foram lavados com água destilada e secos em estufa a 100 °C por 24h.

Na segunda amostra precursora, chamada GB, foi preparada uma primeira mistura com 20 mL de N-butóxido de titânio IV, usado como precursor de TiO<sub>2</sub>, e 30 mL de etanol. Essa mistura foi colocada no reator e em seguida preparou-se a segunda mistura, utilizando-se

5 mL de glicerina, 10 mL de etanol e 1,0 g de bagaço de cana. Essa segunda mistura foi acrescentada ao reator, em seguida completou-se o volume de 60% do reator com água deionizada. A mistura então passou pelo tratamento de Carbonização Hidrotermal a 240 °C com taxa de aquecimento de 2 °C por minuto por 2 horas. Após o tratamento hidrotermal, a mistura reacional foi resfriada a temperatura ambiente e os compósitos então obtidos foram lavados com água destilada e secos em estufa a 100 °C por 24h.

A partir dessas duas amostras precursoras foram sintetizados seis suportes catalíticos, três utilizando a amostra precursora G e mais três utilizando a GB. Na Tabela 2 pode-se observar as informações sobre a síntese desses catalisadores.

**Tabela 2.** Dados das condições de síntese dos suportes catalíticos.

Precursor	Calcinação (°C)	Precursor	Carbonização (°C)	Suporte Catalítico
G	450	G450	400	G400
		G450	600	G600
GB	450	GB450	400	GB400
		GB450	600	GB600

Fonte: o autor.

Os dois precursores, G e GB, foram calcinados a 450 °C por 2 h, numa taxa de 4 °C min<sup>-1</sup>. Foram então produzidas duas amostras calcinadas, uma proveniente do precursor G chamada G450 e outra do precursor GB nomeada GB450.

A partir dos precursores calcinados, foram criadas mais quatro amostras, duas de cada precursor. As amostras G400 e GB400 originárias dos precursores G e GB, respectivamente, as quais foram carbonizadas a 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, com fluxo de gás N<sub>2</sub> a 100 mL min<sup>-1</sup> por 4 horas. As amostras G600 e GB600 também provenientes dos precursores G e GB, respectivamente, foram carbonizadas a 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, com fluxo de gás N<sub>2</sub> a 100 mL min<sup>-1</sup> por 4 horas.

#### 4.2.2 Síntese dos catalisadores monometálicos

Os catalisadores monometálicos foram sintetizados por impregnação de 1% de prata e posterior evaporação de solvente nos suportes catalíticos. Essa impregnação de prata e evaporação também foi realizada no TiO<sub>2</sub> Degussa P25 que foi utilizado como padrão de

comparação, quanto a atividade catalítica. As impregnações foram realizadas somente nas amostras carbonizadas.

A impregnação consistiu em colocar num béquer de 50 mL, 5 mL de água destilada com 0,300 g do suporte catalítico (G400, G600, GB400 e GB600), nos quais a mistura foi homogeneizada e reservada. Em outro béquer dissolveu-se o equivalente a 1% de prata proveniente de  $\text{AgNO}_3$  com mais 5 mL de água destilada que também foi homogeneizada e reservada. Posteriormente as misturas distintas foram colocadas em contato e postas em banho-maria por cerca de 2 h a 70 °C para promover a evaporação da água. As amostras foram novamente calcinadas a 200 °C por 2 horas para eliminação do precursor nitrato e acondicionadas em frasco de plástico.

Esse processo foi realizado no  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 e nos suportes catalíticos carbonizados, e então obteve-se os catalisadores  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Ag/G400}$ ,  $\text{Ag/G600}$ ,  $\text{Ag/GB400}$  e  $\text{Ag/GB600}$ , que foram utilizados nos testes fotocatalíticos.

### **4.3 Teste catalítico**

O  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ , os suportes catalíticos (G400, G600, GB400 e GB600) e os catalisadores monometálicos ( $\text{Ag/G400}$ ,  $\text{Ag/G600}$ ,  $\text{Ag/GB400}$  e  $\text{Ag/GB600}$ ) foram avaliados quanto a sua capacidade de reduzir espécies nitrato em água.

Os testes foram realizados no reator fotocatalítico ilustrado na Figura 2. Cerca de 96 mg dos catalisadores monometálicos foram pesadas e submetidas a um pré-tratamento de redução do metal antes da fotocatalise, que consistiu na introdução dos mesmos no interior do reator, aquecimento a 200 °C numa taxa de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de  $\text{H}_2$  de 100 mL  $\text{min}^{-1}$  por 30 min, de acordo com a TPR para tipo de material (ASTROMONTE, 2013 e SOUZA; OLIVEIRA e BARBOSA, 2018). Posteriormente o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. A amostra de  $\text{TiO}_2$  e os suportes catalíticos (G400, G600, GB400 e GB600) não passaram pelo pré-tratamento.

**Figura 2.** Imagem reator utilizado para a fotocatalise.



Fonte: o autor.

Adicionou-se 150 mL de solução de  $\text{NaNO}_3$  na concentração  $100 \text{ mg L}^{-1}$  no balão volumétrico adjacente ao reator, em seguida, no mesmo balão, foi adicionado 0,15 mL de ácido fórmico e um fluxo de nitrogênio de  $150 \text{ mL min}^{-1}$  para homogeneizar a solução. Então, retirou-se uma alíquota da amostra e mediu-se o pH da solução. A mistura foi degaseificada com gás nitrogênio ainda por 5 minutos para a retirada do oxigênio.

Após a degaseificação, mudou-se a entrada do gás nitrogênio para o reator, abriu-se a saída do balão volumétrico para que a solução se misturasse ao catalisador por 30 min e, então, foi retirada a primeira alíquota (2 mL), e fechou-se a saída do balão volumétrico para evitar o escape excessivo de gás.

Após a retirada da primeira alíquota a lâmpada UV-C foi ligada (Osram HNS 16W G5, 200 – 280 nm) e a partir de então foram retiradas alíquotas (2 mL) nos tempos de 5, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. Cada alíquota retirada foi filtrada em membranas com porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$  para a retirada do catalisador e acondicionadas em *vials* até a análise das concentrações de nitrato, nitrito e amônia.

O fluxo ascendente de gás nitrogênio garantiu a agitação e homogeneidade da mistura composta pela solução de nitrato de sódio, ácido fórmico e catalisador. O fluxo de N<sub>2</sub> foi de 150 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura mantida a 20 °C por um banho termostatizado.

Após o final de cada experimento, a solução reagente contendo o catalisador foi medido o pH final, e então foi filtrada e o catalisador retido foi seco em estufa a 80 °C por 12 h para futuras análises de caracterizações.

#### 4.3.1 Determinação da conversão de íons nitrato, atividade fotocatalítica e seletividade aos produtos da reação

Durante os ensaios foram retiradas alíquotas de 2 mL da solução contida no reator nos tempos 0, 30, 35, 60, 90, 150, 210, 270, 330 e 390 minutos para determinação da concentração de íons nitrato, nitrito e amônio que permitiram calcular a atividade do catalisador (A), conversão de nitrato (CNO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e as seletividades a NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (SNO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (SNH<sub>4</sub><sup>+</sup>), conforme as Equações de 01 a 05. Para os cálculos se considerou que outras espécies NO<sub>x</sub> não foram formadas, durante os ensaios fotocatalíticos.

$$C_{\text{NO}_3^-} (\%) = \frac{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_0} \times 100 \quad (1)$$

$$A (\mu\text{molNO}_3^- \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}) = \frac{(\text{número de mol de NO}_3^-) \times 10^{-6}}{(\text{tempo observado}) \times (\text{massa de catalisador})} \quad (2)$$

$$S_{\text{NO}_2^-} (\%) = \frac{[\text{NO}_2^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{\text{NH}_4^+} (\%) = \frac{[\text{NH}_4^+]_t}{[\text{NO}_3^-]_0 - [\text{NO}_3^-]_t} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{\text{N}_2} (\%) = 100 - S_{\text{NO}_2^-} (\%) - S_{\text{NH}_4^+} (\%) \quad (5)$$

Onde [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> é a concentração inicial de nitrato e [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>t</sub>, [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>t</sub> e [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>t</sub> são as concentrações de nitrato, nitrito e amônio em um tempo t.

Após a adição da solução de nitrato ao reator, esta permaneceu por 30 min em contato com o catalisador sob fluxo de nitrogênio para avaliar se o efeito da adsorção do nitrato foi significativo para o catalisador empregado no teste. Já a alíquota de tempo de 30 min foi coletada imediatamente antes da lâmpada ser ligada no reator dando início à reação

fotocatalítica. A diferença de concentração de nitrato entre estas duas alíquotas permitiu inferir o quanto de analito foi adsorvido por cada catalisador ou suporte.

#### **4.3.2 Determinação da concentração de íons nitrato, nitrito e amônio**

A determinação da concentração de íons nitrato e nitrito foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), pelo equipamento Young Lin YL9100HPLC, coluna cromatográfica C18 250 x 4,6 x 0,005 mm, detector UV-VIS com comprimento de onda em 210 nm, conforme metodologia descrita por (EPRON et al., 2001). A concentração de íons amônio foi determinada por espectroscopia de absorção molecular UV-VIS com o equipamento Femto 800 XI, pelo método do indofenol. Primeiramente preparou-se uma solução de fenol 5% e nitroprussiano de sódio 0,025% em água ultrapurificada intitulada de Solução A, posteriormente preparou-se outra solução com solução de hipoclorito de sódio 0,21% com hidróxido de sódio 2,5% em água ultrapurificada, intitulada Solução B. As alíquotas de cada teste catalítico foram analisadas por vez, logo transferiu-se 1,0 mL da alíquota (amostras retiradas nos tempos 0, 30, 35, 60, 90, 150, 210, 270, 330 e 390) adicionou-se 7,4 mL de água destilada, adicionou-se 0,8 mL da Solução A mais 0,8 mL da Solução B, homogeneizou-se e aguardou-se 60 minutos para a leitura de absorbância no espectrofotômetro. Os valores obtidos foram utilizados para o cálculo de Seletividade a amônio  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{SNH}_4^+$ ) (RICE et al., 2012).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

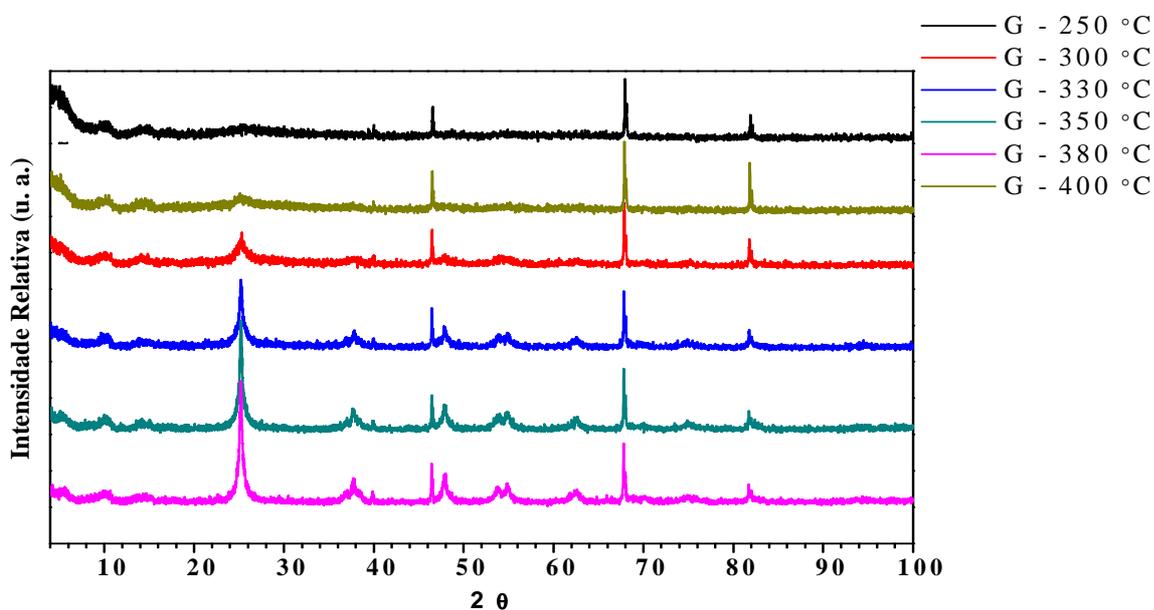
### 5.1 Caracterização das amostras

Os suportes catalíticos foram caracterizados quanto a sua fase cristalina por difração de raios X, propriedades texturais por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, as características superficiais pela microscopia eletrônica de varredura e composição química por EDS.

#### 5.1.1 Difração de raio-x (DRX)

O Precursor G foi escolhido para a definição da temperatura ideal de transformação para a fase anatase. Então, ele foi aquecido até 400 °C sob atmosfera de nitrogênio no difratômetro munido com câmera de aquecimento. No intervalo de 250 a 400 °C foram feitas análises de difração de raios X para avaliar a mudança da fase cristalina do dióxido de titânio (Figura 3).

**Figura 3.** Difratogramas de Raios X do precursor G nas temperaturas de 250 °C, 300 °C, 330 °C, 350 °C, 380 °C e 400 °C.



Fonte: o autor.

A análise de raio-x foi importante para determinar as temperaturas de carbonização para preparar os suportes catalíticos. Uma vez que a fase cristalina do dióxido de titânio ativa na fotocatalise é predominantemente o anatase.

De acordo com a literatura os picos de difração que caracterizam a fase anatase localizam-se em  $2\theta$  de 25,3°; 37,8°; 47,9°; 54,8°; 62,6° e 68,7° (BERNARDO; CARVALHO; PESSAN, 2009). Enquanto que os picos de difração que caracterizam a fase rutilo são em  $2\theta$  de 27,4°; 36,2°; 41,3°; 44,1°; 54,4°; 56,7°; 62, 8°; 64,1° e 69,0° (SANSIVIERO; FARIA, 2014). O pico mais intenso da fase cristalina anatase é em  $2\theta$  de 25,3° e da fase rutilo em  $2\theta$  de 27,4°.

Analisando os difratogramas da Figura 3, observa-se que nas temperaturas de 250 a 330 °C, o pico de difração de maior intensidade é de  $2\theta$  em 68,7° que corresponde a fase anatase, com uma distância entre planos igual a 0,13 nm. A partir da temperatura de 350 °C, o pico de maior intensidade é em  $2\theta$  de 25,3°, com distância de 0,35 nm.

Portanto a medida que aumenta a temperatura há uma mudança de fase de rutilo para anatase conforme observado na Tabela 3. Sendo assim a temperatura para se preparar os suportes catalíticos tem que ser superior a 400 °C para se obter uma proporção superior da fase anatase que é ativa na reação fotocatalítica. O diâmetro da partícula calculado pela equação de Scherrer variou de 1,65 para 0,26 nm em função da temperatura.

**Tabela 3.** Porcentagem das fases anatase e rutilo em relação a temperatura.

Temperatura da análise (°C)	Anatase (%)	Rutilo (%)	Diâmetro médio (nm)
250	34,2	65,8	1,65
300	39,3	60,7	1,63
330	35,2	64,8	1,59
350	51,0	49,0	0,22
380	60,6	39,4	0,27
400	63,9	36,1	0,26

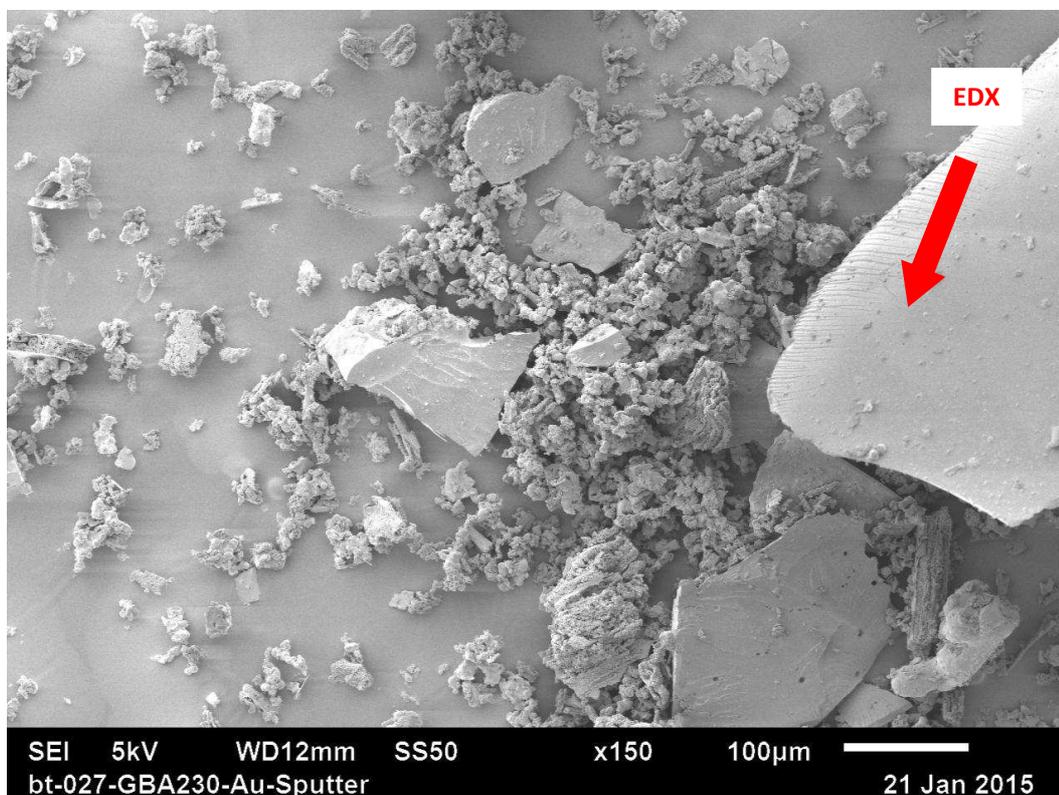
Fonte: o autor.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O precursor GB foi analisado quanto à sua estrutura superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 4). Observa-se a presença de dois tipos de estruturas com tamanhos diferentes. O EDX das partículas grandes mostra que elas são compostas principalmente de carbono e oxigênio (82,09 e 16,69 %, respectivamente). Sugere-se que elas

sejam partículas predominantes do precursor, enquanto que as partículas menores sejam de dióxido de titânio.

**Figura 4.** Micrografia de Microscopia eletrônica de varredura do precursor GB.



Fonte: o autor.

### 5.1.3 Área Superficial Específica

A área superficial específica determinada pelo método BET dos suportes catalíticos são apresentados na Tabela 4. Há uma tendência a aumentar a área superficial específica à medida que a temperatura de carbonização aumenta.

Com exceção do suporte catalítico G400 as demais apresentam área superficial específica na casa das centenas de  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Embora não seja uma área superficial específica muito elevada quando comparada a outros suportes catalíticos (carvão ativado e zeólitas) (FUNGARO et al., 2012), ainda assim apresenta-se de forma promissora para aplicação como catalisadores. Observa-se que quanto maior a temperatura de carbonização maior a área superficial específica, provavelmente devido a gaseificação de matéria orgânica com criação de canais na matriz do material precursor.

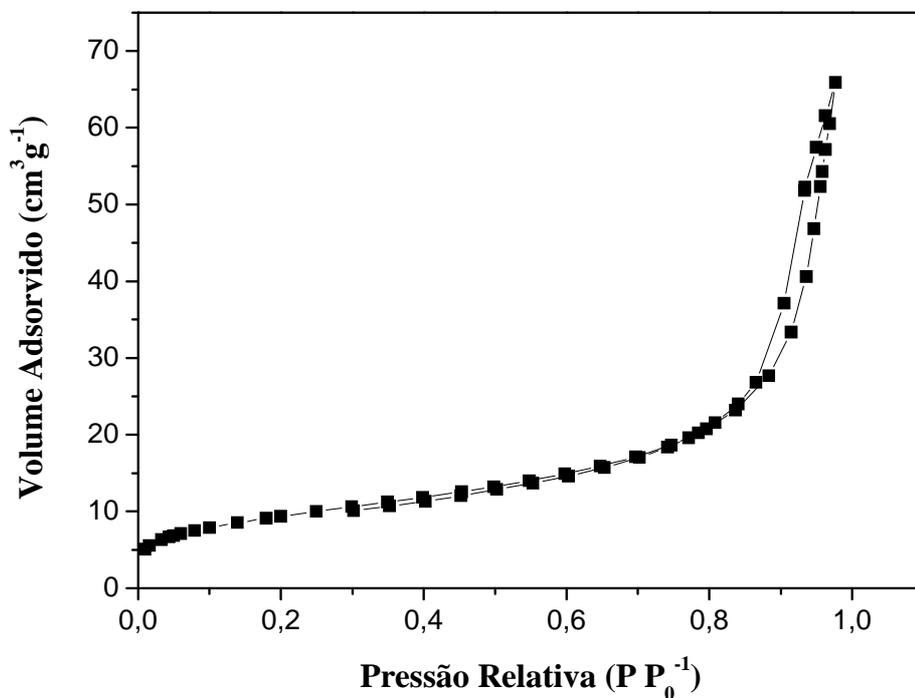
**Tabela 4.** Área Superficial Específica dos suportes catalíticos.

Amostras	Área Superficial BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
G400	33
G600	131
GB400	164
GB450	135
GB600	178

Fonte: o autor.

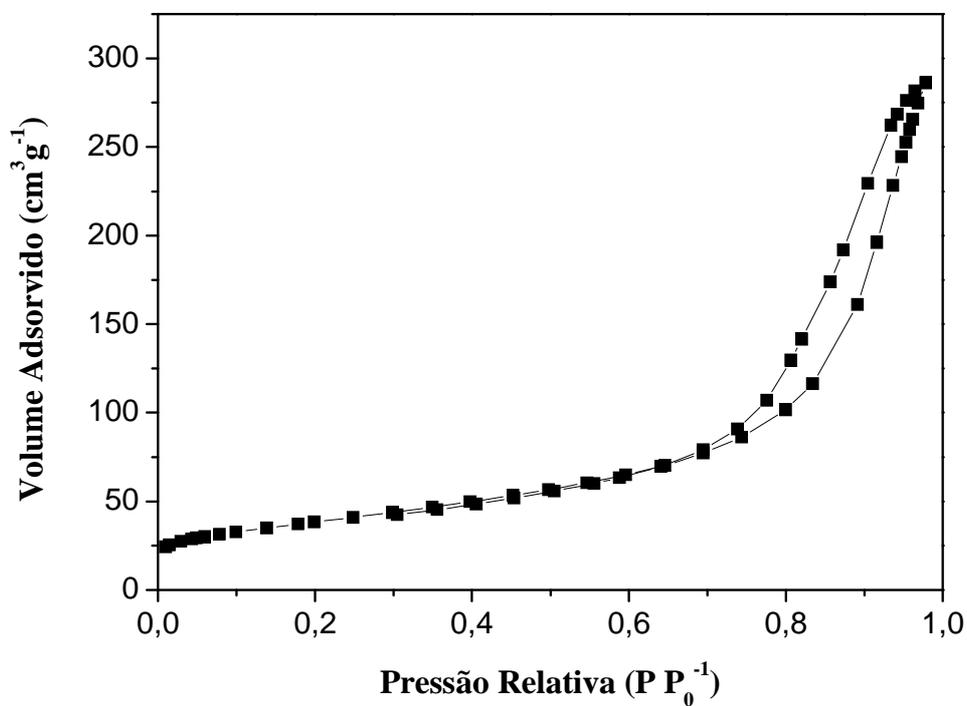
Os suportes catalíticos apresentam isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do tipo IV que são características de materiais mesoporosos, Figuras de 5 a 9. Os suportes catalíticos GB400, GB450, GB600 e G600 apresentam isotermas de adsorção com histereses classificadas como H1, indicando que são materiais com pouca e uniforme distribuição média de poros, Figuras 6, 7, 8 e 9. O suporte catalítico G400 (Figura 5) apresenta uma isoterma de adsorção com histerese do tipo H3, que é característico de materiais com uma estrutura mesoporosa bem definidas (AMGARTEN, 2006).

**Figura 5.** Isotherma de adsorção e dessorção, amostra G400.



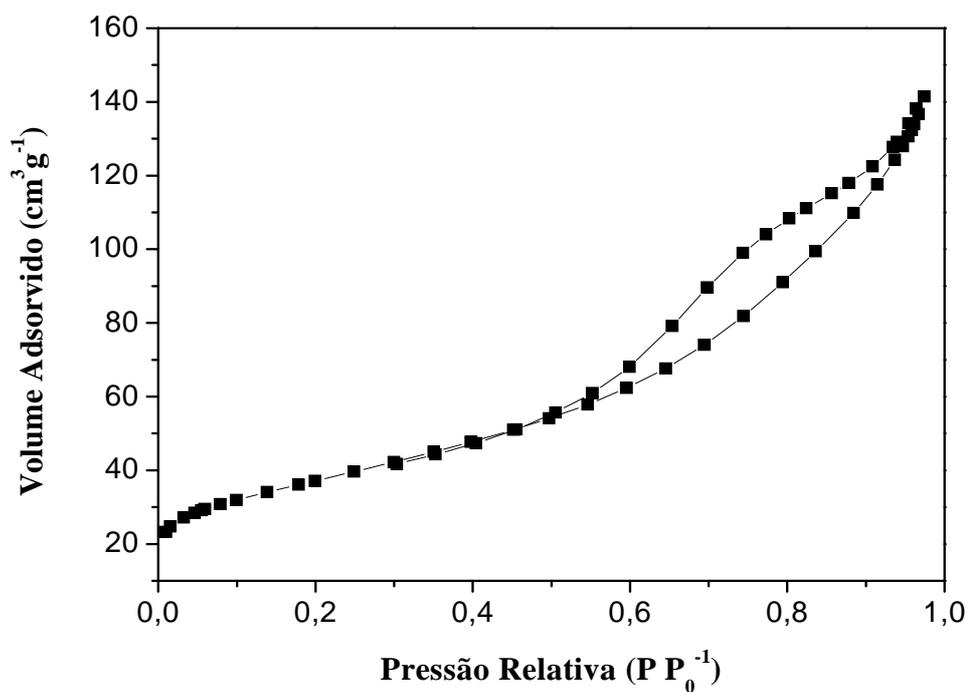
Fonte: o autor.

**Figura 6.** Isoterma de adsorção e dessorção, amostra G600.



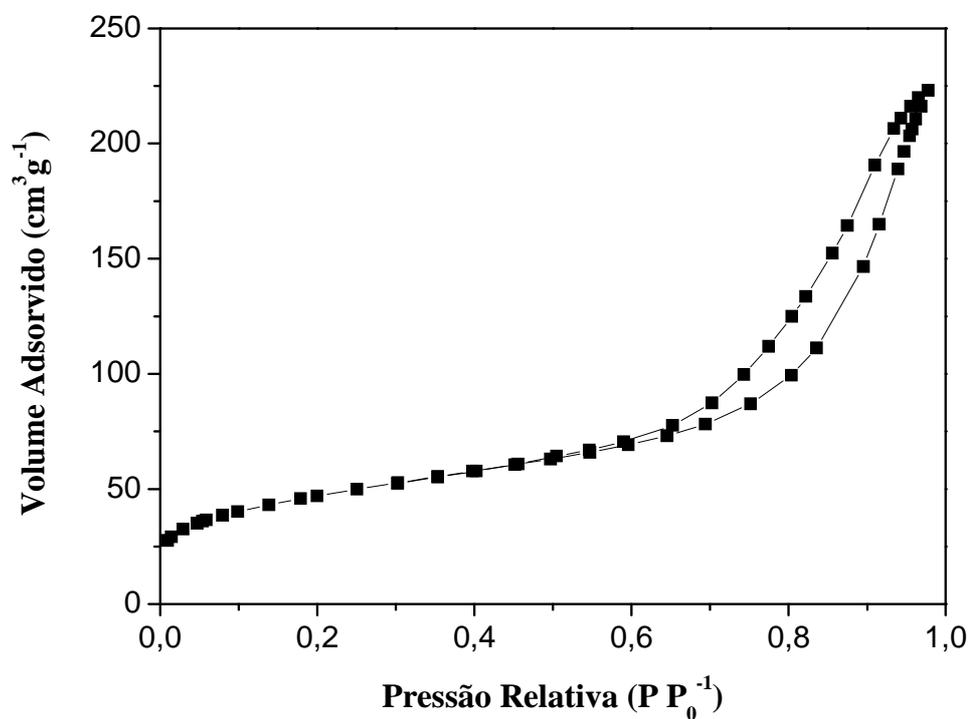
Fonte: o autor.

**Figura 7.** Isoterma de adsorção e dessorção, amostra GB400.



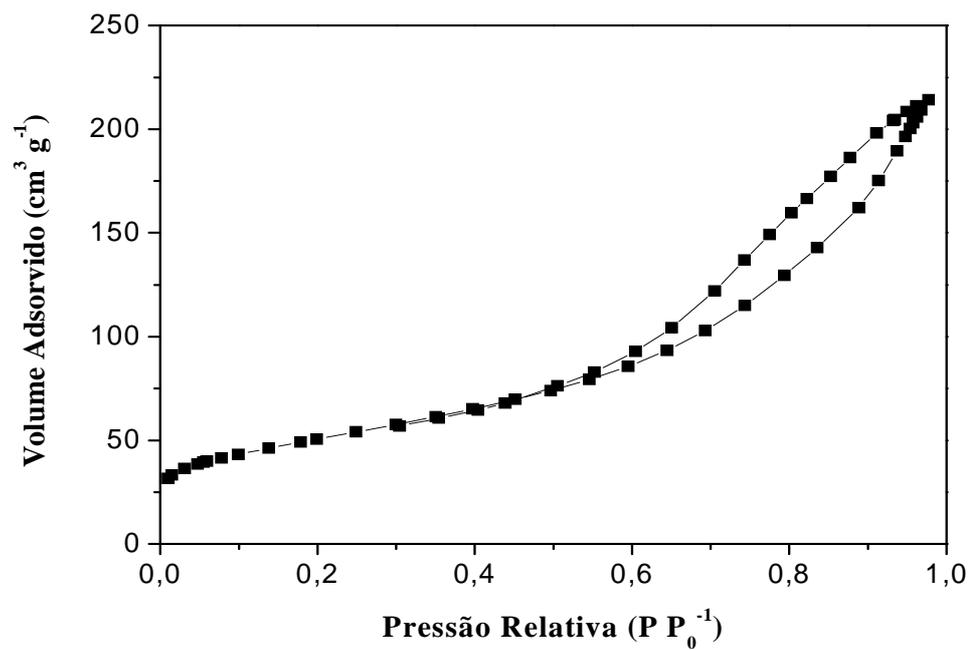
Fonte: o autor.

**Figura 8.** Isoterma de adsorção e dessorção, amostra GB450.



Fonte: o autor.

**Figura 9.** Isoterma de adsorção e dessorção, amostra GB600.



Fonte: o autor.

## 5.2 Testes Fotocatalíticos

### 5.2.1 Testes catalítico dos suportes catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos para redução de espécies nitrato obtidos dos suportes catalíticos sem impregnação de prata estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Conversão a espécie nitrato, seletividade a espécie nitrito, amônio e nitrogênio e atividade da reação fotocatalítica de redução da espécie nitrato após 360 min, com suportes catalíticos.

Suporte Catalítico	Conversão de nitrato (%)	Seletividade a nitrito (%)	Seletividade a amônio (%)	Seletividade a nitrogênio (%)	Atividade ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )
TiO <sub>2</sub>	99,9	5,9	24,2	69,8	5,45
G400	21,7	15,5	2,2	82,3	0,17
G600	33,2	9,3	1,5	89,1	0,28
GB400	8,2	48,5	11,0	40,5	0,02
GB600	31,0	8,1	1,9	90,0	0,30

Fonte: o autor.

Os resultados mostram que o suporte catalítico com maior atividade foi o TiO<sub>2</sub> com 5,45  $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ , seguida das amostras GB600 com 0,30  $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ , G600 com 0,28  $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ , G400 com 0,17  $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$  e por último a GB400 com 0,02  $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ . Observa-se, portanto, que as amostras carbonizadas a 600 °C independentemente do substrato utilizado, obtiveram a maior atividade catalítica. Sendo que a GB600 tendo alcançado atividade maior que a G600.

A amostra padrão TiO<sub>2</sub> teve um ótimo resultado na conversão de espécies nitrato chegando a 99,9 %, já as amostras G600 com 33,2 % e a GB600 com 31,0 % foram as que obtiveram melhor resultados para conversão de espécies nitrato do que as demais.

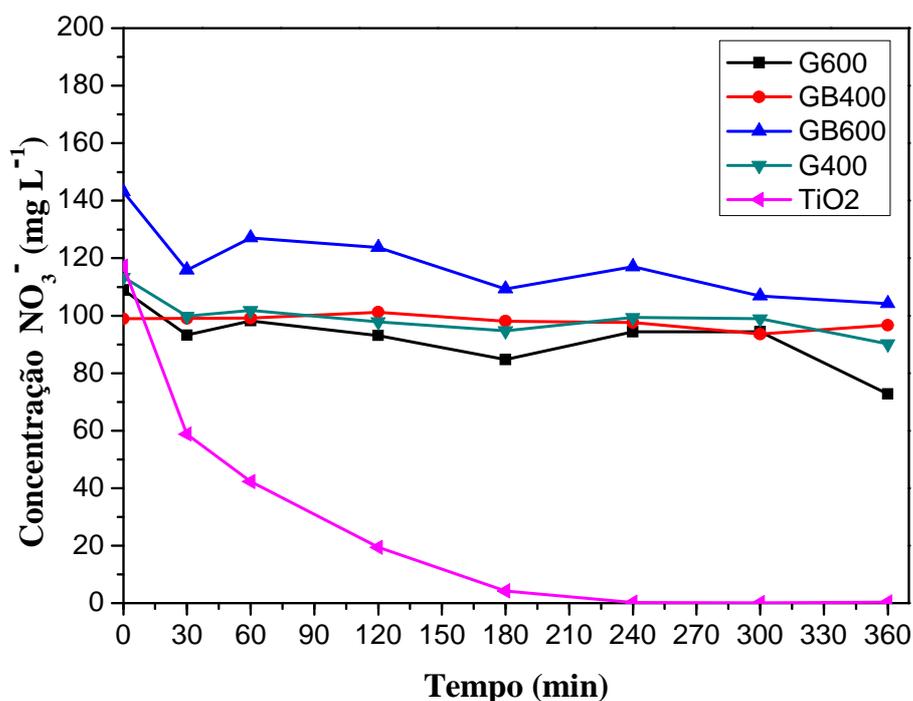
Vale ressaltar que apesar da alta conversão de espécies nitrato no TiO<sub>2</sub>, grande parte do produto é amônio, cerca de 24,2 % (seletividade a espécie amônio), enquanto nos suportes G600 e GB600 essa seletividade a espécie amônio é de somente 1,5 % e 1,9 %, respectivamente.

Para a seletividade a espécie nitrogênio novamente o GB600 com 90,0 % e o G600 com 89,1 % foram os que obtiveram os melhores resultados seguidos do G400 com 82,3 % e por último o G400 com 40,5 %.

Na Figura 10, vê-se que ao longo de todo o tempo de reação houve uma lenta diminuição da concentração da espécie nitrato em todos os suportes catalíticos, com exceção da amostra TiO<sub>2</sub> que teve uma redução relativamente rápida na concentração das espécies

nitrito mais pronunciada quando comparada aos demais suportes catalíticos. Os outros suportes catalíticos mantiveram praticamente a mesma performance.

**Figura 10.** Variação da concentração das espécies nitrato ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos suportes catalíticos.



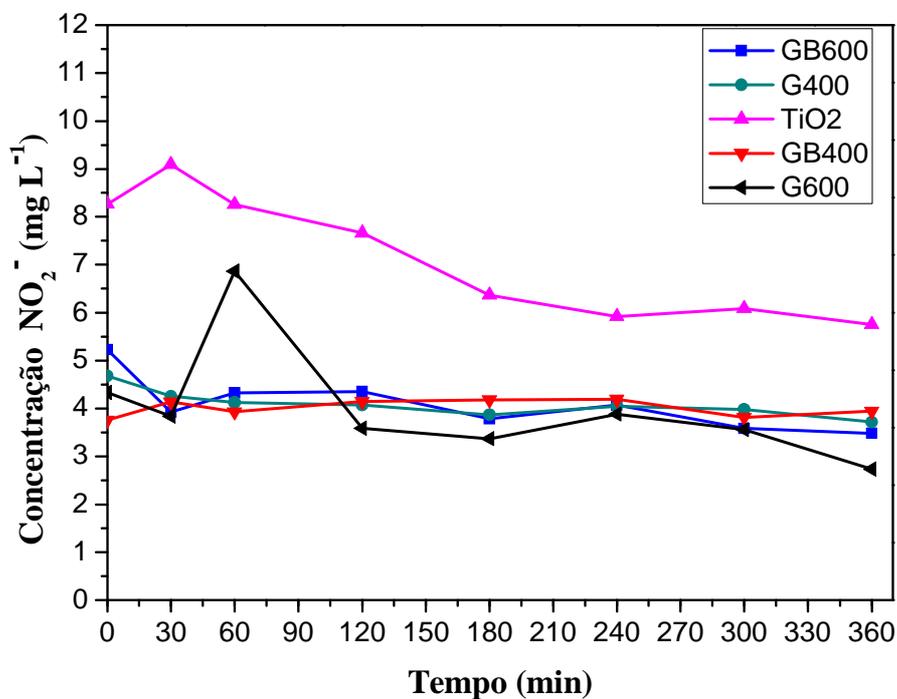
Fonte: o autor.

Nenhum dos catalisadores avaliados, a não ser o TiO<sub>2</sub> conseguiu reduzir a concentração de nitrato abaixo dos 50 mg L<sup>-1</sup>, recomendado pela OMS.

A conversão de nitrato no suporte catalítico G600 é cerca de 33,2 %, valor inferior ao obtido por Kobwittaya e Sirivithayaoakorn (2014) (45,8 %) utilizando filmes de aço inoxidável revestidos com TiO<sub>2</sub>. ANDERSON (2011) alcança valores de redução de nitrato de cerca de 40% utilizando Au/TiO<sub>2</sub> P25. Enquanto SÁ et al. (2009), usando TiO<sub>2</sub> P25, conseguiu uma conversão de Nitrato de 100% em 300 minutos de reação.

Na Figura 11 é possível observar que a concentração das espécies nitrito não sofreu grande alteração ao longo do teste catalítico. Observa-se que as concentrações permanecem constantes desde o início da reação. Uma exceção é a amostra TiO<sub>2</sub> que produz uma quantidade duas vezes maior de espécies nitrito (quando comparado aos demais suportes catalíticos) no início da reação e essa vai diminuindo ao longo da mesma. A baixa formação de íons nitrito está relacionado com a baixa conversão das amostras.

**Figura 11.** Variação da concentração das espécies nitrito ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos suportes catalíticos.

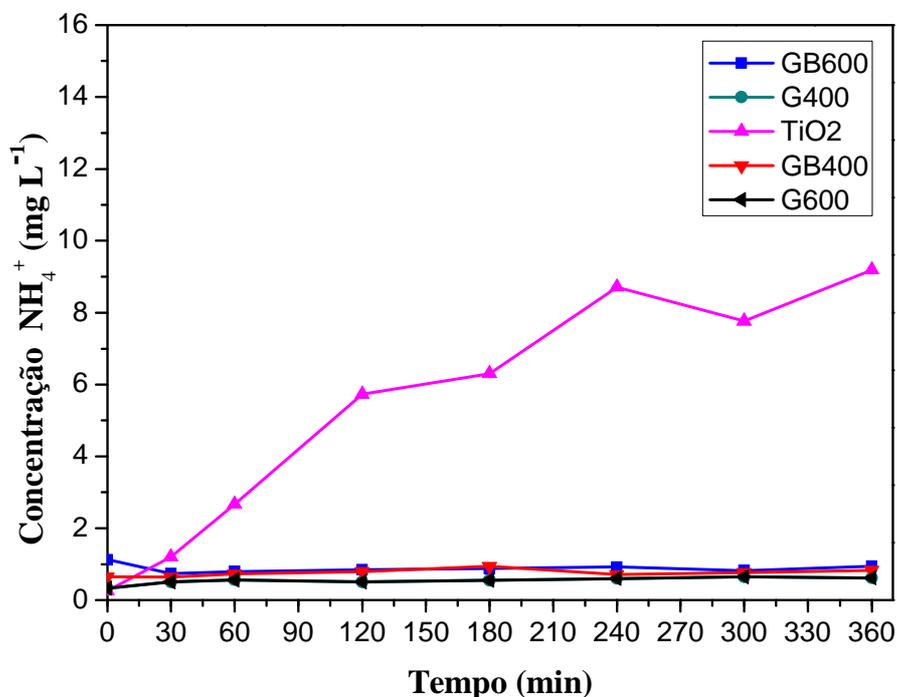


Fonte: o autor

Observa-se na Figura 12 que as amostras testadas apresentam uma baixa concentração de íons amônio com exceção da amostra TiO<sub>2</sub>. Fato esse associado a baixa conversão das amostras sintetizadas.

Segundo SÁ et al. (2009), o aumento da seletividade a amônio ocorre em detrimento da seletividade a N<sub>2</sub>, Tabela 5. A seletividade a amônio do TiO<sub>2</sub> e do GB400, que tem os valores maiores que os outros suportes catalíticos, 24,2 % e 11,0 %, respectivamente, impactam diretamente na seletividade a nitrogênio que apresenta valores menores que os outros suportes 69,8 % para TiO<sub>2</sub> e 40,5 % para GB400.

**Figura 12.** Variação da concentração das espécies amônio ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos suportes catalíticos.



Fonte: o autor.

Na Tabela 6 tem-se a quantidade adsorvida de íons nitrato nos primeiros 30 minutos de contato deste com os suportes catalíticos. Observa-se que há uma diminuição na concentração dos íons nitrato na presença dos suportes catalíticos G400, GB400, G600 e TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 6.** Resultados da quantidade de espécies nitrato, nitrito e amônio adsorvido nos primeiros 30 minutos antes de iniciar a reação fotocatalítica.

Suporte	Concentração em mg L <sup>-1</sup>						
	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]			[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]		[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	
	Inicial	Após 30 min	Quantidade adsorvida	Inicial	Após 30 min	Inicial	Após 30 min
TiO <sub>2</sub>	130,9	117,2	13,74	8,98	8,27	0,21	0,26
G400	115,3	113,3	2,00	0	4,68	0,13	0,34
G600	108,9	109,0	0,00	0	4,34	0,13	0,34
GB400	105,3	98,9	6,40	0	3,76	0,13	0,65
GB600	150,9	143,1	7,80	0	5,23	0,13	1,13

Fonte: o autor.

Percebe-se um aumento na concentração dos íons nitrito e amônio nos primeiros 30 minutos para os suportes catalíticos G400, G600, GB400 e GB600 devido a reação catalítica que se processa mesmo na ausência da lâmpada. Como a lâmpada está desligada a quantidade de íons nitrato que reagem não é muito elevada.

### 5.2.2 Teste catalítico dos catalisadores monometálicos

A quantidade de íons nitrato nos primeiros 30 minutos de reação em presença dos catalisadores monometálicos estão apresentados na Tabela 7. Percebe-se que a quantidade de íons nitrito e amônio durante a adsorção não sofreu alterações significativas, dado um erro de 5%. Somente os catalisadores Ag/TiO<sub>2</sub> e Ag/G400 apresentaram adsorção de íons nitrato em 10,6 e 23,2 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 7.** Resultados da quantidade de espécies nitrato adsorvida nos primeiros 30 minutos antes de iniciar a reação fotocatalítica.

Catalisador	Concentração em mg L <sup>-1</sup>						
	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]			[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]		[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	
	Inicial	Após 30 min	Quantidade adsorvida	Inicial	Após 30 min	Inicial	Após 30 min
Ag/TiO <sub>2</sub>	105,66	95,08	10,58	6,87	7,58	0,49	0,38
Ag/G400	103,06	79,90	23,16	3,75	4,12	0,23	0,20
Ag/G600	113,85	129,61	-	4,37	4,74	0,35	0,53
Ag/GB400	92,98	95,47	-	3,33	3,05	0,78	0,63
Ag/GB600	82,62	98,91	-	3,73	9,15	0,40	0,43

Fonte: o autor.

A Tabela 8 evidencia que a amostra Ag/TiO<sub>2</sub> obteve uma atividade de 4,42 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> enquanto o catalisador Ag/G600 com 3,74 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> e o Ag/GB600 com 2,34 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, Ag/GB400 com 1,62 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> e Ag/G400 com 0,19 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Observa-se, portanto, que as amostras carbonizadas na temperatura de 600 °C obtiveram maior atividade comparada com as amostras carbonizadas a 400 °C, independente do precursor de origem.

**Tabela 8.** Conversão a espécie nitrato, seletividade a espécie nitrito, amônio e nitrogênio e atividade da reação fotocatalítica de redução da espécie nitrato após 360 min com catalisadores de prata suportada.

Catalisador	Conversão a nitrato (%)	Seletividade a nitrito (%)	Seletividade a amônio (%)	Seletividade a nitrogênio (%)	Atividade ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )
Ag/TiO <sub>2</sub>	99,8	0,4	17,8	81,8	4,42
Ag/G400	37,5	9,8	16,2	74,0	0,19
Ag/G600	62,2	7,3	18,0	74,7	3,74
Ag/GB400	53,6	5,9	22,1	72,0	1,62
Ag/GB600	62,8	12,7	13,2	74,1	2,34

Fonte: o autor.

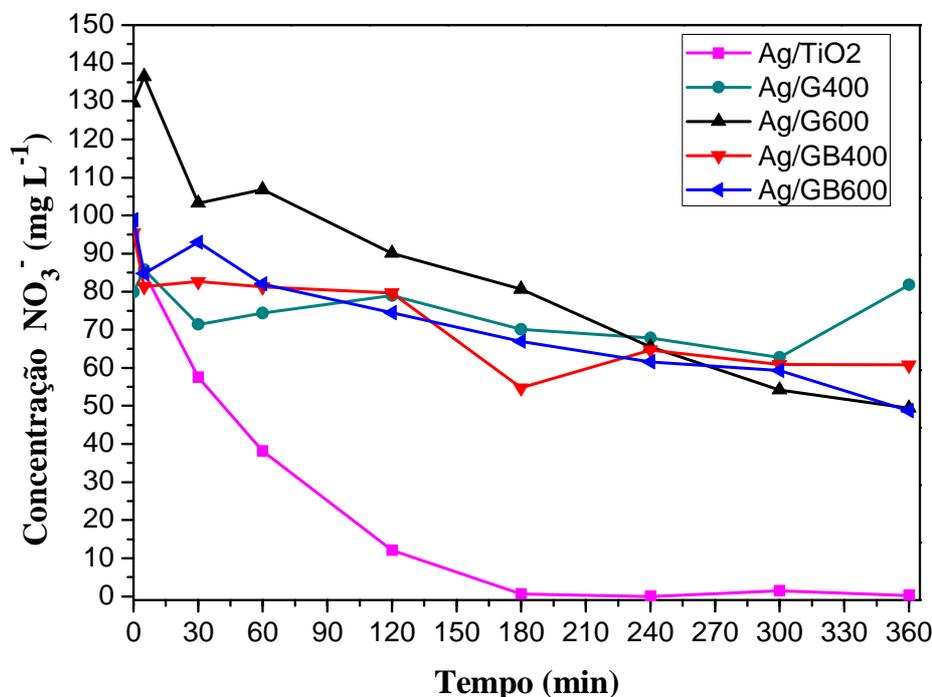
Quanto a conversão dos íons nitrato os catalisadores Ag/GB600 e Ag/G600 apresentaram as maiores porcentagens, 62,8 % e 62,2 %, respectivamente. A menor quantidade foi do catalisador Ag/G400, 37,5 %. Os catalisadores Ag/GB600 e Ag/G400 apresentaram os maiores valores de seletividade a nitrito 12,7 % e 9,8 % respectivamente, o Ag/G600 7,3 % e o Ag/GB400 com 5,9 % enquanto o Ag/TiO<sub>2</sub> apresentou 0,4 %.

Os menores resultados para seletividade a espécies amônio, ficaram com os catalisadores Ag/GB600 13,2 % seguido do Ag/G400 com 16,2 %, o maior resultado foi do Ag/GB400 com 22,1 %.

O catalisador que obteve o maior valor de seletividade a nitrogênio gasoso foi o Ag/TiO<sub>2</sub> com 81,76%. Os demais catalisadores apresentaram valores de cerca de 74 %.

Apresentados na Figura 13 todos os catalisadores de forma geral tiveram um desempenho bastante parecido quanto a diminuição da concentração de íons nitrato. Observa-se que o catalisador Ag/TiO<sub>2</sub> apresentou a maior redução da concentração dos íons nitrato quando comparado com os demais catalisadores.

**Figura 13.** Variação da concentração das espécies nitrato ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos catalisadores monometálicos.



Fonte: o autor.

Os catalisadores Ag/G600 e Ag/GB600 apresentaram resultados de concentração final de nitrato de 49,4 mg L<sup>-1</sup> e 48,7 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, resultados abaixo do que preconiza a recomendação da OMS (50 mg L<sup>-1</sup>).

A amostra Ag/G600 obteve uma conversão de Nitrato de cerca de 62,2 % em 360 minutos de reação, resultado ainda baixo quando comparado ao estudo de KOBWITTAYA e SIRIVITHAYAPAKORN (2014), que obteve 74,4% de conversão de íons nitrato utilizando chapas e aço inoxidável revestidas com Ag-TiO<sub>2</sub>.

ANDERSON (2011) conseguiu uma conversão de íons nitrato de 31 % aos 90 minutos e 34 % aos 180 minutos de reação utilizando um catalisador Au-TiO<sub>2</sub> a 15 °C com ácido oxálico.

HÉRRISAN et al. (2017) utilizando catalisadores de TiO<sub>2</sub> com deposição radiolítica de prata e paládio conseguiram alcançar 100% de conversão de Nitrato em 45 minutos mas obteve cerca de 0,89 mM ou 16 mg L<sup>-1</sup> de amônio ao final da reação.

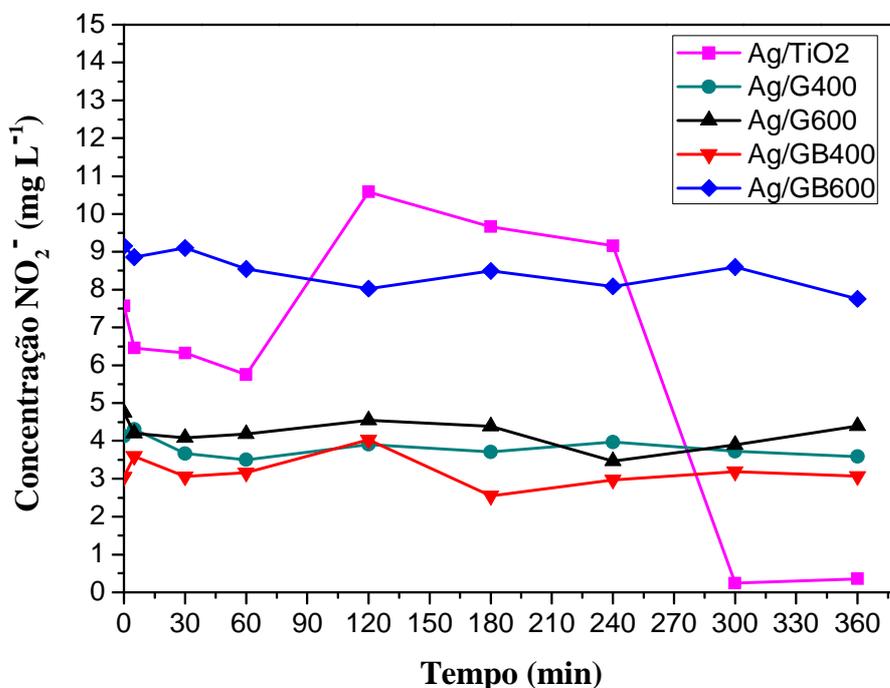
Observa-se também que o catalisador Ag/TiO<sub>2</sub> resultou numa elevação na concentração de íons nitrito e depois uma queda nesta concentração, Figura 14. Fenômeno

associado a conversão destes em íons amônio e gás nitrogênio devido a alta conversão dos íons nitrato. Os demais catalisadores apresentam uma concentração de íons nitrito constante durante todo o tempo de reação. Como a conversão dos íons nitrato não é elevada como do Ag/TiO<sub>2</sub>, a seletividade a nitrito fica elevada durante a reação. O catalisador Ag/GB600 apresenta uma formação elevada de íons nitrito quando comparado com os demais catalisadores.

A formação de íons nitrito durante a fotocatalise é indesejável já que ele é um produto nocivo e tóxico, permitido em concentração de no máximo 3 mg L<sup>-1</sup> pela OMS. Sugerindo assim que esses catalisadores precisem de mais tempo para reduzir todos os íons nitrato e nitrito presentes.

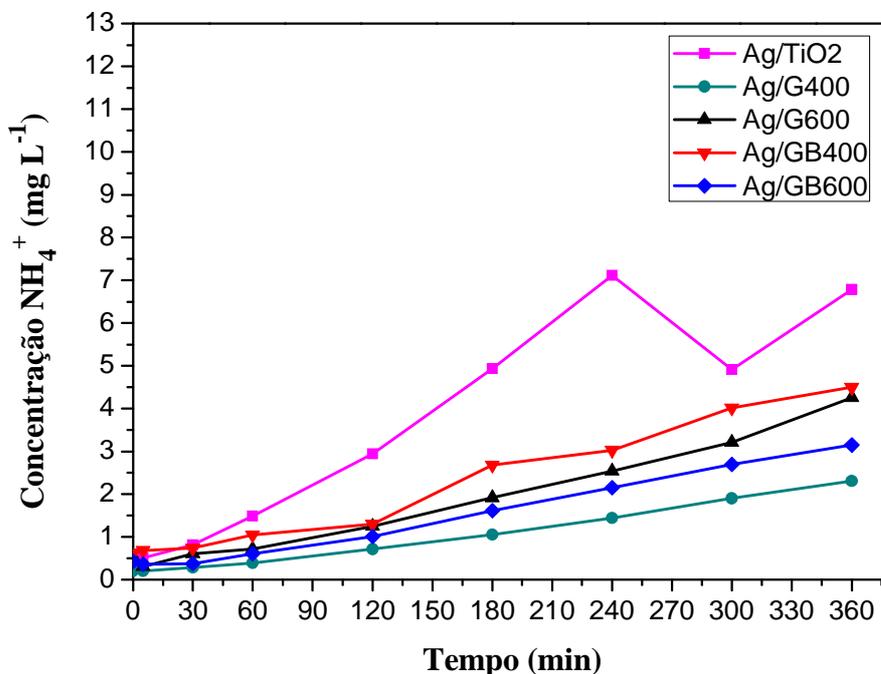
Todos os catalisadores monometálicos apresentaram altas concentrações de íons amônio, Figura 15. O catalisador Ag/TiO<sub>2</sub> levou à maior conversão de íons nitrato, porém o que apresentou maior concentração de íons amônio. Destaca-se o catalisador Ag/GB600 que apresentou uma conversão de 62,8 % de íons nitrato e uma seletividade a amônia de 13,2 %.

**Figura 14.** Variação da concentração das espécies nitrito ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos catalisadores monometálicos.



Fonte: o autor.

**Figura 15.** Variação da concentração das espécies amônio ao longo do tempo da reação fotocatalítica dos catalisadores monometálicos.



Fonte: o autor.

### 5.2.3 Efeito do metal no desempenho catalítico

A sobreposição, adição ou impregnação de metais a superfície de catalisadores atua como dissipador de elétrons, fazendo com que aumente a quantidade de elétrons disponíveis na sua superfície para que ocorra a reação (SÁ et al. 2009).

Em estudos recentes Kobwittaya e Sirivithayapakorn (2014) observaram que o uso de prata na composição de catalisadores de TiO<sub>2</sub> melhorou substancialmente a performance dos mesmos de 45,8% para TiO<sub>2</sub> e 74,4% para Ag-TiO<sub>2</sub>.

Para os catalisadores monometálicos Ag/G400, Ag/G600, Ag/GB400 e Ag/GB600 a presença da prata melhora o desempenho catalítico (conversão de íons nitrato e atividade) quando comparado com os resultados dos suportes catalíticos G400, G600, GB400 e GB600, Tabela 9. Embora o metal aumente a conversão de íons nitrato e a atividade catalítica há um aumento na seletividade a íons amônio. O catalisador Ag/GB400, em detrimento dos demais preparados com os precursores G e GB, apresenta um aumento na seletividade a nitrogênio em função de uma grande redução da seletividade a nitrito devido a presença do metal.

O suporte catalítico TiO<sub>2</sub> melhora sua performance catalítica com a presença do metal. Há um aumento da seletividade a nitrogênio e uma diminuição da seletividade a nitrito e amônio. Embora a atividade sofra uma redução de 5,45 para 4,42  $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ .

**Tabela 9.** Conversão a espécie nitrato, seletividade a espécie nitrito, amônio e nitrogênio e atividade da reação fotocatalítica dos catalisadores sintetizados na redução da espécie nitrato em 360 min de reação.

Amostra	Conversão de nitrato (%)	Seletividade a nitrito (%)	Seletividade a amônio (%)	Seletividade a nitrogênio (%)	Atividade ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )
TiO <sub>2</sub>	99,9	5,9	24,2	69,8	5,45
Ag/TiO <sub>2</sub>	99,8	0,4	17,8	81,8	4,42
G400	21,7	15,5	2,2	82,3	0,17
Ag/G400	37,5	9,8	16,2	74,0	0,19
G600	33,2	9,3	1,5	89,1	0,28
Ag/G600	62,2	7,3	18,0	74,7	3,74
GB400	8,2	48,5	11,0	40,5	0,02
Ag/GB400	53,6	5,9	22,1	72,0	1,62
GB600	31,0	8,1	1,9	90,0	0,30
Ag/GB600	62,8	12,7	13,2	74,1	2,34

Fonte: o autor.

Tanto os suportes catalíticos como os catalisadores monometálicos terminaram a reação com valores acima do recomendado pela OMS e CONAMA para concentração de íons nitrito em águas potáveis, 3 mg L<sup>-1</sup> e 1 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, porém estudo futuros podem alcançar a diminuição dessa concentração em maiores tempos de reação.

O suporte catalítico GB600 apresentou a maior quantidade de íons amônio no final do teste catalítico 0,94 mg L<sup>-1</sup>. Valor que apesar de baixo está fora do recomendado pela OMS, que é 0,2 mg L<sup>-1</sup> para águas subterrâneas. Observa-se que a impregnação de prata apesar de obter uma maior conversão de nitrato, há concomitantemente uma maior produção de amônio, chegando a 4,5 mg L<sup>-1</sup> (Ag/GB400). As amostras de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub> apresentaram os maiores teores de íons amônio 9 e 7 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 6 CONCLUSÃO

Os suportes catalíticos GB400 e GB600 apresentaram as maiores áreas superficiais de 168 e 174 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente, apresentam-se, portanto, de forma promissora para sua aplicação em catalisadores dirigidos para redução de nitrato em água.

Os suportes catalíticos apresentam isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do tipo IV que são características de materiais mesoporosos.

De acordo com os resultados foi possível observar que houve uma tímida atividade fotocatalítica nos suportes catalíticos, a maior foi do GB600 com 0,30 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Mas quando impregnados com prata passam a ter atividades que chegam a 85% da atividade da amostra padrão, com destaque para o Ag/G600 e Ag/GB600 com 3,74 e 2,34 μmol min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

Embora o metal aumente a conversão de íons nitrato há uma diminuição na seletividade a nitrogênio e na atividade do catalisador e um aumento na seletividade a amônia. Assim sendo as amostras Ag/G600 e Ag/GB600 são as que apresentam o melhor desempenho fotocatalítico pois conseguiram uma porção significativa de redução de Nitrato de 62,2 e 68,2% respectivamente.

As amostras com valor mais satisfatório em relação a Seletividade a Amônio foram os suportes catalíticos G600 e GB600 com 1,5 e 1,9% e ainda obtiveram os maiores valores para Seletividade a Nitrogênio com 89,1% e 90,0% respectivamente.

Concluindo que sim, as amostras têm atividade fotocatalítica intrínseca, chegando a uma redução de até 62,8% de Nitrato, usando materiais que seriam descartados na natureza, com Seletividade a Amônio menor do que o TiO<sub>2</sub> P25 Degussa, padrão escolhido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMGARTEN, D. R., Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Dissertação de Mestrado. Campinas: Instituto de Química da Unicamp. Unicamp. 2006
- ANDERSON, J. A., Photocatalytic nitrate reduction over Au/ TiO<sub>2</sub>". **Catalysis Today**, v. 175, p. 316-321, 2011.
- ANDRADE, T., "Inovação Tecnologia e Meio Ambiente: A Construção de Novos Enfoques". **Ambiente e Sociedade**, v. VII, n. 1, 2004.
- ASTROMONTE, S. G., "Study of the Nature and Location of Silver in Ag-exchanged Mordenite Catalysts. Characterization by Spectroscopic Techniques". **The Journal of Physical Chemistry**, p. 1-39, 2013.
- ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3ªEdição, Editora Bookman, 2006.
- BBC, "Qual é a indústria que mais polui o meio ambiente depois do setor do petróleo"? Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-39253994>. Acesso em 20 de abril de 2019.
- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H., "Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel". **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- BERNARDO, P. R. A.; CARVALHO A.; PESSAN L. A., "Preparação de nanocompósitos de polietileno de baixa densidade com nanopartículas de dióxido de titânio anatase a partir de suspensões coloidais. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu, 2009.
- CAPOANE, V.; TIECHER T.; SCHAEFER G. L.; CIOTTI L. H.; SANTOS D. R. "Transferência de nitrogênio e fósforo para águas superficiais em uma bacia hidrográfica com agricultura e produção pecuária intensiva no Sul do Brasil". **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 4, p. 647-650, abr. 2015.

CARDOSO, D.; JORDÃO M. H.; MACHADO F. 2º. Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. 1. ed. São Carlos, 2001.

CHOI, E.; PARK, K.; LEE, H. B.; CHO M.; AHN S. "Formic acid as an alternative reducing agent for the catalytic nitrate reduction in aqueous media. **Journal of Environmental Sciences**", v. 25, n. 8, p. 1696–1702, 2013.

CHINAGLIA, C. R.; CORREA, C. A. "Análise de Falhas em Materiais Através de Técnicas Avançadas de Microscopia". **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, 1997.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. 1. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

COLT, J. "Water quality requirements for reuse systems". **Aquacultural Engineering**, v. 34, p. 143-156, 2006.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar – safra 2018/19, v. 5, n. 2, 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357/5000. "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". Alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, e nº 430, de 2011. Complementada pela Resolução nº 393, de 2009.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. "Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars". **Cement & Concrete Composites**, v. 30, p. 410-418, 2008.

DUPONT, J. "Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas". **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 825-831, 2000.

EMBRAPA. "Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato". Planaltina, DF, 2002.

EPRON, F.; GAUTHARD F.; PINÉDA C.; BARBIER J. "Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt- Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in aqueous solution: role of the interaction between Copper and Platinum in the reaction". **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 309-318, 2001.

EPSZTEIN, R.; NIR, O.; LAHAV, O.; GREEN, M. “Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme”. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 372-378, 2015.

FOX, S.; BRUNER, T.; OREN, Y.; GILRON, J.; RONEN, Z. “Concurrent Microbial Reduction of High Concentrations of Nitrate and Perchlorate in an Ion Exchange Membrane Bioreactor”. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 113, n. 9, set. 2016.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. “Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico”. **Cerâmica**, v. 58, p. 77-83, 2012.

GAUTHARD, F.; EPRON, F.; BARBIER, J. “Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water : effect of copper, silver, or gold addition”. **Journal of Catalysis**, v. 220, p. 182–191, 2003.

GOUMA, P.; MILLS, M. J.; ROHRER, G. J. “Anatase - to - Rutile transformation in Titania Powders”. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 619, 2001.

GOU, Y.; CHENG J.; HU, Y.; LI, D. “The effect of TiO<sub>2</sub> doping on the catalytic properties of nano-Pd/ SnO<sub>2</sub> catalysts during the reduction of nitrate”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 21-27, 2012.

GUO, C.; QIAN , Y.; HAN, P. “Carbide Nanoparticles Encapsulated in the Caves of Carbon Nanotubes by an In Situ Reduction-Carbonization Route”. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 1-5, 2011.

HÉRISSAN, A.; MEICHTRY, J. M.; REMITA, H.; COLBEAU-JUSTIN, C.; LITTER, M. I. “Reduction of nitrate by heterogeneous photocatalysis over pure and radiolytically modified TiO<sub>2</sub> samples in the presence of formic acid”. **Catalysis Today**, v. 281, p. 101-108, 2017.

HIRANO, M.; KOZAWA, M. “Hydrothermal Synthesis of Anatase-Type Solid Solution/ Silica Composite Nanoparticles”. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 45, n. 1, p. 13-18, 2009.

HIRANO, M.; OTA, K.; ITO, T. “Anatase-Type TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Doped TiO<sub>2</sub> Directly Formed from Titanium (III) Sulfate Solution by Thermal Hydrolysis: Effect of the Presence of

Ammonium Peroxodisulfate on their Formation and Properties”. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 12, p. 3303-3310, 2005.

HOBBSAWN, E. J. “Da Revolução Industrial Inglesa ao Imperialismo”. 1969.

JANUS, M.; TRYBA, B.; INAGAKI, M.; MORAWSKI, A. W. “New preparation of a carbon-TiO<sub>2</sub> photocatalyst by carbonization of n-hexane deposited on TiO<sub>2</sub>”. **Applied Catalysis**, v. 52, p. 61-67, 2004.

JENSEN, H.; JOENSEN, K. D.; JORGENSEN, J.; PEDERSEN, J. S.; SOGAARD, G. “Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts”. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 6, n. 5, p. 519-526, 2004.

JÖNCK, F.; GAVA, A.; TRAVERSO, S. D.; LUCIOLI, J.; FURLAN, F. H.; GUELLER, E. “Intoxicação espontânea e experimental por nitrato/nitrito em bovinos alimentados com Avena sativa (aveia) e/ou Lolium spp. (azevém)”. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 33, n. 9, p. 1062-1070, 2013.

KIM, M.; LEE, D.; CHUNG, S.; KIM, J. T.; CHO, I.; LEE, K. “Pd-Cu bimetallic catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides for aqueous nitrate reduction by hydrogen”. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 392, p. 308-314, 2014.

KOBWITTAYA, K.; SIRIVITHAYAPAKORN S. “Photocatalytic reduction of nitrate over TiO<sub>2</sub> and Ag- modified TiO<sub>2</sub>”. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2014.

LEI, X.; LIU, F.; LI, M.; MA, X.; WANG, X.; ZHANG, H. “Fabrication and characterization of Cu-Pd-TNPs polymetallic nanoelectrode for electrochemically removing nitrate from groundwater”. **Chemosphere**, v. 212, p. 237-244, 2018.

LENARDÃO, E. J. “Green Chemistry – Os 12 Princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa”. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LI, M.; ZHOU, S.; ZHANG, Y.; CHEN, G.; HONG, Z. “One-step solvothermal preparation of TiO<sub>2</sub>/C composites and their visible-light photocatalytic activities”. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3762–3766, 2008.

LUTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. “Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films”. **Scientific Reports**, v. 4, 4043, 2014.

MARQUES, F. C.; STUMBO A. M.; CANELA M. C. “Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotocatalise da água”. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561-571, 2017.

MARZO, L.; PAGIRE, S. K.; REISER, O.; KÖNIG, B. “Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis”? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 32, p. 10034-10072, 2018.

MISSIO, R. L. “Tratamento do bagaço de cana-de-açúcar para alimentação de ruminantes”. **Archivos de zootecnia**, v. 65, n. 250, p. 267-278, 2016.

MOHAMED, M. M.; ASGHAR, B. H. M.; MUATHEN, H. A. “Facile synthesis of mesoporous bicrystallized TiO<sub>2</sub> (B)/ anatase (rutile) phases as active photocatalysts for nitrate reduction”. **Catalysis Communications**, v. 28, p. 58-63, 2012.

MORAIS, E. A. “Incorporação de Er em SnO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos”. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2002.

MONTAZERI-POUR, M.; RIAHI-NOORI, N.; MEHDIKHANI, A. “Synthesis of single-phase anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrothermal treatment with application potential for photoanode electrodes of dye sensitized solar cells”. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 14, n. 5, p. 595-600, 2013.

MOURAO, H. A. J. L. *et al.* “Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica”. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, 2009.

MULLER, B.; VOGEL, F. “Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Influence of temperature, residence time and feed concentration”. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 70, p. 126-136, 2012.

NAGAOKA, S.; HAMASAKI, Y.; ISHIHARA, S.; NAGATA, M.; LIO, K.; NAGASAWA, C.; IHARA, H. "Preparation of carbon/TiO<sub>2</sub> microsphere composites from cellulose/TiO<sub>2</sub> microsphere composites and their evaluation". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 177, p. 255–263, 2002.

NASCIMENTO, T. S.; PEREIRA, R. O. L.; MELLO, H. L. D.; COSTA, J. "Metemoglobinemia: do diagnóstico ao tratamento". **Revista Brasileira Anestesiol**, v. 58, n. 6, p. 651-664, 2008.

NOGUEIRA, R.; JARDIM, W. F. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental". **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY O. O.; LI D.; ABE R.; "What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test". **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, p. 179-182, 2010.

OMS. "Guidelines for Drinking - Water Quality". World Health Organization, v. 4, p. 313 e 564, 2011. Disponível em: [http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151\\_eng.pdf;jsessionid=9F2C8D40B101EF958070845BE6E92EDD?Sequence=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf;jsessionid=9F2C8D40B101EF958070845BE6E92EDD?Sequence=1). Acesso em: 10 abr. 2019.

PAULA, M.; PEREIRA, F.R.A.; MATA, D. S. "Fixação de carbono e a emissão dos gases de efeito estufa na exploração da cana-de-açúcar". **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 34, n. 3, 2010.

PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V.; SCHNEIDERS, D.; OLIVEIRA, D. A.; ALBANO, R. M. R. "Concentrações e cargas de nitrato e fosfato na Bacia do Ribeirão Concórdia, Lontras, SC". **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 86-93, 2013.

PRÜSSE, U.; HÄLNLEIN, M.; DAUM, J.; VORLOP, K. "Improving the catalytic nitrate reduction". **Catalysis Today**, v. 55, n. 1-2, p. 79–90, 2000.

QIN, Y.; LI Y.; LAM, T.; XING, Y. "Nitrogen-doped carbon-TiO<sub>2</sub> composite as support of Pd electrocatalyst for formic acid oxidation". **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 186-193, 2015.

QUINA, M. J.; BORDADO, J. M.; QUINTA-FERREIRA, R. M. “Recycling of air pollution control residues from municipal solid waste incineration into lightweight aggregates”. **Waste Manegement**, v. 34, p. 430-438, 2014.

RAMKE, H.; BLÖHSE, D.; LEHMANN, H.; FETTIG, J. “Hydrothermal Carbonization of Organic Waste in: COSSU R. *et al.* in 2009: Sardinia 2009”. **Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium**, Sardinia, Italy, 05-09 October 2009, Proceedings, CISA Publisher.

RAMOS, D.D. “Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag”. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

REZENDE, M. F.; MACHADO, F. C. S.; GOUVEIA, A. M. C.; BEZERRA, A. C. S.; GRILLO, R. H. F.; ORTIGARA, Y. V. B. “Substituição parcial do cimento Portland pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar em habitações de interesse social”. **Revista Agrogeoambiental**, v. 9, n. 1, 2017.

RIBEIRO, E. A.; SANDRI, D.; BOENO, J. A. “Qualidade da água de córrego em função do lançamento de efluente de abate de bovino”. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, PB, v. 17, n. 4, p. 425-433, 2013.

RIBEIRO, R. S.; SILVA, A. M. T.; PINHO, M. T.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L.; GOMES H. T. “Development of glycerol-based metal-free carbon materials for environmental catalytic applications“. **Catalysis Today**, v. 240 Part A, p. 61-66, 2015.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. “APHA, AWWA e WEF, Standard Methods: for the examination of water and wastewater”. Ed.: APHA, Washington.

SÁ, J.; AGUERA, C. A.; GROSS, S.; ANDERSON, J. A. “Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO<sub>2</sub>”. **Applied Catalysis: Environmental** **85**, p. 192-200, 2009.

SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. “Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO<sub>2</sub>”. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-5, 2014.

SHAO, Y.; CAO C.; CHEN, S.; HE M.; FANG, J.; CHEN, J.; LI X.; LI D. “In Investigation of nitrogen doped and carbon species decorated TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light

photocatalytic activity by using chitosan”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 344-351, 2015.

SCHERRER, P. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 26 Sept., p. 98-100, 1918.

SHOJAEI, A. F.; GOLRIZ, F. “ High photocatalytic activity in nitrate reduction by using Pt/ZnO nanoparticles in the presence of formic acid as hole scavenger”. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 47, n. 2, p. 509-514, 2015.

SILVA, D. M.; MUSIAL, D. C.; ALTMAYER, C.; VALENTINI, S. A. “Obtenção de derivado de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar com potencial aplicação nas indústrias farmacêutica e cosmética”. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 32(1), p. 41-45, 2011.

SILVA, P.; FREITAS, T. “Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível”. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SOCIEDADE VEGETARIANA BRASILEIRA. “Impacto sobre o meio ambiente do uso de animais para alimentação. Disponível em: [www.svb.org.br/livros/impactosalimentacao.pdf](http://www.svb.org.br/livros/impactosalimentacao.pdf) > Acesso em 21 abr. 2019.

SOUZA, L. B.; OLIVEIRA, S. B.; BARBOSA, D. P. “Redução fotocatalítica de nitrato utilizando catalisadores mono e bimetálicos suportados em nanofios de dióxido de titânio e dióxido de titânio dopado com nitrogênio e carbono”. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. Rua 75, número 46, Setor Central, Goiânia - Goiás. CEP: 74.055- 110. 2 PUC-GO. Av. Universitária 1.440, Setor Universitário, Goiânia-GO, CEP: 74605-010.

SUN, D.; YANG, W.; ZHOU L.; SUN, W.; LI Q.; SHANG, J. K. “The selective deposition of silver nanoparticles onto {1 0 1} facets of TiO<sub>2</sub> nanocrystals with co-exposed {0 0 1}/ {1 0 1} facets, and their enhanced photocatalytic reduction of aqueous nitrate under simulated solar illumination”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 85-93, 2016.

TAVARES, M. “Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de TiO<sub>2</sub>, e aplicação em nanocompósito”. Dissertação de Mestrado. Natal: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013.

VERSA, R. M.; SIMÕES, M. A.; BARROS, D. “Carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar”. **26º Encontro Anual de Iniciação Científica 6º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior**. Universidade Estadual de Maringá, 2017.

YAO, J.; COLAS, F.; SOLIMINI, A. G.; BATTIN T. J.; GAFNY S.; MORAIS M.; PUIG M. Á.; MARTÍ, E.; PUSCH, M. T.; VOREAUDOU, C.; SABATER, F.; JULIEN, F.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. M.; SAUVAGE, S.; VERVIER, P.; GERINO, M. “Macroinvertebrate community traits and nitrate removal in stream sediments”. **Freshwater Biology**, v. 62, p. 929-944, 2017.

YU, Q.; WU, P.; XU, P.; LI, L.; LIU, T.; ZHAO, L. “Synthesis of cellulose/titanium dioxide hybrids in supercritical carbon dioxide”. **Green Chemistry**, v. 10, p. 1061-1067, 2008.

ZHANG, Y.; JIA, Y.; XU G.; HE Y.; KANG, W. “Photocatalytic Reduction of Nitrite over TiO<sub>2</sub>-Graphene Oxide Composites”. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 7, p. 1-10, 2015.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. “Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO<sub>2</sub>”. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.