

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**ESTABILIZAÇÃO DE PH DA MANIPUEIRA UTILIZANDO CONCHAS
DE OSTRA E DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CIANETO SOB
LUZ VISÍVEL PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS**

Autora: Larissa Renata Santos Andrade

Orientadores: Prof. Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

Prof. Luiz Fernando Romanholo Ferreira , D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019



**AVALIAÇÃO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO PARA CONCESSÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - M.Sc**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO

*"Estabilização de PH da manipueira e degradação fotocatalítica do cianeto sob luz visível para
produção de biogás"*

DATA DA DEFESA: 25 de fevereiro de 2019

CANDIDATO (A): Larissa Renata Santos Andrade

ORIENTADOR (A): Renan Tavares Figueiredo

ORIENTADOR (A): Luiz Fernando Romanholo Ferreira

LOCAL: Bloco F, Sala 21

HORA DE INÍCIO: 09h00min

BANCA EXAMINADORA:

Renan Tavares Figueiredo

Dr. Renan Tavares Figueiredo (Orientador PEP/UNIT)

Luiz Fernando Romanholo Ferreira

Dr. Luiz Fernando Romanholo Ferreira (Orientador PEP/UNIT)

Ranyere Lucena de Souza

Dr. Ranyere Lucena de Souza (Examinador Interno PEP/UNIT)

Lucas Tadeu Evers
Dr. Lucas Tadeu Evers (Examinador Externo Pós-Doc./USP)

Klebson Silva Santos

Dr. Klebson Silva Santos (Examinador Externo Pós-Doc./Petrobras/ITP)

Larissa Renata Santos Andrade

Larissa Renata Santos Andrade - Candidato (a)

A553e Andrade, Larissa Renata Santos
Estabilização de pH da manipueira utilizando conchas de ostra e degradação fotocatalítica do cianeto sob luz visível para produção de biogás / Larissa Renata Santos Andrade ; orientação [de] Prof.º Dr. Renan Tavares Figueiredo, Prof.º Dr. Luiz Fernando Romanholo Ferreira. – Aracaju : UNIT, 2019.

68 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2019

Inclui bibliografia.

1. Manipueira. 2. pH. 3. Conchas de ostra. 4. Cianeto. 5. Fotocatálise. 6. Biogás. I. Figueiredo, Renan Tavares, Dr. (orient.). II. Ferreira, Luiz Fernando Romanholo (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU:662.767.2

“Suba o primeiro degrau com fé.
Não é necessário que você veja toda a escada.
Apenas dê o primeiro passo.”
(Martin Luther King)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu forças para superar todas as dificuldades dessa jornada.

Aos meus pais, toda minha gratidão pelas orações, amor e paciência. Vocês são minha vida e é por vocês que luto a cada dia.

À minha avó Dina (*In Memoriam*), que nos deixou ano passado, obrigada pelas orações. Sei que daí de cima continua a cuidar de mim.

À minha filha de quatro patas (Ninah), obrigada por ser tão companheira e sensível.

Ao meu namorado, obrigada pelo apoio e paciência.

Agradeço aos meus amigos, pela preocupação e palavras de incentivo.

Agradeço aos amigos conquistados durante o mestrado: Luiz, Ianny, Luciano, Ariadne, Gabriel, Matheus, João, Letícia e Talita, vocês foram anjos que surgiram em meu caminho. Obrigada por TUDO!

Aos meus orientadores, Renan Tavares e Luiz Romanholo, obrigada pela confiança e pelo conhecimento compartilhado.

Ao grupo LCEM, agradeço pela amizade e colaboração diária.

E por fim, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e Universidade Tiradentes (UNIT), pela bolsa concedida.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

ESTABILIZAÇÃO DE PH DA MANIPUEIRA UTILIZANDO CONCHAS DE OSTRAS E DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CIANETO SOB LUZ VISÍVEL PARA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

Larissa Renata Santos Andrade

O presente trabalho propõe um pré-tratamento voltado para estabilização de pH da manipueira aplicando carbonato de cálcio presente nas conchas e degradação fotocatalítica do cianeto utilizando TiO_2 P25 Degussa. A manipueira possui elevado potencial poluidor devido a alta carga orgânica e presença de cianeto, sendo reaproveitada para produção de biogás. Como alternativa de controle da acidez da manipueira, visando otimizar a produção de biogás, aplicou-se o carbonato de cálcio presente em conchas comerciais e conchas de ostra naturais em diferentes granulometrias (mesh 18-25, 30-35 e 40-50). Em relação a degradação do cianeto presente na manipueira foi utilizado o semicondutor TiO_2 P25 Degussa no processo de fotocatalise heterogênea, o qual foi caracterizado por N_2 adsorção/dessorção a 196°C (área de superfície BET), espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (UV-Vis DRS), espectroscopia de difração de raios X (DRX) e infravermelho espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR). As conchas de ostra naturais de mesh 30-35, elevaram o pH de $4,5 \pm 0,1$ para $6,2 \pm 0,1$ em 6 horas de reação, mostrando a eficiência no controle da acidez do efluente. Após a estabilização do pH, o fotocatalisador TiO_2 P25 Degussa foi testado no processo de degradação do cianeto (CN^-) presente na água residual da mandioca sob luz visível, o qual reduziu a concentração de CN^- de 13,2 para 3,4 mg.L^{-1} , obtendo uma redução de 74,03%. Após o pré-tratamento, a manipueira foi inoculada como lodo de esgoto para produção de biogás. O pré-tratamento mostrou-se uma alternativa eficiente para obtenção de um efluente com características mais favoráveis para a produção de biogás, aumentando a produção acumulada em 11% após 21 dias digestão anaeróbia. Outrossim, foi evidenciada a redução da toxicidade do efluente pré-tratado nas concentrações 1,56%, 3,13% e 6,25% quando comparado ao efluente bruto, e do digestato (efluente pré-tratado + lodo) na concentração de 1,56% quando comparado ao efluente bruto e pré-tratado. Nesse sentido, pode-se destacar que o reaproveitamento de diferentes resíduos pode ser realizado, gerando benefícios socioambientais.

Palavras-chave: manipueira, pH, conchas de ostra, cianeto, fotocatalise, biogás.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CASSAVA WASTEWATER pH STABILIZATION USING OYSTER SHELL AND
CYANIDE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION UNDER VISIBLE LIGHT FOR
BIOGAS PRODUCTION

Larissa Renata Santos Andrade

This work proposes a pre treatment facing the pH stabilization of wastewater from cassava with the application of calcium carbonate present in sea shells and photocatalytic degradation of cyanide using TiO₂ P25 Degussa. The wastewater from cassava has a high polluting potential due a high organic load and presence of cyanide, however it can be reused for biogas production. As an alternative of acidity control of the wastewater from cassava, aiming the optimization the biogas production, it was applied to use the calcium carbonate present in commercial and natural sea shells in different granulometry (mesh 18-25, 30-35, 40-50). In relation of the degradation of cyanide present in the wastewater from cassava it was used the semiconductor TiO₂ P25 Degussa in the heterogeneous photocatalysis process, which was characterized by N₂ adsorption/desorption in 196° C (Superficial Area of BET), diffuse reflectance spectroscopy UV-Vis (UV-Vis DRS), xray diffraction spectroscopy (DRX) and infra-red, Fourier transform spectroscopy (FTIR). The natural sea shells of 30-35 mesh elevate the pH from 4,5 ± 0,1 to 6,2 ± 0,1 in 6 hours of reaction, showing efficiency in the acidity control. After the pH stabilization, the photocatalyst TiO₂ P25 Degussa was tested in the cyanide degradation process (CN⁻) present in wastewater from cassava under visible light, which reduced the CN⁻ concentration from 13,2 to 3,4 mg.L⁻¹, getting a 74,03% reduction. After the pre treatment, the wastewater from cassava was inoculated with sewage sludge for the biogas production, increasing the accumulated production in 11% after 21 days of anaerobic digestion. Also, was evidenced a toxicity reduction of the pre-treated effluent in 1,56%, 3,13% e 6,25% concentrations when compared to gross effluent, and of digestate (pre-treated + sludge effluent) in 1,56% concentration when compared to gross and pre-treated effluent. In this sense, in can be emphasized the use of different waste can be used, generating socio-environmental benefits.

Keywords: wastewater from cassava, pH, oyster shells, cyanide, photocatalysis, biogas.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 3 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 MANDIOCA | 4 |
| 3.2 PRODUTOS E RESÍDUOS DA MANDIOCA | 6 |
| 3.2.1 Manipueira | 7 |
| 3.2.1.1 Toxicidade | 9 |
| 3.3 MÉTODOS DE BAIXO CUSTO DE TRATAMENTO DA MANIPUEIRA | 12 |
| 3.3.1 Estabilização de pH utilizando carbonato de cálcio presente nas conchas de ostra | 12 |
| 3.3.2 Tratamento fotocatalítico | 13 |
| 3.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA | 16 |
| 3.4.1 Fatores que afetam a digestão anaeróbia | 18 |
| 3.4.2 Reator anaeróbio em batelada | 20 |
| 3.4.3 Inóculo | 21 |
| 3.4.4 Biogás | 21 |
| 3.5 AUTOMATIZAÇÃO DA AQUISIÇÃO DE DADOS | 21 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 23 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE | 23 |
| 4.1.1 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) | 23 |
| 4.1.2 Determinação de Sólidos suspensos totais, fixos e voláteis | 24 |
| 4.1.3 Determinação de cianeto da manipueira | 25 |
| 4.1.4 Coleta e preparação do efluente | 26 |
| 4.2 PREPARAÇÃO DO CALCÁRIO DE CONCHAS COMERCIAL E CONCHAS DE OSTRA NATURAIS | 27 |
| 4.3 MONTAGEM DO SISTEMA DE MONITORAMENTO E COLETA DE DADOS | 28 |
| 4.4 ESTABILIZAÇÃO DO PH DA MANIPUEIRA | 29 |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO FOTOCATALISADOR TiO ₂ P25 | 30 |
| 4.5.1 FOTOCATÁLISE DO CN- PRESENTE NA MANIPUEIRA | 30 |
| 4.6 COLETA E PREPARAÇÃO DO INÓCULO | 31 |
| 4.7 PROCESSO DE GERAÇÃO DE BIOGÁS | 32 |
| 4.8 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE DA MANIPUEIRA APÓS TRATAMENTO DE ESTABILIZAÇÃO DE PH E DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA | 33 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 34 |
| 5.1 ANÁLISE DE DRX DA CONCHA DE OSTRA NATURAL E DO TiO ₂ P25 DEGUSSA | 34 |
| 5.2 ANÁLISE DE BET DO FOTOCATALISADOR TiO ₂ P25 | 35 |
| 5.3 ANÁLISE DE FT-IR DO FOTOCATALISADOR | 36 |
| 5.4 ANÁLISE DE DRS DO FOTOCATALISADOR | 37 |
| 5.5 ESTABILIZAÇÃO DE PH DA MANIPUEIRA | 38 |
| 5.6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA | 40 |
| 5.7 PRODUÇÃO ACUMULADA DE METANO DA MANIPUEIRA | 42 |
| 5.8 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE DA MANIPUEIRA | 44 |
| 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS | 48 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 49 |
| APÊNDICE A | 58 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: <i>Percentual de participação dos estados na produção de mandioca no Brasil.....</i> | 5 |
| Figura2: <i>Etapas do processamento de mandioca para a produção de farinha.....</i> | 6 |
| Figura3: <i>Etapas do processamento de mandioca para a produção de fécula.....</i> | 7 |
| Figura 4: <i>Glicosídeos cianogênicos presentes na mandioca: Lotaustralina e Linamarina...10</i> | 10 |
| Figura 5: <i>Estruturas cristalinas do TiO₂: (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita.....15</i> | 15 |
| Figura 6: <i>Representação esquemática do processo de digestão anaeróbia.....18</i> | 18 |
| Figura 7: <i>Esquema do reator anaeróbio em batelada.....20</i> | 20 |
| Figura 8: <i>Curva de calibração de DQO.....24</i> | 24 |
| Figura 9: <i>Curva de calibração de cianeto.....26</i> | 26 |
| Figura 10: <i>Diagrama do sistema de monitoramento e coleta de dados. Legenda: MISO (Master Input Slave Output), conectado na digital 12 do arduino; SCK (Serial Clock), conectado na digital 13 do arduino; SS (Slave Select), conectado na digital 10 do arduino; MOSI (Master Output Slave Input), conectado na digital 11 do arduino; GND (Ground), terra do arduino, 5V- alimentação.....29</i> | 29 |
| Figura 11: <i>Sistema de estabilização de pH. Legenda: 1- Agitador magnético, 2- Circulação de água, 3- Sistema de monitoramento e coleta de dados, 4-Sensor de temperatura, 5- Sensor de pH.....30</i> | 30 |
| Figura 12: <i>Sistema de fotocatalise. Legenda: 1- Agitador magnético, 2- Circulação de água, 3- Sensor de pH, 4- Lâmpada fluorescente, 5-Sensor de temperatura.....31</i> | 31 |
| Figura 13: <i>Aparato experimental para determinação do volume de metano produzido: 1- reator com saída para biogás, 2- banho-maria, 3-agitador magnético, 4- frasco contendo NaOH (3 mol. L⁻¹) para remoção de CO₂ e 5-proveta graduada para medição do volume de líquido deslocado pelo metano.....32</i> | 32 |
| Figura 14: <i>Medidas de difração de raio-x obtidas das amostras de conchas de ostra naturais (76.5% CaCO₃, 14.4% CaO, 6.0% MgO, 3.0% Ca em m/m).....34</i> | 34 |
| Figura15: <i>Medidas de difração de raio-x obtidas da amostra de TiO₂ P25.....35</i> | 35 |

| | |
|--|----|
| Figura16: <i>Isoterma de adsorção/dessorção do TiO₂ P25</i> | 36 |
| Figura17: <i>Espectro de infravermelho da amostra de TiO₂</i> | 37 |
| Figura 18: <i>(F(R).hv(eV))² versus energia de band gap TiO₂</i> | 37 |
| Figura 19: <i>Espectros UV-vis dos fotocatalisadores TiO₂ P25</i> | 38 |
| Figura 20: <i>Estabilização de pH da manipueira utilizando calcário de conchas comercial (a) e conchas de ostra naturais (b). Legenda: Mesh 18-25 (○), Mesh 30-35 (Δ), Mesh 40-50 (□)</i> | 39 |
| Figura 21: <i>Degradação fotocatalítica do cianeto presente na manipueira utilizando TiO₂ Degussa P25, pH inicial 4,5 ± 0,1(Δ) e TiO₂ Degussa P25, pH inicial 6,2 ± 0,1 (□). Condições experimentais:[CN⁻]=13,2mg.L⁻¹,[TiO₂]=0,1g.L⁻¹</i> | 41 |
| Figura 22: <i>Produção diária de metano utilizando manipueira bruta (pH 4,5 ± 0,1) (O) e manipueira pré-tratada (pH 6,2 ± 0,1) (□). Condições experimentais: 240 mL de manipueira (substrato), 120 mL de lodo de esgoto (inóculo), temperatura: 37 ± 1°C</i> | 43 |
| Figura 23: <i>Crescimento relativo das raízes (CRR) e índice de germinação (IG) das sementes Lactuca sativa L. em função de diferentes concentrações (%) da manipueira bruta e manipueira pré-tratada com estabilização de pH (6,2 ± 0,1) e degradação fotocatalítica do cianeto</i> | 44 |
| Figura 24: <i>Crescimento relativo das raízes (CRR) e índice de germinação (IG) das sementes Lactuca sativa L. em função de diferentes concentrações (%) da manipueira pré-tratada + lodo e digestato da manipueira pré-tratada+ lodo</i> | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| Tabela 1: <i>Principais produções agrícolas do conjunto de unidades da federação.....</i> | <i>4</i> |
| Tabela 2: <i>Levantamento da produção de mandioca por regiões do Brasil referente ao ano de 2017.....</i> | <i>5</i> |
| Tabela 3: <i>Composição média das águas residuais do processamento de mandioca da indústria de amido e farinha.....</i> | <i>8</i> |
| Tabela 4: <i>Efeitos das concentrações de cianeto para a saúde humana.....</i> | <i>11</i> |
| Tabela5: <i>Análise físico-química da manipueira utilizada no experimento.....</i> | <i>27</i> |
| Tabela6: <i>Dados da análise BET da amostra de TiO₂ P25.....</i> | <i>35</i> |

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A crescente geração de resíduos agroindustriais enquadra-se como grave problema ambiental. Sendo assim, cresce o número de ações ligadas a geração de energias alternativas aliada a valorização desses resíduos, a fim de mitigar o problema de aquecimento global. Dessa forma, a digestão anaeróbia tem sido amplamente utilizada como principal tratamento de diversos resíduos orgânicos, tendo em vista a associação da redução na carga orgânica dos efluentes à recuperação de bioenergia através da geração de biogás (PALMA *et al.* 2017).

A cultura da mandioca é responsável pela produção de farinha e fécula, além da geração de grande quantidade de resíduos, dos quais ganha destaque a manipueira. Esse resíduo líquido é gerado através da prensa da mandioca e lavagem de raízes e amido, sendo considerada o resíduo mais importante em termos de energia química desperdiçada, potencial poluidor e volume, podendo alcançar no mínimo 600 litros para cada tonelada de mandioca processada (CARVALHO, DE *et al.*, 2017). Essas águas residuais quando descartadas de forma inadequada podem contaminar o solo e cursos d'água, devido a presença de alta carga orgânica e cianeto, além de afetar a qualidade de vida da população localizada próxima das áreas de produção (KAEWKANNETRA *et al.*, 2009).

Desta forma, a manipueira vem sendo aproveitada como alimentação animal, fertilizantes (DANTAS *et al.*, 2017), na produção de biossurfactantes (CAVALCANTE FAI *et al.*, 2015) e produção de biogás (PALMA *et al.* 2017; KUCZMAN *et al.*, 2017; GLANPRACHA e ANNACHHATRE, 2016).

Porém, devido a concentração relativamente alta de espécies cianídricas e rápida acidificação da manipueira, surge a necessidade de desenvolvimento de tecnologias voltadas para o pré-tratamento desse resíduo visando otimizar a produção de biogás durante a digestão anaeróbia. Nesse sentido, o ajuste da acidez de águas residuais é geralmente realizado através de dosagem de compostos químicos, como o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) e o hidróxido de sódio (NaOH), porém, doses elevadas destes compostos prejudicam o desempenho econômico dos sistemas de digestão anaeróbia (FUESS *et al.*, 2017). Além do controle de pH, é necessária a realização de tratamentos voltados a degradação do cianeto, tendo se destacado o processo de degradação fotocatalítica de cianeto

em soluções sintéticas utilizando TiO_2 em diferentes faixas de comprimento de onda (BAEISSA, 2015; KIM *et al.*, 2015; OSATHAPHAN *et al.*, 2008).

Ainda sobre a geração de resíduos, vale ressaltar também a grande produção de lodo de esgoto sanitário, uma importante fonte de microrganismos para produção de biogás (KOCH *et al.*, 2017). A eliminação inadequada desse resíduo pode causar vários impactos ambientais como a contaminação por microrganismos patogênicos, do solo e lençol freático. Nesse sentido o estudo de alternativas para destinação desse resíduo torna-se de grande importância social, ambiental e econômica (WHITE *et al.*, 2011).

O descarte inadequado de conchas de ostra também pode levar ao desequilíbrio socioambiental em função de sua disposição inadequada no ambiente (VARHEN *et al.*, 2017). Este resíduo representa quase 1/3 da produção total conchas de moluscos bivalves (LU *et al.*, 2018), e são caracterizadas por apresentar elevada concentração de carbonato de cálcio, podendo ser um recurso sustentável para a demanda deste mineral (HUANG *et al.* 2018).

Nessa vertente, o presente trabalho apresenta métodos de baixo custo voltados ao tratamento da manipueira, por meio da estabilização de pH utilizando carbonato de cálcio presente nas conchas e redução da concentração de cianeto através de atividade fotocatalítica do TiO_2 P25 sob luz visível. Após o pré-tratamento, propõe-se o uso da manipueira como substrato e o lodo de esgoto sanitário como inóculo na produção de biogás em reator anaeróbio em batelada com agitação (AnSTBR), e a sua consequente avaliação toxicológica utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) para verificação da eficiência do tratamento biológico do ponto de vista ecotoxicológico, incentivando a química verde.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir biogás a partir da manipueira em reator AnSTBR após o pré-tratamento de estabilização de pH e degradação de cianeto via processo fotocatalítico.

2.2 Objetivos Específicos

- Construir um sistema de monitoramento e coleta de dados capaz de reportar automaticamente dados de pH e temperatura;
- Monitorar e analisar as variações de pH da manipueira em reator batelada após a adição de pó de conchas de ostra e concha comercial, estabelecendo desta forma melhores condições para estabilização de pH da manipueira;
- Submeter a manipueira à degradação do cianeto via processo fotocatalítico, utilizando o fotocatalisador dióxido de titânio (TiO₂ P25 Degussa) sob luz visível;
- Realizar a digestão anaeróbica (DA) da manipueira pré-tratada com lodo de esgoto em AnSTBR em condição mesofílica ($37 \pm 1^\circ\text{C}$) e pH estabilizado (6.2 ± 0.1), com a finalidade de viabilizar a produção de biogás;
- Analisar o perfil toxicológico da manipueira bruta, manipueira pré-tratada (estabilização de pH e degradação fotocatalítica) e do digestato (manipueira pré-tratada +lodo) com sementes de alface (*Lactuca sativa*).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), também conhecida como aipim ou macaxeira, é utilizada na alimentação humana em diversos pratos, além de servir como ração animal e de matéria-prima na indústria, podendo ser transformada em farinha, fécula e seus derivados, e combustível (PINGMUANGLEK *et al.*, 2017).

A mandioca alcançou uma produção mundial de 277,1 milhões de toneladas de raiz em 2016. Apesar de ser nativa da América do Sul, a Nigéria é o maior produtor de mandioca, seguido da Tailândia e Indonésia. O Brasil encontra-se como quarto maior produtor mundial, com aproximadamente 20,7 milhões de toneladas em 2017 (CONAB, 2018), entretanto a Tailândia é o maior exportador de produtos derivados de mandioca no mundo (PINGMUANGLEK *et al.*, 2017). No Brasil, a cultura da mandioca ocupa a quarta posição entre os produtos agrícolas, as principais produções referentes ao ano de 2017 estão descritas na Tabela 1 (IBGE, 2017).

Tabela 1: Principais produções agrícolas do conjunto de unidades da federação

| Produtos agrícolas | Produção (t) |
|--------------------|--------------|
| Cana-de-açúcar | 687.809.933 |
| Soja | 114.982.993 |
| Milho | 99.546.028 |
| Mandioca | 20.606.037 |
| Laranja | 18.666.928 |
| Arroz | 12.452.662 |

Fonte: Adaptado do IBGE, 2017

As regiões Norte, Nordeste e Sul são as maiores produtoras de mandioca, responsáveis respectivamente por 36,1%; 25,1% e 22,1% da safra nacional, como pode ser observado na Tabela 2 (IBGE, 2017). As regiões Norte e Nordeste destacam-se por possuir centenas de casas de farinha, que geralmente usam mão de obra familiar. Por outro lado, nas regiões Sul e Sudeste predominam indústrias produtoras de fécula e farinha (SEAB, 2017).

Tabela 2: Levantamento da produção de mandioca por regiões do Brasil referente ao ano de 2017

| Região | Produção (t) | Participação (%) |
|--------------|--------------|------------------|
| Norte | 7.434.781 | 36,1 |
| Nordeste | 5.172.156 | 25,1 |
| Sul | 4.556.462 | 22,1 |
| Sudeste | 2.254.348 | 10,9 |
| Centro-Oeste | 1.188.290 | 5,8 |
| Total | 20 606 037 | 100,0 |

Fonte: Adaptado do IBGE, 2017

Os maiores produtores de mandioca são os estados do Pará e Paraná, como pode ser visto na Figura 1. Ambos ganham destaque na produção de farinha de mandioca e produção de fécula, respectivamente (PROENÇA *et al.*, 2017). Na Região Nordeste, o estado de Sergipe encontra-se como sexto maior produtor de mandioca (1,2%), o que denota a importância da cultura para o Estado (IBGE, 2017).

Percentual de participação dos estados na produção de mandioca no Brasil

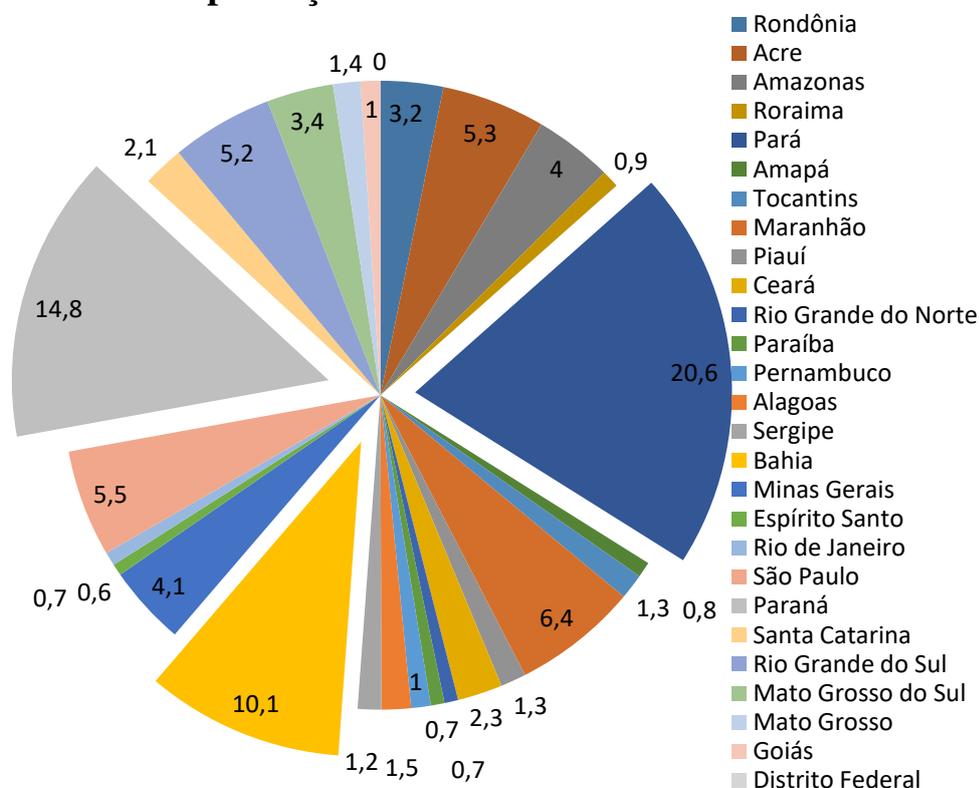


Figura 1: Percentual de participação dos estados na produção de mandioca no Brasil

Fonte: Adaptado do IBGE, 2017.

Segundo o SEBRAE (2012), a mandioca é uma planta perene, porém sua lavoura é considerada temporária devido ao seu ciclo de vida durar menos de um ano, sendo necessária a renovação de plantio. Ela possui alta resistência a adversidades climáticas como seca e elevadas temperaturas, o que explica o seu desenvolvimento em países tropicais. Seu consumo necessita de cozimento, podendo ser ingerida pura ou através de diversos pratos da culinária brasileira, além de ser transformada em bebidas como a Tiquira no Maranhão.

A mandioca *in natura* que possui destino doméstico pode ser transformada em farinha ou processada com intuito de retardar sua perecibilidade. Porém, a mandioca destinada à indústria passa por diversas etapas que irão variar de acordo com sua finalidade.

3.2 Produtos e resíduos da mandioca

Como foi visto anteriormente, anualmente são produzidos milhares de toneladas de raiz de mandioca no mundo, demonstrando a grande importância econômica desta cultura. Essa é utilizada como matéria-prima para a produção de farinha de diferentes granulometrias, as quais são processadas em sua grande maioria em casas de farinha, caracterizadas pelo uso de mão de obra familiar (EMBRAPA, 2011). A Figura 2 apresenta as etapas do processamento da mandioca para produção de farinha.

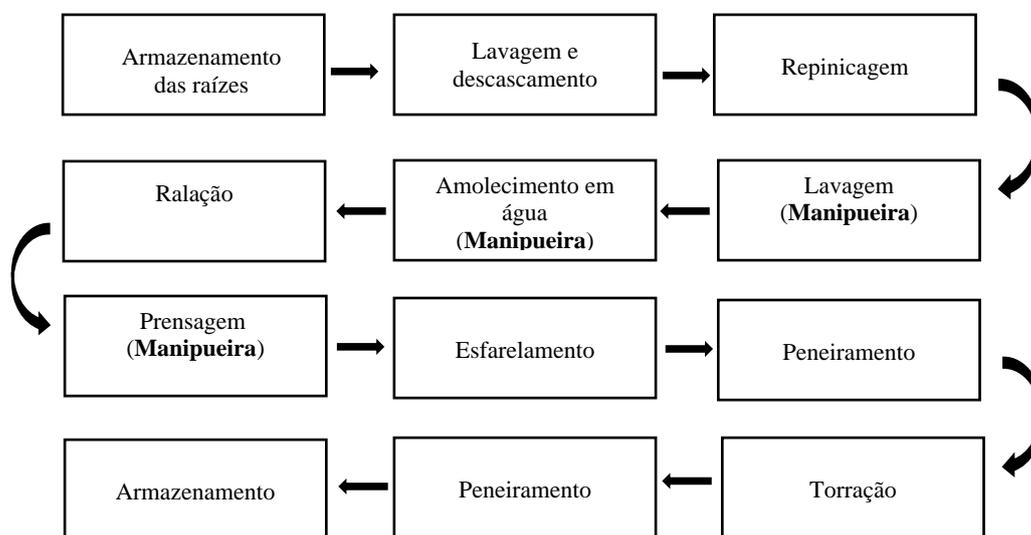


Figura 2: Etapas do processamento de mandioca para a produção de farinha

Fonte: Adaptado de Bezerra, 2006.

Além de produzir farinha, a mandioca é utilizada na produção de fécula. Esse carboidrato se apresenta em forma de pó branco e é utilizado em vários segmentos, como:

produção de alimentos, papel, medicamentos, têxtil, petrolífero, entre outros (EMBRAPA, 2011). A Figura 3 apresenta as etapas do processamento da mandioca para produção de fécula.

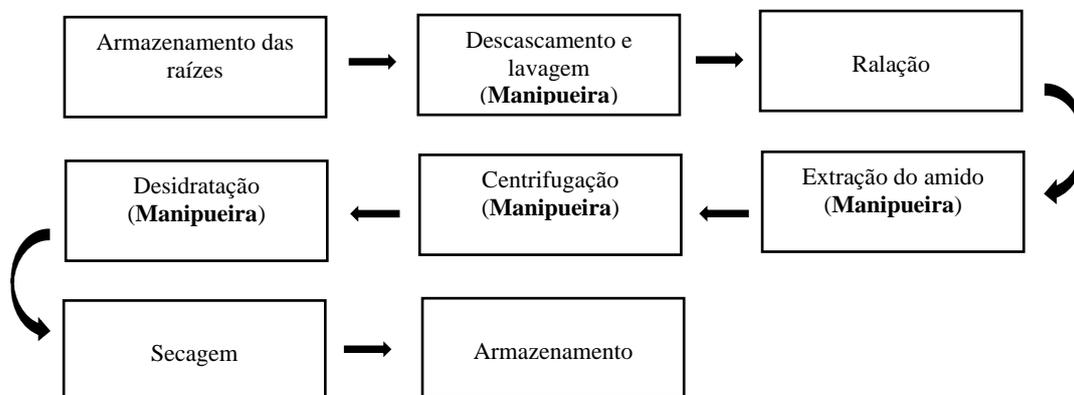


Figura 3: Etapas do processamento de mandioca para a produção de fécula

Fonte: Adaptado da Embrapa, 2003.

Esses processos são responsáveis pela formação de grande quantidade de resíduo sólido (hastes, cascas e bagaços) e líquido (manipueira). As hastes de mandioca estão disponíveis nos campos após a colheita e são utilizadas para a posterior propagação da cultura (SÁNCHEZ *et al.*, 2017). Enquanto que as cascas originadas do descascamento são normalmente empregadas na alimentação animal e/ou incorporadas ao solo como fertilizantes (EMBRAPA, 2011), podendo também ser usadas como adsorvente para a remoção de íons metálicos de águas fluviais (JORGETTO *et al.*, 2014) ou queimadas sob a forma de *pellets* (TORII *et al.*, 2011).

3.2.1 Manipueira

A manipueira gerada através da prensa da mandioca e lavagem de raízes e amido, é o resíduo mais importante em termos de volume, energia química desperdiçada e potencial poluidor, sendo necessário avaliar suas propriedades a fim de definir seu devido aproveitamento. A produção deste resíduo pode alcançar no mínimo 600 litros para cada tonelada de mandioca processada (CARVALHO, DE *et al.*, 2017).

Quando essas águas residuais são liberadas no ambiente podem contaminar o solo e cursos d'água, devido a presença de alta carga orgânica, e cianeto, um composto tóxico que origina-se da hidrólise de glicosídeos cianogênicos (lotaustralina e linamarina) contidos na mandioca (KAEWKANNETRA *et al.*, 2009). O primeiro efeito em águas subterrâneas e rios após a descarga do efluente é a redução dos níveis de oxigênio, devido ao seu alto conteúdo de compostos orgânicos. Sendo o resíduo gerado através da produção de farinha de mandioca responsável por maiores concentrações de matéria orgânica e linamarina quando comparado a produção de amido, uma vez que este último utiliza mais água e os poluentes são assim mais diluídos (SÁNCHEZ *et al.*, 2017).

No Nordeste do Brasil, onde a maioria das instalações de processamento de mandioca é de pequeno porte, os efluentes líquidos são descarregados sem qualquer tratamento próximo a estas instalações, poluindo as águas subterrâneas, rios e solo, além de causar séria ameaça à fauna. Cerca de 20% das águas residuais são evaporadas em lagoas abertas, e seus nutrientes são perdidos, podendo gerar eutrofização dos cursos d'água. As condições hidrológicas particulares desta região, com rios intermitentes, agravam este problema (SÁNCHEZ *et al.*, 2017). A Tabela 3 apresenta a composição média da manipeira gerada através da produção de farinha e amido.

Tabela 3: Composição média das águas residuais do processamento de mandioca da indústria de amido e farinha

| Componentes | Composição média |
|---|-------------------------|
| Carboidratos totais (g.L ⁻¹) | 32,9 |
| Proteína (g.L ⁻¹) | 1,5 |
| Açúcares redutores (g.L ⁻¹) | 14,4 |
| Açúcares não-redutores (g.L ⁻¹) | 18,6 |
| Nitrogênio total (g.L ⁻¹) | 0,9 |
| Fósforo (mg.L ⁻¹) | 549,0 |
| Potássio (mg.L ⁻¹) | 1339,2 |
| Cálcio (mg.L ⁻¹) | 162,6 |
| Magnésio (mg.L ⁻¹) | 243,0 |
| Enxofre (mg.L ⁻¹) | 50,3 |
| Ferro (mg.L ⁻¹) | 7,6 |
| Zinco (mg.L ⁻¹) | 3,8 |
| Manganês (mg.L ⁻¹) | 1,2 |
| Cobre (mg.L ⁻¹) | 0,5 |

| Componentes | Composição média |
|---|------------------|
| Sódio (mg.L ⁻¹) | 51,7 |
| pH | 5,4 |
| DQO solúvel (gO ₂ .L ⁻¹) | 13,8 |
| DQO (gO ₂ .L ⁻¹) | 20,6 |
| NH ₄ (mg.L ⁻¹) | 41,4 |
| NO ₃ (mg.L ⁻¹) | 24,3 |
| Cianeto (mg.L ⁻¹) | 16,4 |

Fonte: Adaptado de Carvalho, de *et al.*, 2017.

Tendo em vista o conteúdo orgânico biodegradável e a expressiva concentração de nutrientes, diversas alternativas de aproveitamento de manipueira vêm sendo investigadas ao longo dos anos, entre elas: produção de biossurfactantes (CAVALCANTE FAI *et al.*, 2015), produção de hidrogênio (KHONGKLIANG *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2010), produção de Polihidroxialcanoatos (PHA) (CHALEOMRUM *et al.*, 2014) e produção de bioenergia (PALMA *et al.* 2017; KUCZMAN *et al.*, 2017; GLANPRACHA e ANNACHHATRE, 2016). Não obstante, torna-se de extrema importância o tratamento deste efluente, para que este seja reaproveitado de maneira mais eficiente.

Um exemplo são as plantas de tratamento da mandioca, que tratam seus efluentes usando tanques de decantação para remover matéria sedimentar e turbidez e realiza uma espécie de tratamento biológico, além de lagoas anaeróbias para uma melhor remoção da demanda bioquímica de oxigênio e ácido cianídrico. No entanto, essas lagoas produzem mau cheiro devido a geração de gás sulfídrico, bem como emitem gás carbônico e metano para a atmosfera, e exigem uma área considerável em torno de fábricas (SÁNCHEZ *et al.*, 2017).

3.2.1.1 Toxicidade

Muitas plantas utilizadas na alimentação de seres humanos e animais apresentam íon cianeto (CN⁻) ligado aos glicosídeos cianogênicos em sua composição, que por meio da hidrólise enzimática realizada pela linamarase libera o composto tóxico. A mandioca faz parte desse grupo, a qual possui em sua composição glicosídeos cianogênicos: lotaustralina e a linamarina, sendo essa última predominante, as quais encontram-se representadas pela Figura 4. Quando o tecido vegetal da mandioca é processado ou triturado para fins de ingestão, as enzimas do tecido vegetal entram em contato com os glicosídeos gerando a liberação de ácido

cianídrico. Esses glicosídeos estão presentes em toda planta, e podem apresentar diferentes concentrações de acordo com a idade e tipo da planta, e condições de cultivo (CAGNON *et al.*, 2002).

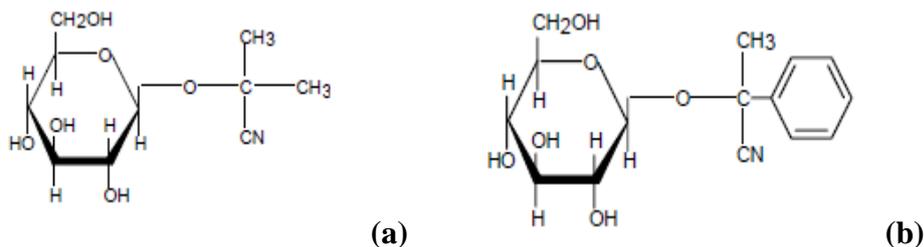


Figura 4: Glicosídeos cianogênicos presentes na mandioca: Lotaustralina (a) e a Linamarina (b)

Fonte: Simeonova e Fishbein, 2004.

Segundo Vetter (2000), o nitrogênio disponível nos solos está relacionado com a síntese de glicosídeos cianogênicos da mandioca. A metabolização desse elemento irá depender dos microrganismos presentes no solo, afetando sua absorção pela planta e, conseqüentemente, o teor de ácido cianídrico. O nitrogênio desempenha um importante papel no desenvolvimento das plantas, porém durante o processo de nitrificação do nitrogênio causa acidificação do solo.

As mandiocas bravas recebem esse nome por possuir alto grau de toxicidade (superior a 100mg de HCN/kg de polpa fresca de raiz) e são utilizadas na fabricação de farinha e fécula, enquanto a macaxeira, aipim ou mandioca de mesa possui baixo teor de ácido, sendo necessário poucos procedimentos para o seu consumo (VALLE *et al.*, 2004). Após seu processamento, essa raiz é responsável pela produção de manipueira, a qual também apresenta ácido cianídrico em sua composição, podendo variar de acordo com o processo.

O cianeto geralmente existe na forma de um sal simples (KCN, NaCN e HCN) ou como parte de um complexo. Em solos, cianetos formam complexos de ligações fracas com metais encontrados em efluentes industriais, como cobre, ferro, zinco e níquel. Cianetos como o íon cianeto e o cianeto de hidrogênio são considerados os mais tóxicos (BAEISSA, 2015).

O cianeto é uma substância letal, sendo responsável pela morte de milhares de pessoas durante séculos. Quando inalado, absorvido pela pele ou trato intestinal, essa substância reage com a hemoglobina formando a cianohemoglobina, a qual interrompe a cadeia respiratória. Rapidamente distribuída pelo corpo, apresenta altos níveis no fígado, pulmões, cérebro e sangue (SIMEONOVA e FISHBEIN, 2004). A Tabela 4 apresenta os efeitos das concentrações de cianeto para a saúde humana.

Tabela 4: Efeitos das concentrações de cianeto para a saúde humana

| Concentração ($\mu\text{g/L}$) | Exposição (min.) | Efeito |
|----------------------------------|------------------|-------------------|
| 50 a 60 | 20 a 60 | Sem efeito |
| 60 a 150 | 30 a 60 | Pode causar morte |
| 150 a 200 | > 30 | Fatal |
| 200 a 300 | > 10 | Fatal |
| > 300 | Instantânea | Fatal |

Fonte: Simeonova e Fishbein, 2004.

O cianeto e compostos ciano também são tóxicos para arqueas formadoras de metano. A toxicidade ocorre em concentrações de cianeto $> 100\text{mg / L}$, no entanto a toxicidade do cianeto é reversível. (GERARDI, 2003).

Segundo a Resolução CONAMA n° 397/2008, o descarte de qualquer efluente deve apresentar no máximo $0,2\text{ mg/L}$ cianeto livre e o $1,0\text{ mg/L}$ cianeto total. Em geral, por razões de ambiente, os sistemas convencionais de desintoxicação química são preferidos, mesmo que representem custos operacionais mais elevados. No entanto, para a maioria das plantas industriais menores, ainda é comum permitir degradação de cianeto em tanques de armazenamento de rejeitos. Resultado da combinação de diferentes processos (volatilização, fotodecomposição, oxidação química, oxidação microbiana, precipitação química, hidrólise e precipitação em sólidos) ocorrendo por longos períodos (DOBROSZ-GÓMEZ *et al.*, 2017).

Tendo em vista a elevada geração de efluentes com uma concentração relativamente alta de espécies cianídricas, surge a crescente necessidade de desenvolvimento de tecnologias de tratamento cada vez mais eficientes e de baixo custo. Dessa forma, o trabalho de Ugwu e Agunwamba (2012) revelou uma redução significativa no teor de cianeto da manipueira através de tratamento alcalino com diferentes concentrações de NaOH. Já Kaewkannetra *et al.*, 2009, demonstraram a capacidade da bactéria *Azotobacter vinelandii* na remoção de cianeto das águas residuais de fábricas de mandioca. Sob outra perspectiva, Palma *et al.* (2017) provou que o calcário dolomítico é um agente alcalinizante adequado para o tratamento de manipueira de rápida acidificação em sistemas contínuos monofásicos.

3.3 Métodos de baixo custo de tratamento da manipueira

Devido à alta toxicidade da manipueira, formas de tratamento são analisadas, principalmente em países tropicais em desenvolvimento onde há alta produção e consumo de mandioca. Sendo assim, o presente trabalho é destinado ao tratamento da manipueira, por meio de estabilização de pH utilizando carbonato de cálcio presente nas conchas e redução da concentração de cianeto através de atividade fotocatalítica do TiO_2 P25 sob luz visível.

3.3.1 Estabilização de pH utilizando carbonato de cálcio presente nas conchas de ostra

Devido ao crescimento populacional, alguns resíduos alimentares estão se tornando ameaças ao meio ambiente. A concha de ostra, um desses resíduos disponíveis em abundância, representando quase 1/3 da produção total de conchas de moluscos bivalves, tem sido um problema global (LU *et al.*, 2018). A ostra é uma das importantes fontes de alimento da aquicultura, especialmente em faixas litorâneas (BOYJOO *et al.*, 2014). Seus resíduos representam cerca de 60-70% do seu peso após a utilização destes alimentos (LI *et al.* 2015), e quando são despejados em lixões causam sérios problemas ambientais, além de doenças como diarreia, malária e dengue, geração de gases como sulfeto de hidrogênio e amônia a partir da decomposição microbiana de restos de carne, e proliferação de animais nocivos (VARHEN *et al.*, 2017).

As conchas de ostras são compostas principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3), então elas podem ser um recurso sustentável para a demanda deste mineral (HUANG *et al.* 2018). A disponibilidade mundial de CaCO_3 , a não-toxicidade para o corpo humano torna este material um tema interessante e atraente para cientistas e pesquisadores se aprofundarem (BOYJOO *et al.*, 2014).

A atenção voltada a pesquisa da dissolução do carbonato de cálcio tem se mostrado de grande relevância, pois o carbonato de cálcio desempenha um papel importante no tamponamento de carbonatos na água. A cinética de dissolução do carbonato de cálcio está relacionada com a neutralização de lagos ácidos e processos de intemperismo (RYU *et al.*, 2010). A cal é um ativador alcalino amplamente utilizado, produzido a partir de calcário triturado que é calcinado entre 1000°-1200°C para remover moléculas de dióxido de carbono. O calcário triturado é um recurso natural não renovável cuja extração e consumo acarretam sérios danos ambientais, como a destruição de vegetação e erosão do solo, ocupando o campo e poluindo o meio ambiente. Assim, a substituição de calcário por resíduos contribuirá para

desenvolver uma indústria mais sustentável, além da promoção do equilíbrio socioambiental (LI *et al.* 2015). Portanto, encontrar formas de aproveitamento ambientalmente seguras e lucrativas para os resíduos de conchas de ostras tornou-se objeto de pesquisa, são exemplos a remoção de poluentes da água (JUNG *et al.*, 2016), neutralização da acidez da água da chuva (CHIOU *et al.* 2014) e produção de tijolos (LI *et al.* 2015).

A produção de biogás por meio de digestão anaeróbia da manipueira em reatores é altamente dependente do controle adequado do pH do sistema, devido a sua rápida acidificação, sendo esse controle geralmente realizado por dosagem de reagentes químicos como bicarbonato de sódio (NaHCO_3), bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) e hidróxido de sódio (NaOH), porém doses elevadas destes compostos prejudicam o desempenho econômico dos sistemas de digestão anaeróbia (FUESS *et al.*, 2017). Sendo assim, a utilização do carbonato de cálcio presente nas conchas de ostra torna-se uma alternativa economicamente viável devido a substituição de reagentes químicos. A sua aplicação é voltada ao controle da acidez da manipueira, visando a otimização da produção de biogás, além de agregar um novo valor aos resíduos de conchas.

3.3.2 Tratamento fotocatalítico

As reações fotoquímicas são economicamente viáveis. Seus processos requerem condições experimentais moderadas e evitam a geração de resíduos ácidos. Sendo a preparação da amostra uma das etapas mais importantes nos procedimentos analíticos, onde seus tratamentos variam de simples diluição a decomposições quantitativas que consomem tempo (ROCHA *et al.*, 2015).

É uma área interessante de pesquisa que trata também do desenvolvimento de tecnologias eficazes para a degradação de compostos químicos ou determinados grupos de poluentes, sendo os procedimentos desenvolvidos validados por tipo de efluentes a que se destinam (GAÇOL *et al.*, 2018).

A radiação ultravioleta (UV) permite a decomposição da amostra sob condições brandas, compreendendo comprimentos de onda entre 100 e 400 nm, os quais são classificados como UVA (315 - 400 nm), UVB (280 - 315 nm) e UVC (100 - 280 nm). No último intervalo, a radiação apresenta energia suficiente para romper as ligações químicas, e comprimentos acima de 200 nm é utilizada para tratamento de amostras (ROCHA *et al.*, 2015).

A maioria das reações químicas na química orgânica ocorre entre moléculas em um estado eletrônico estável, enquanto que na fotorreação uma substância química absorve os

fótons pela molécula e se desloca do estado fundamental para o estado excitado. Nas reações de foto-oxidação, a molécula de oxigênio na presença de luz e na presença de um fotocatalisador se transforma em oxigênio mais ativo (KHAYYAT E ROSELIN, 2018).

Porém, são observadas algumas limitações devido às fontes de radiação utilizadas como as lâmpadas de vapor de baixa pressão que emitem um número limitado de linhas, ou lâmpadas de deutério que apresentam baixa eficiência de conversão de energia elétrica em radiação. Devido a isso, estudos sobre processos de fotoconversão revelaram que as espécies H_2O_2 , O_3 e $S_2O_8^{2-}$ podem gerar radicais oxidantes, causando melhorias na radiação da amostra. O processo é favorecido na presença de O_2 dissolvido e radiação UV, sendo a energia depois transferida para moléculas orgânicas (ROCHA *et al.*, 2015). Segundo Mehrjouei *et al.* (2015), essas espécies oxidativas atacam os poluentes existentes na água e os oxidam gradualmente, reduzindo a quantidade de substâncias nocivas.

Os sistemas catalíticos heterogêneos são formados por mais de uma fase, diferenciando-se dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores, geralmente na forma sólida (TERAN, 2014). A fotocatalise heterogênea é um dos processos avançados de oxidação que acopla a ativação da luz com semicondutores que atuam como fotocatalisadores. Sendo a maioria das aplicações desse processo referente à purificação de água e ar ou a revestimentos / materiais autolimpantes para uso externo e interno (SIMONSEN, 2014).

O vazio de energia que se estende a partir do topo da banda de valência para a parte inferior da banda de condução (band gap) de diferentes semicondutores apresenta uma variação entre 2,2 e 3,2 eV, sendo a variação do comprimento de onda da luz necessária para a foto-atividade do semicondutor de 564 à 388 nm. Simonsen (2014) revela que muitos componentes orgânicos e inorgânicos podem sofrer oxidação fotocatalítica por meio de TiO_2 gerando substâncias menos danosas.

O TiO_2 é encontrado naturalmente em três formas alotrópicas: rutilo, anatásio e brookita (Figura 5). Sendo o anatásio a forma mais ativa, largamente utilizada como fotocatalisador. Devido a isso, a análise estrutural é um dos fatores importantes de determinação de seu desempenho fotocatalítico (CHEN *et al.*, 2013). Esse semicondutor é de baixo custo, atóxico, quimicamente estável em diferentes faixas de pH, não está sujeito a fotocorrosão, e seu band gap é de 3,2 eV (anatásio), em um comprimento de onda de 388 nm que se situa na região UV (SIMONSEN, 2014).

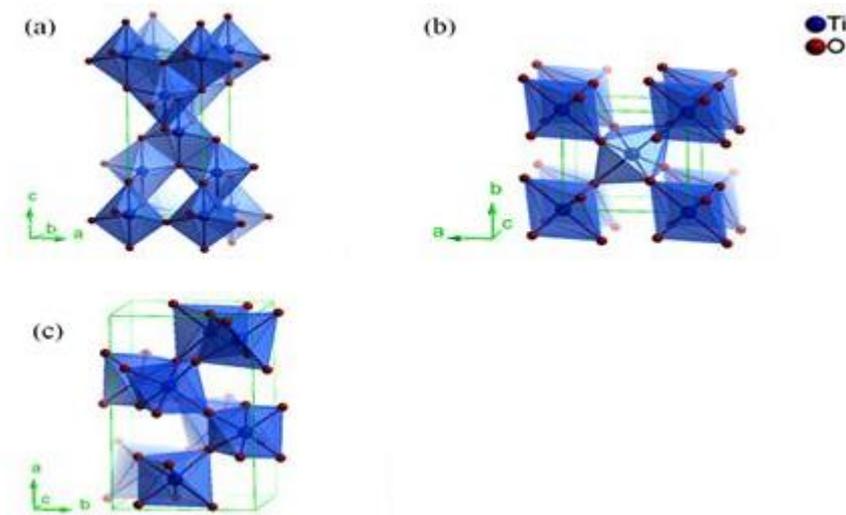


Figura 5: Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita.

Fonte: MA et al., 2014.

Dentre os mecanismos propostos para processos envolvendo TiO_2 , o mais amplamente aceito é baseado na formação de radicais hidroxila na superfície semicondutora após adsorção de moléculas de água. Sob irradiação UV, elétrons na estrutura cristalina do TiO_2 são promovidos a partir da banda de valência (e_{vb}^-) à banda de condução (e_{cb}^-), deixando uma vacância na banda de valência (h_{vb}^+). A carga positiva gerada causa ruptura homolítica das moléculas de água, produzindo o radical hidroxila (ROCHA *et al.*, 2015). Porém, esses elétrons se encontram no estado excitado na banda de condução, podendo gerar uma recombinação dos elétrons e a vacância na banda de valência pode ser ocupada rapidamente liberando energia na forma de calor ou fótons improdutivos sem sofrer qualquer fotoreação (NI *et al.*, 2007). As equações 1 e 2 descrevem as vias simplificadas envolvidas no estudo heterogêneo da geração do radical.



Simonsen (2014) afirma que muitos estudos estão sendo realizados a fim de obter melhores resultados na atividade fotocatalítica do TiO_2 . Sendo analisadas algumas abordagens, como a inibição da recombinação, aumentando assim a separação da carga, a eficiência do processo fotocatalítico e o aumento da amplitude de resposta do comprimento de onda, ou seja, excitação da largura de banda dos semicondutores por luz visível.

Por outro lado, Baeissa (2015) mostrou os efeitos de alterar o conteúdo de enxofre na atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 na oxidação de cianeto sob irradiação de luz visível. Seus resultados revelaram que a atividade fotocatalítica aumentou de 10% para 100%, com um aumento em enxofre de 0 a 0,3% em peso. No entanto, o aumento de enxofre acima 0,3% em peso levou a uma diminuição da atividade fotocatalítica de 100% para 99%. Essa diminuição foi observada porque um alto conteúdo de enxofre dificulta a penetração de luz na superfície do semicondutor, diminuindo assim seu desempenho fotocatalítico, no que diz respeito à oxidação do cianeto.

Já Chiang *et al.* (2002) analisaram a oxidação do cianeto por meio do fotocatalisador TiO_2 dopado com óxido de cobre II. A presença de íons Cu^{2+} no sistema $CN^- / TiO_2/UV$ retardou significativamente o foto-oxidação do cianeto. A concentração de dopante variou de 0,05 a 10% em peso de Cu, verificando que a taxa de foto-oxidação do cianeto assistida com o catalisador dopado foi melhorada ligeiramente a 0,10% em peso de Cu. Qualquer aumento adicional da concentração de dopante de cobre diminuiu a taxa de oxidação marcadamente. Em todos os casos, o cianeto estava sendo oxidado em cianato, o produto final do cianeto na foto-oxidação.

A oxidação do cianeto é possível através da reação de CN^- com hidroxilas de superfície ou buracos. O passo inicial da oxidação fotocatalítica do cianeto é a formação de radical cianeto, que posteriormente dimeriza para formar cianogênio. Finalmente, a molécula de cianogênio sofre dismutação sob condições alcalinas para gerar cianeto e cianato. O cianato produzido é ainda oxidado para gerar NO_3^- e CO_2 . As reações correspondentes são apresentadas a seguir (CHIANG *et al.*, 2002).



3.4 Digestão anaeróbia

A remoção de poluentes durante o tratamento de águas residuais é realizada a fim de atingir padrão de descarte ambiental exigido. Sendo estes, geralmente, classificados em: preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar é responsável pela remoção de sólidos maiores, o primário pela remoção de sólidos sedimentáveis e parte da

matéria orgânica, o secundário através de mecanismos biológicos visa a remoção de matéria orgânica e alguns nutrientes, e o terciário é responsável pela remoção de compostos geralmente tóxicos e não-biodegradáveis (VON SPERLING e CHERNICHARO, 2005).

Enquanto os tratamentos preliminar e primário são predominantemente físicos, o tratamento secundário (estágio biológico) é realizado por meio de microrganismos consumidores de matéria orgânica. Seu principal objetivo é a remoção de DBO solúvel que não pode ser removida por mecanismos físicos e matéria orgânica suspensa, que são sólidos mais finos presentes no resíduo líquido (SPERLING e LEMOS CHERNICHARO, 2005).

Dentre os processos de tratamento biológico de águas residuais, a digestão anaeróbia tem se destacado, sendo esta responsável pela degradação de grande quantidade de compostos orgânicos (GERARDI, 2003), reduzindo potencialmente a poluição gerada por resíduos líquidos (AMAYA *et al.*, 2013). O processo de decomposição anaeróbia de matéria orgânica à produção de metano passa por fases distintas, nas quais estão presentes diferentes grupos de microrganismos específicos. Estes grupos trabalham em sequência, de forma que o produto de um grupo é utilizado como substrato para outro. Esse processo de degradação é subdividido em quatro fases principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Segundo Gerardi (2003), a hidrólise consiste na transformação de macromoléculas insolúveis como carboidratos, gorduras e proteínas em compostos menores, por meio de bactérias fermentativas hidrolíticas. Os compostos solúveis gerados na primeira fase são degradados por bactérias fermentativas na fase acidogênica, as quais produzem dióxido de carbono, hidrogênio, álcoois, ácidos orgânicos e alguns compostos orgânicos de nitrogênio e enxofre. Sendo o acetato considerado o ácido orgânico mais importante devido a sua utilização como substrato para geração de metano. A fase acetogênica é uma fase intermediária responsável pela geração de substrato para a fase metanogênica, como: hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. Durante a última fase, o metano é formado principalmente por esses substratos, e os ácidos, álcoois e compostos orgânicos de nitrogênio que não são degradados pelas arqueas formadoras de metano se acumulam no sobrenadante do biodigestor, sendo responsáveis pelas altas taxas de demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Na Figura 6 estão representadas as fases do processo de digestão anaeróbia.

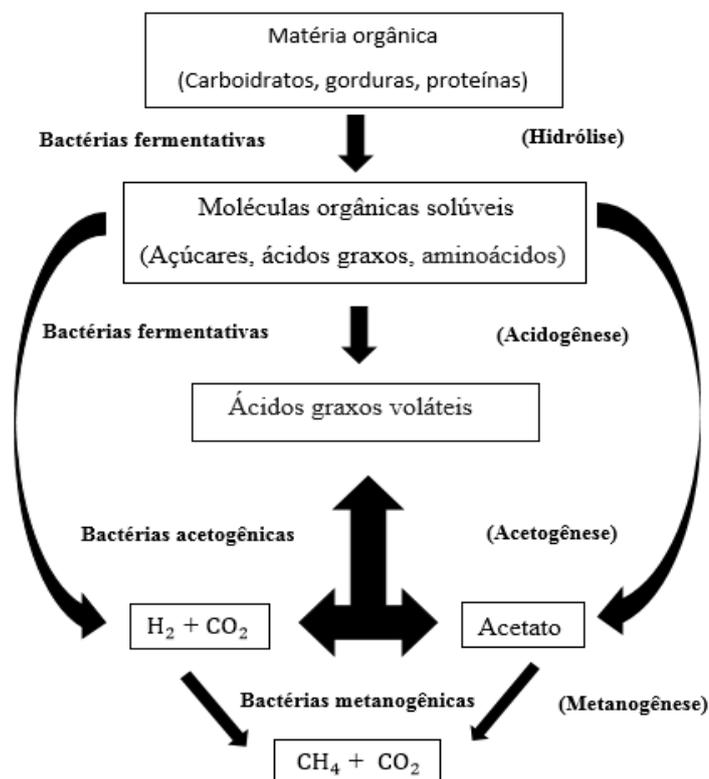


Figura 6: Representação esquemática do processo de digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de Amaya *et al.*, 2013.

3.4.1 Fatores que afetam a digestão anaeróbia

Durante a realização das pesquisas são analisadas algumas variáveis que influenciam o desempenho de reatores anaeróbios, como a presença de materiais tóxicos, variações bruscas de temperatura e pH e aumento da taxa de carregamento orgânico. Devido a isso, são normalmente avaliados alguns parâmetros, como os ácidos graxos voláteis, alcalinidade, pH, relação de acidez e alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), e sólidos voláteis.

Variações de temperatura influenciam as atividades das bactérias produtoras de metano e bactérias formadoras de ácidos. As bactérias podem ser divididas em quatro grupos (psicrófilos, mesófilos, termófilos e hipertemófilos) de acordo com as faixas de temperatura necessárias para o seu desenvolvimento. Porém, na faixa de temperatura de 30 a 35°C encontra-se a maioria das arqueas formadoras de metano, sendo que a partir de 32°C deve-se observar a relação de acidez e alcalinidade devido a formação de ácidos voláteis. O desempenho dos reatores também é influenciado pela alcalinidade e pH do sistema anaeróbio. A maioria das arqueas metanogênicas apresentam desempenhos significativos com pH entre

6.5 e 7.8. Sendo assim, a manutenção de estabilidade de pH está relacionada com o aumento de alcalinidade do sistema, sendo muitas vezes necessário adicionar produtos químicos a fim de corrigi-lo (CHOONG *et al.*, 2017). Em relação a demanda química de oxigênio, a produção de biogás deve equilibrar-se com a máxima redução de DQO por unidade de volume digerido (MUSSOLINE *et al.*, 2012).

Nesse sentido, uma variedade de reatores anaeróbios é analisada a fim de minimizar esses problemas operacionais e aumentar a produção de metano. Em alguns casos, os tratamentos são realizados em fases separadas (acidogênica e metanogênica), devido a rápida acidificação da manipueira, ou são realizados pré-tratamentos do efluente voltados para a correção de pH e degradação de compostos tóxicos. Os reatores anaeróbios podem ser classificados de diversas formas de acordo com sua aplicação. Seguem abaixo alguns tipos utilizados no tratamento de águas residuais de mandioca por diferentes autores.

Palma *et al.* (2017) utilizaram calcário dolomítico em um reator anaeróbio de fluxo horizontal para o tratamento de manipueira de rápida acidificação, provando a eficiência do processo por meio de aumento na alcalinidade, e pH que apresentou valores acima de 7,0. A performance do reator indicou o potencial para o uso de quantidades reduzidas de calcário dolomítico em reatores com altos índices de vazios (>90%). Por outro lado, o reator necessita ser otimizado devido a necessidade de lavagem periódica ou substituição das rochas.

Já Glanpracha e Annachhatre (2016), realizaram em um reator semicontínuo a codigestão anaeróbia da polpa de mandioca contendo cianeto com esterco suíno. Seu estudo revelou uma redução de cianeto (0,5mg/L) sem inibição da fase metanogênica. Porém, com o aumento da taxa de carregamento orgânico foi observado um acúmulo de ácidos graxos voláteis representando uma falha no sistema.

No caso de Kuczman *et al.* (2017), os autores analisaram os efeitos da recirculação de biogás (agitação) em um reator horizontal com meio de suporte de bambu. Essa agitação melhorou o desempenho do reator reduzindo formação de crostas no fundo, contribuindo para o fluxo de efluentes, reduzindo a DQO e mantendo a produção de biogás. O processo permaneceu estável devido a retenção de biomassa realizada pelo meio de suporte.

Em alternativa, Jijai *et al.*(2015) operaram reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB) em diferentes tempos de retenção hidráulica, usando diferentes tamanhos de grânulos de fontes distintas, comprovando que os tamanhos dos grânulos afetaram muito o desempenho do reator e a produção de biogás.

3.4.2 Reator anaeróbio em batelada

O reator anaeróbio em batelada sequencial (Figura 7) é uma variação do reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB). Sendo utilizado um volume maior que o de um sistema de fluxo contínuo. O volume e o tempo necessários para diferentes etapas de reação dependem de características do afluente, concentração de biomassa, qualidade do efluente e temperatura do processo. Os reatores anaeróbios em batelada sequencial são capazes de alcançar um eficiente tratamento de águas residuais relativamente diluídas e a temperaturas mais baixas do que o esperado (BORJA E RINCÓN, 2017). Além disso, com os fatores influenciadores em níveis apropriados, os padrões de efluentes podem ser atingidos através do controle adequado da duração do ciclo e operação de descarga de reações em lote (AKIL e JAYANTHI, 2012).

Esse tipo de reator opera seguindo etapas cíclicas como: alimentação, reação, estabilização e descarga. No decorrer da duração dos ciclos, os microrganismos ficam expostos a variações da concentração do substrato, gerando altas taxas de conversão de substrato e eficiência na floculação e decantação da biomassa. Sendo assim, altas concentrações de substrato no início de cada ciclo resultam em elevada atividade metabólica e remoção de carga do substrato, causando no final uma baixa produção de biogás e permitindo uma boa fixação de lodo. (AKIL e JAYANTHI, 2012).

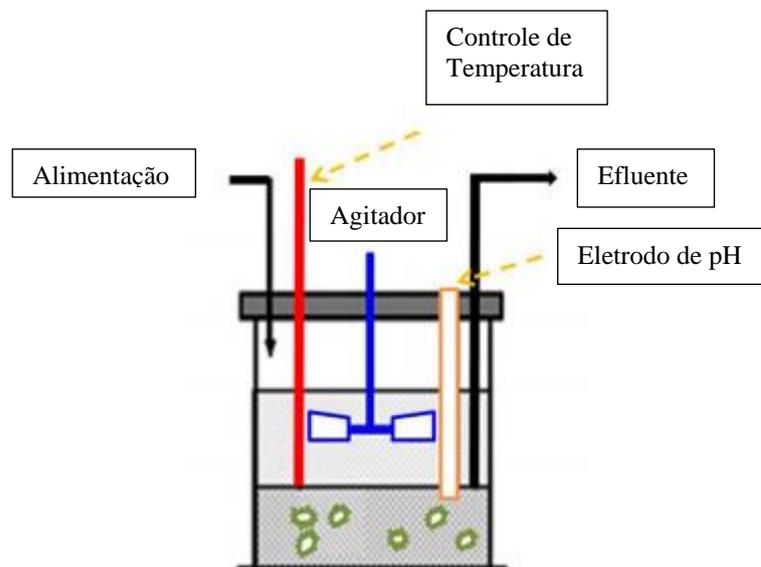


Figura 7: Esquema do reator anaeróbio em batelada.

Fonte: Adaptado de Borja e Rincón, 2017.

3.4.3 Inóculo

Segundo Koch *et al.*, 2017, a origem do inóculo possui papel fundamental da geração de metano com diferentes substratos. A adequação do inóculo é avaliada por parâmetros químicos, bem como o seu desempenho usando substratos definidos. Os tipos de inóculo mais utilizados são coletados de fontes como digestores de lodo de esgoto, usinas de biogás agrícola e instalações de tratamento de resíduos biológicos. Em seu trabalho é sugerido que a degradação seja mais rápida para os inóculos já adaptados ao substrato a ser utilizado, sendo assim o inóculo conhecido deve ser preferido quando o intuito é limitar a duração do teste.

3.4.4 Biogás

O biogás consiste em 60-80% de metano e 40-20% de dióxido de carbono, além de traços de outros gases, e pode ser utilizado como combustível para geração de energia térmica e/ou elétrica (AMAYA *et al.*, 2013). A taxa vs. velocidade de produção de gás, mais especificamente a produção de metano, pode ser um bom indicador do estado metabólico de um biodigestor. A redução dessas taxas quando comparadas com a taxa de influência da matéria orgânica, alerta para o acúmulo de ácidos solúveis na fase líquida. Os principais componentes da fase gasosa de um digestor anaeróbico são metano e dióxido de carbono, onde as proporções de ambos os gases variam com o desequilíbrio do digestor. Uma melhor compreensão da microbiologia da digestão anaeróbia leva ao conhecimento da presença de alguns outros gases (H_2 , CO , H_2S , NH_3), os quais dependem da composição inicial dos substratos. O H_2S é um gás corrosivo e pode afetar os canos e as conduções no sistema de digestão. Nesse sentido, o biogás de substratos ricos em compostos de enxofre requer um processo de limpeza antes do uso. Resíduos e águas residuais provenientes de explorações suínicas tem um alto conteúdo em ureia, sendo assim, o biogás produzido a partir desses resíduos geralmente tem NH_3 que também pode gerar problemas de corrosão e uma diminuição no valor energético do biogás (BORJA e RINCÓN, 2017).

3.5 Automatização da aquisição de dados

A coleta e análise de dados é uma das etapas mais importantes na pesquisa, sendo realizado durante décadas de forma manual. Porém, na maioria das vezes, esse tipo de procedimento pode ser responsável pela geração de erros de leitura afetando os resultados da pesquisa. A fim de reduzir as falhas e otimizar os processos são desenvolvidos sistemas

automatizados de acordo com a necessidade do usuário. Entre as tecnologias de ampla utilização, mais acessíveis e de baixo custo, destaca-se o Arduino.

O Arduino UNO é uma placa eletrônica contendo um chip microcontrolador. Ele pode ser alimentado via conexão USB ou fonte externa. Sendo usado como interface USB para comunicação com o computador um microcontrolador ATMEGA16U2, o qual possibilita o upload do código binário gerado após a programação ser compilada. A placa possui pinos de entrada e saída digitais e analógicas. Sua aplicação é diversificada, podendo ser utilizado em pesquisas, indústrias, residências, entre outros. Nele podem ser conectados sensores de pH, temperatura, pressão, vazão, nível, umidade e muitos outros componentes comumente usados em diversos projetos (ARDUINO, 2018).

O desempenho desses componentes depende de comandos lógicos carregados na memória, sendo necessário carregar as instruções lógicas (software) em linguagem C+ na memória e executá-las. O programa é composto de diversos recursos, entre eles, variáveis, tipos de dados, atribuição, operador, função, chamada de função, valor de retorno, parâmetros, estruturas de controle e comentários.

As variáveis são utilizadas para armazenamento de dados, sendo necessário realizar a declaração da variável no programa. Os tipos de dados são referentes ao tipo de informação armazenada em cada variável. A atribuição significa armazenar um valor em uma variável, tendo como objetivo determinar as funções de cada pino. O operador é um conjunto de caracteres que serve para operar sobre uma ou mais variáveis ou constantes. A função é definida como comandos que podem ser utilizados várias vezes no decorrer do programa. A chamada de função significa executar os comandos já definidos na declaração, após esse recurso é executado o valor de retorno, devolvendo um determinado valor. Os parâmetros são utilizados no envio de informações para a função quando é chamada. As estruturas de controle são blocos de comandos que modificam o fluxo de execução de do código do programa. E por fim, o comentário que serve como lembrete, armazenando informações sobre o código sem ser executado (ARDUINO, 2018).

O presente trabalho utilizou sensores de temperatura e pH, os quais serão apresentados na metodologia. Esses serão controlados por Arduino, tendo seus dados enviados a um computador por meio de entrada USB, facilitando a leitura dos dados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM), no Laboratório de Resíduos e Efluentes (LTRE) e Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (Nuesc) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes.

De acordo com o que foi exposto anteriormente, o presente trabalho realizou o pré-tratamento do efluente: correção do pH da manipueira utilizando carbonato de cálcio presente nas conchas e, em seguida, a fotocatalise do cianeto sob luz visível utilizando o fotocatalisador TiO_2 P25. A função do pré-tratamento é condicionar a manipueira para a produção de biogás, visando a otimização do processo.

4.1 Caracterização do efluente

4.1.1 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

Foi utilizado o método colorimétrico padrão de refluxo fechado para a determinação da DQO, utilizando dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em meio ácido, contendo sulfato de prata (Ag_2SO_4) como catalisador e sulfato de mercúrio (HgSO_4) para eliminar a interferência de cloretos presentes na amostra. As amostras de manipueira (1 mL) foram diluídas para 100 mL de água destilada, a fim de contemplar as faixas de DQO da curva-padrão. Logo em seguida, as soluções foram adicionadas a tubos de ensaio, e, os tubos colocados no digestor, por duas horas, a 150°C . Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a leitura direta da absorvância em espectrofotômetro (Hach, DR 5000) foi realizada. Para a preparação dos brancos utilizou-se água destilada em substituição às amostras. E os valores de absorvância a 600nm foram convertidos em DQO através de uma curva padrão previamente preparada, usando biftalato de potássio como substância padrão (APHA *et al.*, 2012). A curva de calibração de DQO é representada na Figura 8.

A eficiência da remoção da DQO nos testes de biodegradabilidade anaeróbia é calculada seguindo a Equação 7:

$$\%DQOremov = \frac{DQOi - DQOf}{DQOi} \times 100$$

Eq. 7

Sendo:

%DQO remov = porcentagem de DQO removida

DQOi = DQO inicial do efluente a ser tratado

DQOf = DQO do efluente após o tratamento

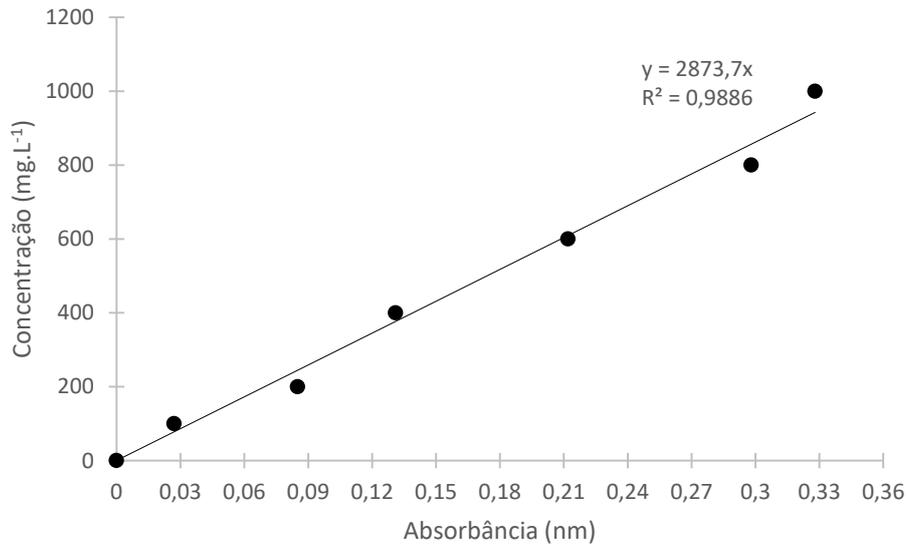


Figura 8: Curva de calibração de DQO

4.1.2 Determinação de Sólidos suspensos totais, fixos e voláteis

A determinação dos sólidos suspensos totais, fixos e voláteis foi realizada com amostras filtradas, sob vácuo, em filtros de vidro com porosidade de 1,2 μ m. Os filtros com resíduos retidos foram colocados em cápsulas de porcelana previamente taradas – M_0 (após serem secas em mufla por 2 horas e resfriadas em dessecador). Os conjuntos cápsulas e filtros com amostras foram aquecidos em estufa a 105°C até massa constante – M_1 . Posteriormente a esta etapa, os conjuntos foram levados à mufla, a 550°C, durante 15 minutos, resfriados em dessecador e pesados – M_2 . As concentrações dos sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV) são calculadas através das equações 8, 9 e 10 a seguir:

$$SST = \frac{(M1-M0)*1000}{Va} \quad \text{Eq. 8}$$

$$SSF = \frac{(M2-M0)*1000}{Va} \quad \text{Eq. 9}$$

$$SSV = \frac{(M1-M2)*1000}{Va} \quad \text{Eq. 10}$$

Sendo:

SST: sólidos suspensos totais (mg.L⁻¹)

SSF: sólidos suspensos fixos (mg.L⁻¹)

SSV: sólidos suspensos voláteis (mg.L⁻¹)

M0: massa da cápsula vazia (g)

M1: massa do conjunto (cápsula + filtro com resíduo) após estufa (g)

M2: massa do conjunto (cápsula + filtro com resíduo) após mufla (g)

Va: volume da amostra (L)

4.1.3 Determinação de cianeto da manipueira

A determinação de cianeto foi realizada pelo método colorimétrico 4500-CN⁻ E. As amostras de manipueira (1 mL) foram diluídas para 100 mL de solução de diluição de hidróxido de sódio (NaOH, 0,04M), a fim de contemplar as faixas de concentração de CN⁻ da curva-padrão. Para o desenvolvimento da cor foi utilizado 1 mL da amostra diluída, 1 mL de acetato tampão, 2 mL de cloramina-T, 5 mL de ácido barbitúrico-piridina e 39 mL da solução de diluição de NaOH, avolumando com água destilada em um balão de 50 mL. Para a preparação dos brancos utilizou-se água destilada em substituição às amostras. Os valores de absorvância em espectrofotômetro (Hach, DR 5000) a 578nm foram convertidos em concentração de cianeto através de uma curva-padrão previamente preparada, utilizando cianeto de potássio (KCN, EXODO, 99,5%) como substância de referência. Para a geração da curva foram preparados seis padrões contendo (0 – 0,2 mg CN⁻ .L⁻¹) (APHA *et al.*, 2012). A curva de calibração de cianeto é representada na Figura 9. E a porcentagem de degradação do cianeto foi calculada pela equação 11:

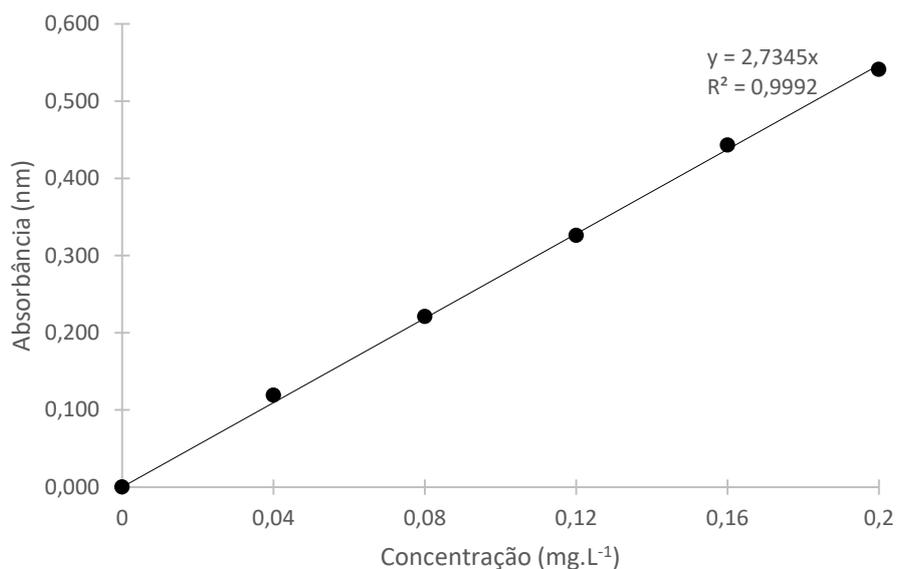


Figura 9: Curva de calibração de cianeto

$$\text{Degradação(\%)} = \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. 11}$$

4.1.4 Coleta e preparação do efluente

A manipueira foi coletada na casa de farinha localizada na zona rural do município de Campo do Brito, SE, Brasil (Latitude 10° 44' 00'' S, Longitude 37° 29' 36" W). A coleta foi realizada diretamente no local que armazena o resíduo líquido resultante da prensa da mandioca. O efluente foi estocado em recipientes plásticos esterilizados e armazenados a 4°C para conservação de suas características. Antes de ser utilizado nos experimentos, o efluente foi decantado, e filtrado a vácuo com membrana de porosidade igual a 40 µm. A caracterização físico-química da manipueira bruta está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Análise físico-química da manipueira bruta utilizada no experimento.

| | |
|--|---------|
| pH | 4,5 |
| DQO (mg O ₂ .L ⁻¹) | 89.660 |
| DBO (mg O ₂ .L ⁻¹) | 32.450 |
| Sólidos Totais (mg.L ⁻¹) | 57.920 |
| Sólidos Voláteis (mg.L ⁻¹) | 42.270 |
| Sólidos Fixos (mg.L ⁻¹) | 15.650 |
| Cianeto (mg.L ⁻¹) | 13,2 |
| Carbono Orgânico Total (mg.L ⁻¹) | 2580,30 |
| Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹) | 2870,00 |
| Fósforo Total (mg.L ⁻¹) | 198,7 |
| Potássio (mg.L ⁻¹) | 5,20 |
| Cálcio Total (mg.L ⁻¹) | 10,23 |
| Magnésio (mg.L ⁻¹) | 9,85 |
| Nitratos (mg.L ⁻¹) | 407 |
| Nitritos (mg.L ⁻¹) | 0,58 |
| Alcalinidade (mg.L ⁻¹) | 254 |
| Sulfatos (mg.L ⁻¹) | 82,9 |
| Fenóis Totais (mg.L ⁻¹) | 6,65 |

4.2 Preparação do calcário de conchas comercial e conchas de ostra naturais

O calcário de conchas comercial (Vitaplan, 32% Ca, 25% de CaO e 0,1% de MgO em m/m) foi inicialmente separado granulometricamente em meshes 18, 25, 30, 35, 40 e 50 a fim de identificar os intervalos que apresentaram o maior número de partículas retidas. Sendo assim, foram utilizados os intervalos com diâmetro variando entre 1,00 e 0,707 mm (mesh 18-25), e 0,595 e 0,500 mm (mesh 30-35), 0,420 e 0,297 mm (mesh 40-50). O calcário de

conchas foi lavado com água destilada e seco em estufa (60 °C, 24 h), resfriados em temperatura ambiente em um dessecador e posteriormente pesados. As conchas de ostra naturais passaram pelo mesmo tratamento e em seguida, foram trituradas usando uma prensa hidráulica para facilitar separação granulométrica. O pó das conchas de ostra foi peneirado com a mesma variação de diâmetro utilizada para o calcário de conchas comercial e, posteriormente, pesados (adaptado de PALMA *et al.*, 2017).

4.3 Montagem do sistema de monitoramento e coleta de dados

O sistema de monitoramento de pH e temperatura foi montado para facilitar a extração de dados durante as bateladas de estabilização de pH da manipueira. Os dados de pH e temperatura foram armazenados no cartão de memória em intervalos de 5 minutos. Foi utilizada no sistema uma placa lógica Arduino Uno, na qual foram conectados um sensor de temperatura DS18B20, um eletrodo de pH sonda Bnc com módulo sensor, um módulo cartão SD e cartão de memória e um RTC Ds3231. As conexões VCC são comuns aos componentes, onde são conectados a saída de 5V do arduino, com exceção do módulo SD que é alimentado com 3.3 V. As conexões GND também são comuns aos componentes, onde são conectados a saída terra do arduino. O diagrama do sistema de monitoramento e coleta de dados é ilustrado na Figura 10 e no Apêndice A encontra-se o código de programação em linguagem C.

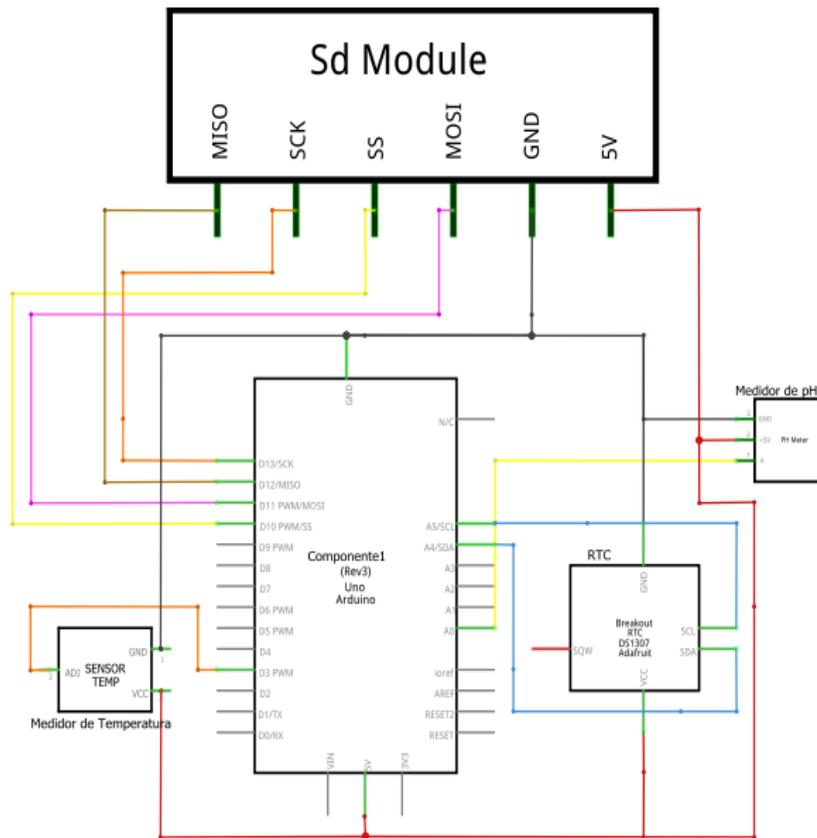


Figura 10: Diagrama do sistema de monitoramento e coleta de dados. Legenda: MISO (Master Input Slave Output), conectado na digital 12 do arduino; SCK (Serial Clock), conectado na digital 13 do arduino; SS (Slave Select), conectado na digital 10 do arduino; MOSI (Master Output Slave Input), conectado na digital 11 do arduino; GND (Ground), terra do arduino, 5V- alimentação.

4.4 Estabilização do pH da manipueira

A estabilização de pH da manipueira foi realizada em um reator de vidro boro silicato encamisado com volume de trabalho de 300 mL, sob agitação magnética constante. Os sensores do sistema de monitoramento de pH e temperatura foram acoplados nas saídas do reator. O reator foi vedado e sua temperatura foi mantida em 22 ± 1 °C com ajuda da circulação externa de água. O pó de conchas foi adicionado com uma razão de 1:4 (adaptado de Palma et al., 2017). Assim, em cada batelada foram introduzidos 75g de pó de conchas comercial a 300mL de manipueira. A mesma proporção foi utilizada para as conchas de ostra. O aparato experimental é ilustrado na Figura 11.

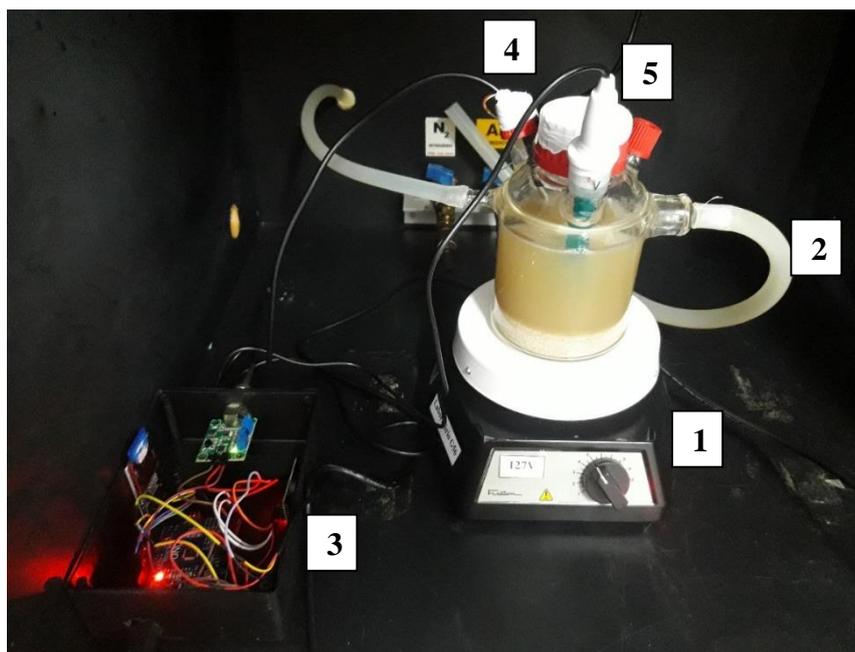


Figura 11: Sistema de estabilização de pH. Legenda: 1- Agitador magnético, 2- Circulação de água, 3- Sistema de monitoramento e coleta de dados, 4-Sensor de temperatura, 5- Sensor de pH.

4.5 Caracterização físico-química do fotocatalisador TiO₂ P25

A área superficial específica do fotocatalisador TiO₂ P25 Degussa (EVONIK, 99.5%) foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (método BET) a partir de medidas de adsorção de N₂ a -196°C e o volume de poros pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (método BJH), obtidas por meio de um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200. Antes das medições, a amostra foi pré-tratada sob vácuo a 150°C durante 2 h. O band gap da amostra foi identificado por espectroscopia de refletância difusiva (DRS UV-Vis) utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS 2600. A amostra foi compactada em uma porta amostra e usou-se o sulfato de bário como referência. Este ensaio permitiu verificar a absorção do material na região do UV-visível, bem como avaliar a energia de band gap do fotocatalisador. O FTIR foi realizado utilizando o espectroscópio de marca Agilent Cary 630 em escala espectral de 4000-600 cm⁻¹. O DRX foi realizado em um difratômetro PANalytical modelo Empyrean series 2 com radiação CuK α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

4.5.1 Fotocatálise do CN- presente na manipueira

A atividade fotocatalítica do material sintetizado foi avaliada na degradação do cianeto presente na manipueira. As reações foram realizadas em um reator de vidro boro silicato

encamisado com capacidade de 300 mL, tendo como fonte de luz uma lâmpada fluorescente (tipo EcoHome Stick, potência de 14 W). Foram utilizados os fotocatalisadores em suspensão na dosagem de 0.1 g.L^{-1} , sob agitação magnética constante (adaptado de Osathaphan *et al.*, 2008). A concentração inicial de cianeto foi de 13.2 mg.L^{-1} e a temperatura foi mantida em $22 \pm 1^\circ\text{C}$. As amostras foram retiradas em intervalos de 1 hora, através de seringa com filtro acoplado de $0.22\mu\text{m}$. A cada coleta foi realizada a determinação de cianeto pelo método colorimétrico 4500-CN⁻E (APHA *et al.*, 2012). O aparato experimental está ilustrado na Figura 12.

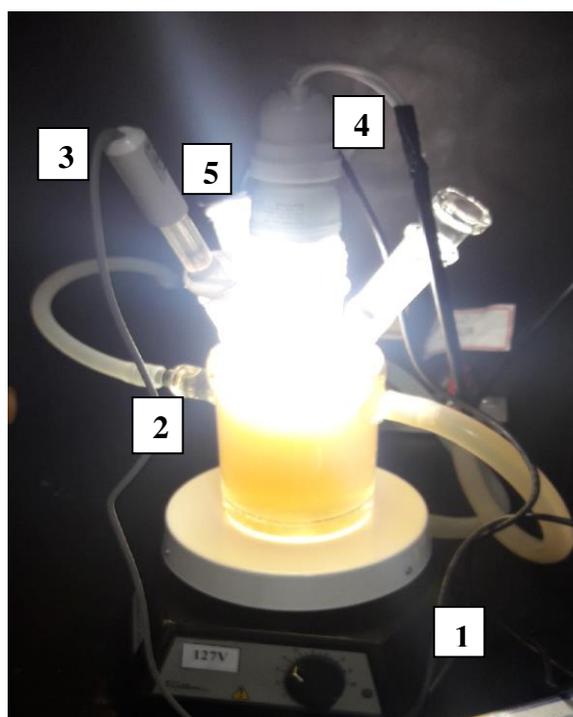


Figura 12: Sistema de fotocatalise. Legenda: 1- Agitador magnético, 2- Circulação de água, 3- Sensor de pH, 4- Lâmpada fluorescente, 5-Sensor de temperatura.

Após o processo de degradação do cianeto, a manipueira foi filtrada e utilizada em um sistema anaeróbio como substrato para produção de biogás.

4.6 Coleta e preparação do inóculo

Foi utilizado como inóculo o lodo anaeróbio, uma vez que este é a fonte mais adequada de um inóculo diverso e ativo (KOCH *et al.*, 2017). Este lodo foi obtido na estação de tratamento de esgoto (ETE) da Companhia de Saneamento de Sergipe (DESO), na Barra dos Coqueiros ($10^\circ53'58.8''\text{S } 37^\circ01'57.5''\text{W}$).

Após a coleta, esse passou por uma filtração a vácuo com membrana de porosidade igual a 40 μm , com o intuito de permitir a passagem das bactérias e reter sólidos mais grosseiros.

4.7 Processo de geração de biogás

No início do processo foi necessária a adaptação da microbiota do lodo de esgoto ao substrato (manipueira), sendo estes adicionados com uma razão de 2:1 (KOCH *et al.*, 2017). Assim, foram introduzidos em AnSTBR (500mL) 120 mL do inóculo, após filtração, e em seguida foram adicionados 240 mL do substrato pré-tratado. O aparato experimental está ilustrado na Figura 13.

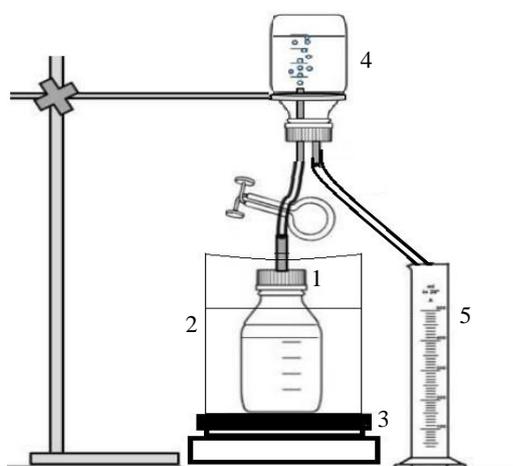


Figura 13: Aparato experimental para determinação do volume de metano produzido: 1-reator com saída para biogás, 2- banho-maria, 3-agitador magnético com aquecimento, 4- frasco contendo NaOH (3 mol. L^{-1}) para remoção de CO_2 e 5-proveta graduada para medição do volume de líquido deslocado pelo metano.

Fonte: Adaptado de Aguilar-Aguilar *et al.*, 2017.

Cada batelada ocorreu sob agitação de 500 rpm e durou 21 dias (504 horas), incluindo o tempo de adaptação e produção de biogás, de acordo com Mao *et al.* (2015). Durante o processo a temperatura de reação foi mantida a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ (faixa mesófila) através de um banho-maria, evitando o desequilíbrio deste por mudanças abruptas (JIRAPRASERTWONG *et al.*, 2019). A manipueira tratada apresentou pH $6,2 \pm 0,1$, valor próximo da condição considerada ideal (pH 6,5 – 7,8) para o desenvolvimento de arqueas metanogênicas (CHOONG *et al.*, 2017).

4.8 Avaliação de toxicidade da manipueira após tratamento de estabilização de pH e degradação fotocatalítica

Foram colocadas em placas de Petri contendo papel filtro 20 sementes de alface (*Lactuca sativa*) amostras de manipueira *in natura*, manipueira pré-tratada (estabilização de pH + degradação de cianeto) e digestato (manipueira pré-tratada + lodo). Essas amostras foram diluídas em 8 diferentes concentrações: 1.56, 3.12, 6.25, 12.5, 25, 50, 75 e 100%. Para cada diluição foram preparadas três repetições. Ainda assim, foram preparados os controles negativo (0,2 M de NaCl) e positivo (água destilada) em triplicata (VILAR *et al.*, 2018).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise de DRX da concha de ostra natural e do TiO₂ P25 Degussa

A difração de raios-X da concha de ostra natural foi realizada em um difratômetro PANalytical modelo EMPYREAN SERIES 2 com radiação CuK α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Os padrões de difração de raio-x (AMCSD database) apresentados na Figura 14, revelam que os três picos mais intensos característicos de CaO correspondem aos ângulos 2θ de 24, 36 e 43°. E os três picos de maior intensidade referentes a presença de CaCO₃ estão presentes em 2θ : 29, 39 e 48°. As conchas de ostras são compostas principalmente de carbonato de cálcio (CaCO₃), então elas podem ser um recurso sustentável para a demanda de cálcio (HUANG *et al.* 2018). Sendo de grande relevância a atenção voltada à pesquisa da dissolução desse composto químico, pois o carbonato de cálcio desempenha um papel importante no tamponamento da solução aquosa. (RYU *et al.*, 2010). Assim, a substituição de calcário por resíduos contribuirá para desenvolver uma indústria mais sustentável, além da promoção do equilíbrio socioambiental (LI *et al.* 2015), um dos objetivos do presente trabalho.

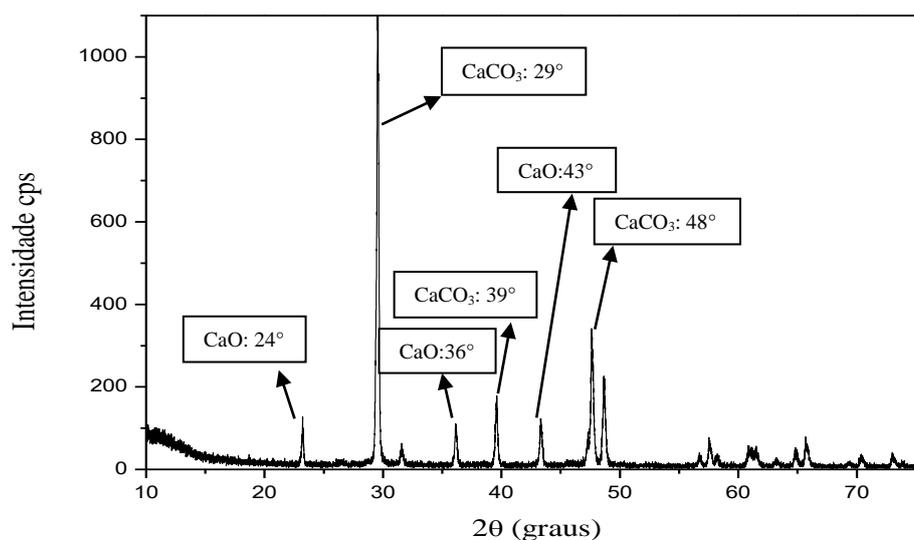


Figura 14: Medidas de difração de raio-x obtidas das amostras de conchas de ostra naturais (76.5% CaCO₃, 14.4% CaO, 6.0% MgO, 3.0% Ca em m/m).

Com base no padrão de difração de fase do TiO₂ P25 (AMCSD database), observa-se na Figura 15 que os três picos de maior intensidade da forma anatase estão presentes em 2θ = 25, 38 e 48°. E os dois picos de maior intensidade referentes à fase rutilo estão presentes em 2θ = 27 e 54°. O TiO₂ P25 é composto por 80% de anatase e 20% de rutilo (KIM *et al.*, 2015), sendo a anatase a forma mais ativa durante a atividade fotocatalítica (CHEN *et al.*, 2013), ainda assim pode favorecer o processo de degradação do cianeto presente na manipueira.

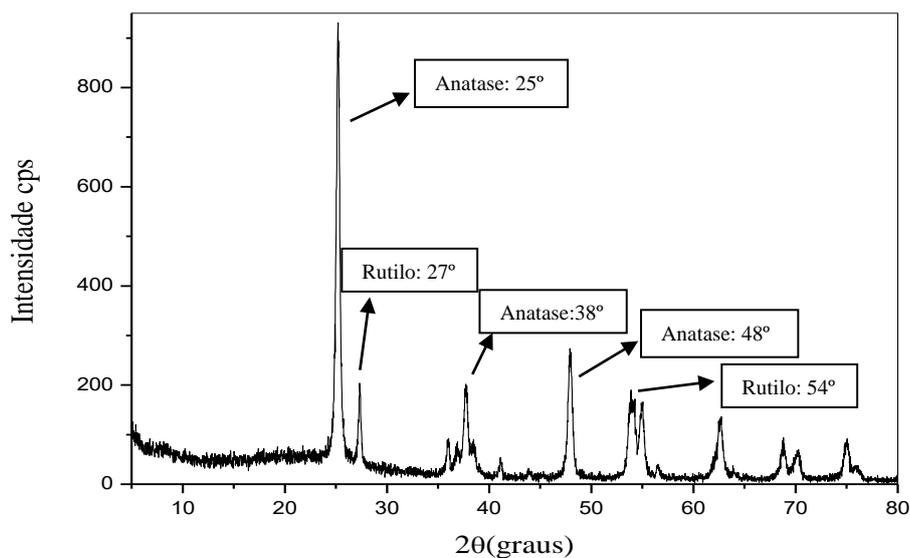


Figura 15: Medidas de difração de raio-x obtidas da amostra de TiO₂ P25.

5.2 Análise de BET do fotocatalisador TiO₂ P25

A determinação do volume específico, do diâmetro médio de poros, da área superficial específica do fotocatalisador e obtenção da isoterma de adsorção são importantes, pois esses parâmetros estão relacionados com a acessibilidade à superfície cataliticamente ativa. A área superficial específica representa o somatório das áreas externas e internas dos grãos de catalisador, sendo relacionada ao volume e o tamanho dos poros. Os valores de área superficial, volume e tamanho de poro do fotocatalisador são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Dados da análise BET da amostra de TiO₂ P25

| Amostra | SBET (m ² .g ⁻¹) | Volume poro (cm ³ . g ⁻¹) | Diâmetro poro (nm) |
|----------------------|---|--|--------------------|
| TiO ₂ P25 | 51,77 | 0,1697 | 13,114 |

O resultado da amostra do fotocatalisador TiO₂ P25 revela que sua área superficial foi de 51.77 m².g⁻¹ e aproxima-se do valor encontrado na literatura (50 m².g⁻¹) (SOWMYA e MEENAKSHI, 2014), o que demonstra uma grande área de contato que irá favorecer a atividade fotocatalítica do processo. A Figura 16 mostra que a isoterma de adsorção/dessorção do TiO₂ P25 Degussa é do tipo IV, característica de materiais mesoporosos (2 à 50 nm de diâmetro do poro), e desta forma corrobora com os dados encontrados em relação a área superficial.

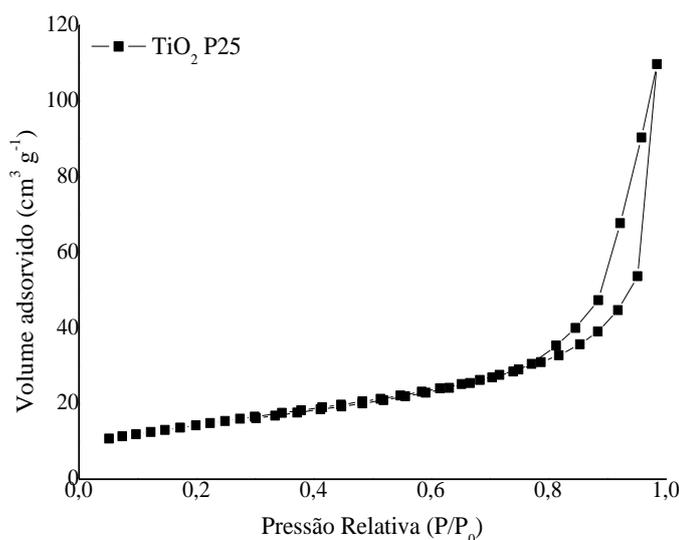


Figura 16: Isoterma de adsorção/dessorção do TiO₂ P25

5.3 Análise de FT-IR do fotocatalisador

A Figura 17 mostra o pico localizado em 1636 cm⁻¹ que é atribuído à vibração de flexão referente ao modo de ligação de OH ao TiO₂ e uma banda larga na faixa de 3200 a 3600 cm⁻¹ devido às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos hidroxilas presentes na superfície do TiO₂. Neste fotocatalisador, os pares de elétrons produzidos por fótons incidentes, seguem um caminho que permite interagir com as moléculas estranhas adsorvidas em sua superfície. Sendo assim, essa caracterização possibilita conhecer essas espécies químicas adsorvidas, o que revela a possibilidade das espécies oxidantes/redutoras adsorverem na superfície do catalisador no meio racional, promovendo, dessa forma, o processo fotocatalítico de degradação do cianeto presente na manipueira (SANZONE *et al.*, 2018).

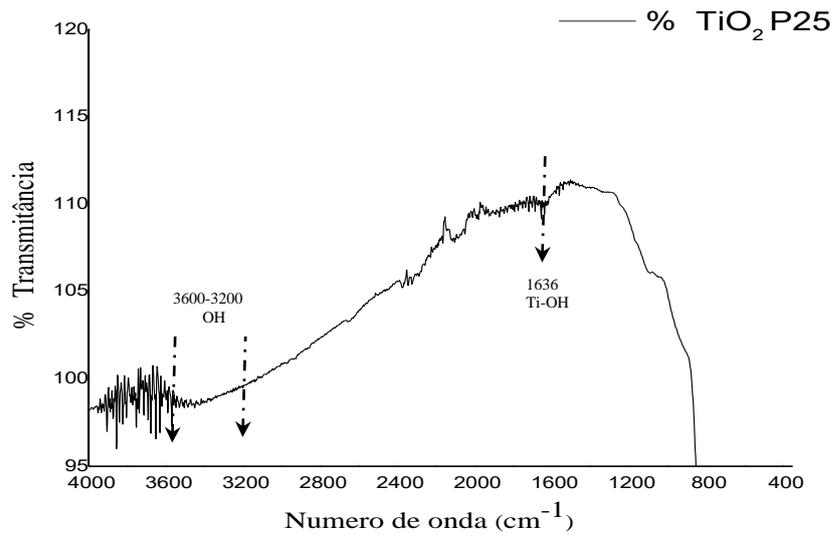


Figura 17: Espectros de infravermelho da amostra de TiO₂ P25.

5.4 Análise de DRS do fotocatalisador

Os dados apresentados na Figura 18 mostram que o TiO₂ P25 Degussa apresenta band gap de 3.2 eV. SANZONE *et al.* (2018) relatam que esse band gap revela desempenho reduzido do fotocatalisador sob iluminação na região do visível, todavia não é fator predominante, visto que o fotocatalisador utilizado demonstrou outras propriedades que propiciam a atividade fotocatalítica (GOLABIEWSKA *et al.*, 2018).

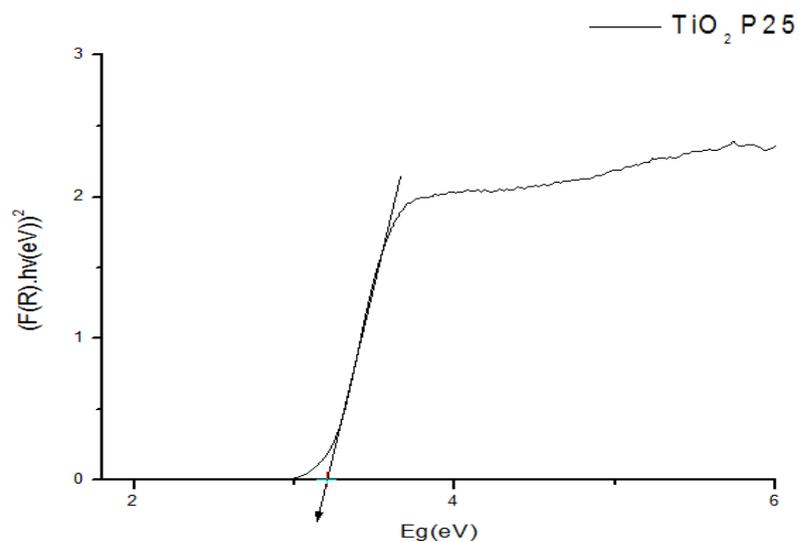


Figura 18: $(F(R).hv(eV))^2$ versus energia de band gap do TiO₂ P25

Na Figura 19 observa-se que a amostra TiO₂ P25 Degussa apresentou pouca absorção na região do visível (380-780 nm), entretanto apresenta bom desempenho na oxidação de quase todas as moléculas orgânicas (SANZONE *et al.*, 2018).

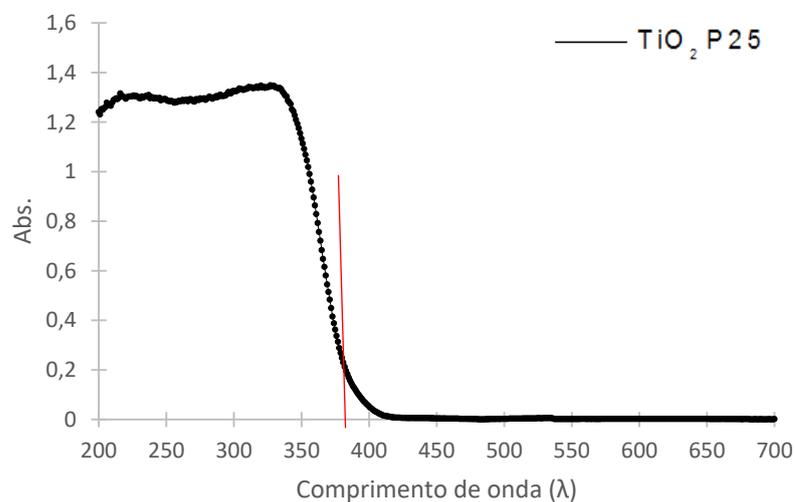


Figura 19: Espectros UV-vis do fotocatalisador TiO₂ P25.

5.5 Estabilização de pH da manipueira

O desempenho do calcário de concha comercial e conchas de ostra naturais como alternativa ao uso de reagentes químicos como agentes alcalinizantes foi analisado observando o tempo de estabilização de pH da manipueira. Foram utilizados em todos os experimentos as mesmas condições. A Figura 20 apresenta o tempo de estabilização de pH da manipueira a partir do uso de calcário de conchas comercial e conchas de ostra naturais, variando somente a granulometria.

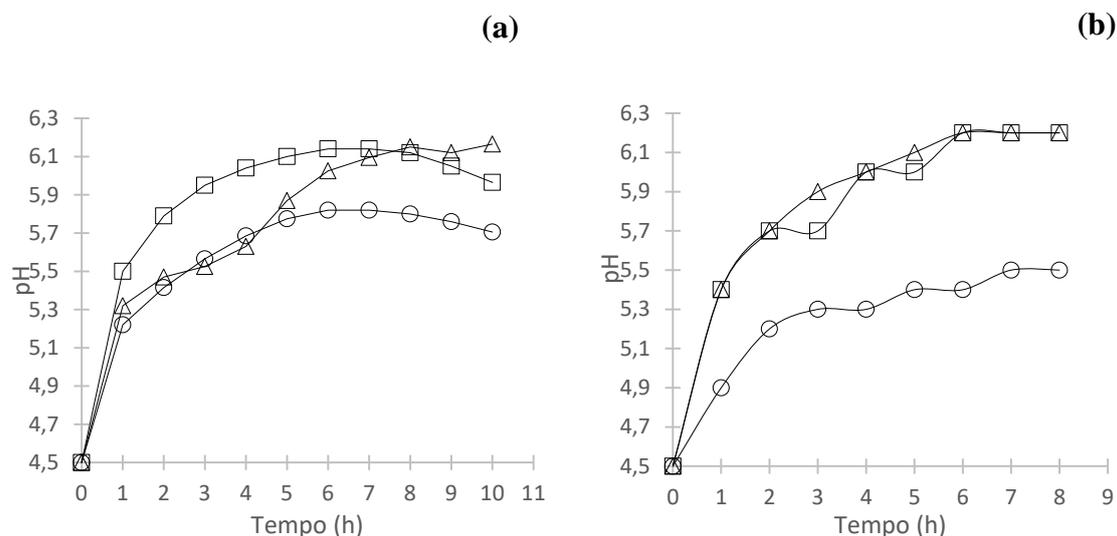


Figura 20: Estabilização de pH da manipueira utilizando calcário de conchas comercial (a) e conchas de ostra naturais (b). Legenda: Mesh 18-25 (○), Mesh 30-35 (Δ), Mesh 40-50 (□).

Pode-se observar na Figura 20a que nas condições experimentais estabelecidas, o pH alcançado pelo calcário de conchas comercial de mesh 18-25 manteve-se abaixo de $6,0 \pm 0,1$ durante as 10 horas de reação. Por outro lado, o calcário de mesh 40-50 elevou o pH da manipueira para $6,0 \pm 0,1$ em 3 horas de reação e a partir de 5 horas alcançou o pH $6,1 \pm 0,1$. O intervalo 30-35 apresentando aumento satisfatório (pH $6,2 \pm 0,1$) em 8 horas quando comparado ao pH inicial da manipueira ($4,5 \pm 0,1$). Segundo Leung & Wang (2016), o pH abaixo de 6 pode inibir o desenvolvimento de arqueas metanogênica, sendo assim, os intervalos 30-35 e 40-50 mesh apresentaram resultados considerados dentro do intervalo ideal para a produção de biogás.

A variação da granulometria mostrou que a redução do diâmetro das conchas proporcionou o aumento de sua área superficial em relação ao volume, melhorando o contato entre o carbonato de cálcio e o efluente. Deste modo, a semelhança entre os diâmetros das partículas das conchas de mesh 30-35 e 40-50 sugere a similaridade dos resultados.

Durante a produção de biogás em reatores contínuos, Palma *et al.* (2017) utilizaram calcário dolomítico como uma alternativa de baixo custo, substituindo o uso de produtos químicos no controle de acidificação da manipueira. Eles alcançaram valores de pH geralmente acima de 7,0, porém observaram que o uso do calcário dolomítico em reatores anaeróbios necessita de otimização, devido a problemas como limpeza/substituição das rochas. Por outro lado, nosso trabalho buscou realizar tratamentos separados a fim de controlar de forma mais precisa as variáveis (pH e concentração de cianeto) que afetam a produção de metano.

Outrossim, como alternativa de controlar o pH da manipueira e visando a redução de custos operacionais, resolveu-se aplicar o uso de conchas de ostra naturais como agente alcalinizante. O acúmulo de conchas após o descarte inadequado tem causado sérias problemas como a proliferação de doenças como diarreia, malária e dengue, geração de gases como sulfeto de hidrogênio e amônia a partir da decomposição microbiana de restos de carne, e crescimento do número de animais nocivos (Varhen *et al.*, 2017). Desse modo, a utilização desse material como alternativa ao uso de reagentes químicos, resulta na redução da poluição ambiental através da logística reversa desse material, além de ser uma fonte tecnologicamente viável. A Figura 20b apresenta o tempo de estabilização de pH da manipueira a partir do uso de conchas de ostra naturais. As conchas de ostra de meshes 30-35 e 40-50 apresentaram resultados semelhantes nas primeiras 2 horas, alcançando $\text{pH } 6,2 \pm 0,1$ em 6 horas de reação, porém o intervalo 30-35 mostrou-se mais estável. A concha de ostra revelou eficiência na redução da acidez da manipueira, apresentando uma redução de 2 horas no tempo de estabilização do pH em comparação ao carbonato de cálcio comercial. Devido a eficiência da estabilização, a manipueira tratada com conchas de ostra naturais foi filtrada à vácuo e inserida no reator fotocatalítico para degradação do cianeto do efluente com $\text{pH } 6,2 \pm 0,1$.

Ryu *et al.* (2010) mostraram que a solubilidade da calcita depende do pH e da pressão parcial do CO_2 , sendo esta dominada pelo ataque de H^+ em pH baixo. Nesse sentido, os valores de pH acima de $6,2 \pm 0,1$ limitaram a dissolução do calcário, que é inversamente proporcional a redução de pH (Koenig e Liu, 2002). Sendo assim, a solubilidade do carbonato de cálcio na manipueira resultou do ataque de hidrogênio, e a reação de 6 horas em que ocorreu o equilíbrio foi assim determinada como uma condição ótima para a solubilização da calcita.

5.6 Atividade fotocatalítica

Este trabalho analisou a eficiência do fotocatalisador de TiO_2 P25 para a degradação do cianeto presente na manipueira, durante um período de 5 horas de reação. No teste fotocatalítico utilizando luz visível (400-780 nm) sem o uso de fotocatalisador (fotólise), verificou-se que ocorreu uma degradação de 2% de cianeto após o mesmo período de reação. Na Figura 21, pode-se observar que o fotocatalisador TiO_2 P25, em manipueira de $\text{pH } 4,5 \pm 0,1$ e $\text{pH } 6,2 \pm 0,1$, inicia o processo de estabilização de degradação de CN^- em 4 h de reação. Nota-se que a atividade fotocatalítica do TiO_2 P25 sob irradiação visível, sem estabilização de pH ($4,5 \pm 0,1$), oxidou 63,54% de cianeto presente na manipueira, reduzindo a concentração de CN^- de 13,2 para $4,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Após a estabilização do pH ($\text{pH } 6,2 \pm 0,1$ ajustado com conchas

de ostra de mesh 30-35), observou-se um aumento da degradação de cianeto, onde o fotocatalisador TiO_2 P25 degradou 74,03% de cianeto, reduzindo a concentração de CN^- de 13,2 para 3,4 mg.L^{-1} , apresentando uma melhoria na eficiência de degradação de aproximadamente 11% quando comparado a amostra de manipueira não tratada com conchas de ostras. Alguns autores estudaram a degradação do cianeto utilizando soluções sintéticas com pH estabilizado.

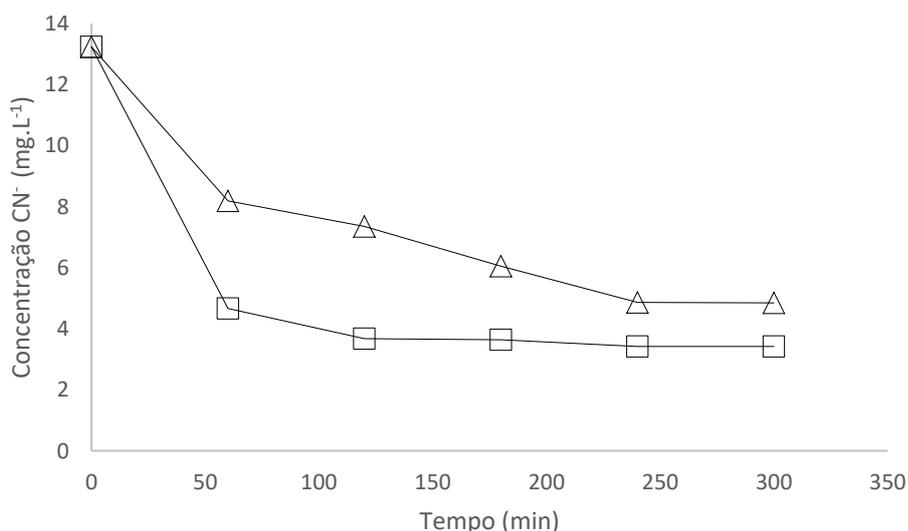


Figura 21: Degradação fotocatalítica do cianeto presente na manipueira utilizando TiO_2 Degussa P25, pH inicial $4,5 \pm 0,1$ (Δ) e TiO_2 Degussa P25, pH inicial $6,2 \pm 0,1$ (\square). Condições experimentais: $[\text{CN}^-] = 13,2 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

Nesse seguimento, Baeissa (2015) preparou uma solução 100 mg.L^{-1} de cianeto a partir de cianeto de potássio (KCN), com pH 10,5 ajustado por solução de amônia, o qual oxidou 100% de cianeto após 30 min de irradiação de luz visível utilizando nanocompósitos S- TiO_2 . Chiang et al. (2002), utilizaram cianeto de sódio (NaCN) como fonte de cianeto (100 mg.L^{-1}), com pH 12 ajustado com hidróxido de sódio e degradou em 6 horas mais de 99% de cianeto utilizando o fotocatalisador Cu- TiO_2 , sob irradiação de luz UV. Para evitar a liberação do gás tóxico cianeto de hidrogênio durante os experimentos foi necessário trabalhar em condições fortemente alcalinas (CHIANG et al.,2002; BAEISSA, 2015), pois é letal a exposição respiratória ao HCN em concentrações acima de 100 mg.L^{-1} (PUC-RIO, 2018). Nesse sentido, este trabalho não operou nas mesmas condições dos autores, pois a concentração inicial de cianeto foi muito baixa ($13,2 \text{ mg.L}^{-1}$) em relação as soluções sintéticas utilizadas (100 mg.L^{-1}), visto que é utilizado o efluente real (manipueira) e não uma solução sintética contendo CN^- . Além disso, o pH fortemente alcalino da solução sintética utilizada pelos autores afetaria negativamente a produção de biogás, objetivo principal deste trabalho.

O espectro solar que atinge o nível do solo contém apenas cerca de 4% de luz UV e cerca de 50% da luz visível (GOLABIEWSKA *et al.*, 2018). Sendo assim, o presente trabalho simulou a incidência de luz visível a partir do uso de lâmpada fluorescente. O TiO₂ P25 foi utilizado por não apresentar toxicidade, ser de baixo custo, não tóxico e quimicamente estável ao longo de uma larga faixa de pH (SANZONE *et al.*, 2018). Mesmo apresentando pouca eficiência para aplicações em atividade fotocatalítica na faixa do visível, o TiO₂ tem alto poder de oxidar quase todas as moléculas orgânicas (SANZONE *et al.*, 2018). Simonsen (2014) também revela que muitos componentes orgânicos e inorgânicos podem sofrer oxidação fotocatalítica por meio de TiO₂ gerando substâncias menos danosas, o que explica a elevada oxidação do cianeto presente na manipueira.

5.7 Produção acumulada de metano da manipueira

Este trabalho analisou a eficiência na geração de biogás após o pré-tratamento (estabilização de pH através da utilização de conchas de ostra e degradação fotocatalítica do cianeto) realizado na manipueira. A digestão anaeróbia da manipueira (substrato) inoculada com lodo de esgoto foi realizada durante o período de 21 dias e a temperatura de reação foi mantida a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ (faixa mesófila) através de um banho-maria, evitando o desequilíbrio deste por mudanças abruptas. Foi realizada a digestão anaeróbia da manipueira bruta (pH $4,5 \pm 0,1$) e manipueira pré-tratada (pH $6,5 \pm 0,1$), sob as mesmas condições experimentais, a fim de comparar o volume acumulado de produção de metano dos substratos, analisando a eficiência do pré-tratamento realizado. Na Figura 22 pode-se observar que a manipueira pré-tratada apresentou uma produção de 70 mL de metano nos 3 primeiros dias de digestão anaeróbia, enquanto a manipueira bruta produziu apenas 30mL no mesmo período. Pôde-se notar a estabilização na produção de biogás a partir do 19º dia de digestão anaeróbia da manipueira pré-tratada e manipueira bruta. A manipueira bruta produziu 145 mL de metano em 21 dias de batelada, enquanto manipueira pré-tratada apresentou uma produção de 185 mL no mesmo período, ampliando em aproximadamente 11% a produção acumulada de metano. Sendo assim, pôde-se notar que a suplementação de carbonato de cálcio presente nas conchas de ostra aliada a degradação fotocatalítica do cianeto, afetou positivamente a produção de biogás.

No que diz respeito aos efeitos do cianeto na microbiota de um reator anaeróbio, Gupta *et al.* (2016) também observaram uma redução do teor de metano produzido no reator alimentado com cianeto, sugerindo que o catabolismo acetato ao metano e dióxido de carbono

foi inibido pelo seu efeito tóxico, podendo ser melhorada através da aclimatização dos microrganismos anaeróbios ao cianeto. Devido a taxa mais lenta de crescimento e maior sensibilidade de anaeróbios a compostos tóxicos, existem poucos estudos relacionados ao tratamento anaeróbio de efluentes ricos em cianeto. Porém, essa é uma tecnologia de tratamento atraente devido as várias vantagens oferecidas, como produção de biogás, redução de DQO e menor necessidade de energia.

Em relação a suplementação de cálcio, Palma *et al.* (2017) analisaram os efeitos de diferentes doses de dolomita em lodo aneróbio na atividade metanogênica específica e observaram que houve um estímulo aos metanogênicos, além de provavelmente controlar o sistema tampão dos reatores. Os íons de bicarbonato resultantes da dissolução da dolomita provavelmente impediram o acúmulo de ácidos graxos voláteis dentro dos sistemas, potencialmente explicando os desempenhos melhorados dos reatores com diferentes doses de dolomita quando comparados ao reator sem adição de dolomita. Destaca-se também os resíduos pós digestão anaeróbia, utilizados como biofertilizantes, pois esses demonstram uma melhoria na qualidade através do aumento de íons de cálcio, sendo eles também utilizados como agentes neutralizantes do solo agrícola devido a presença de CaCO_3 (SALEK *et al.*, 2016).

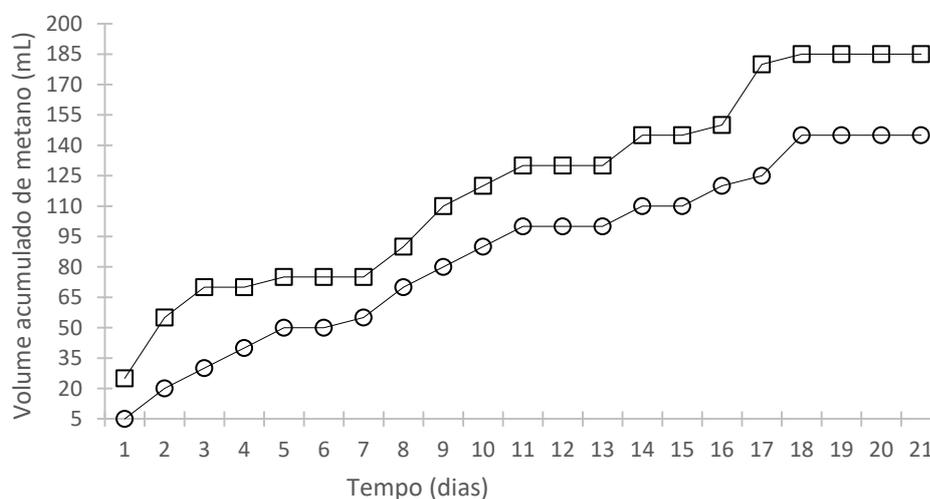


Figura 22: Produção diária de metano utilizando manipueira bruta ($\text{pH } 4,5 \pm 0,1$) (O) e manipueira pré-tratada ($\text{pH } 6,2 \pm 0,1$) (□). Condições experimentais: 240 mL de manipueira (substrato), 120 mL de lodo de esgoto (inóculo), temperatura: $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

5.8 Avaliação de toxicidade da manipueira

A partir da Figura 23, pode-se verificar as influências do crescimento relativo das raízes (CRR) da *Lactuca sativa* e o índice de germinação (IG) das sementes em diferentes concentrações da manipueira bruta e pré-tratada a partir de estabilização de pH ($6,2 \pm 0,1$) e degradação fotocatalítica do cianeto. O tratamento consistiu da elevação do pH do efluente de $4,5 \pm 0,1$ para $6,2 \pm 0,1$, devido a adição do carbonato de cálcio presente nas conchas de ostra. A partir de então, os resultados fitotóxicos indicaram um decréscimo linear nos valores de porcentagem do CRR na manipueira bruta e tratada. Além disso, é possível observar que nas concentrações 1,56%, 3,13% e 6,25% das amostras tratadas pela degradação fotocatalítica do cianeto, os efeitos de crescimento foram maiores quando comparados com as amostras *in natura*. Este fato pode ser justificado pela oxidação do cianeto na presença da radiação visível, que em contato com hidroxilas de superfície ($\cdot OH$), são capazes de mineralizar completamente os compostos orgânicos do resíduo em CO_2 e H_2O (KOOHESTANI, 2019). Adicionalmente, também são gerados agentes oxidantes mais ativos como o átomo de hidrogênio, devido à presença fotocatalisador de TiO_2 , o que favorece o processo de oxidação (KHAYYAT E ROSELIN, 2018).

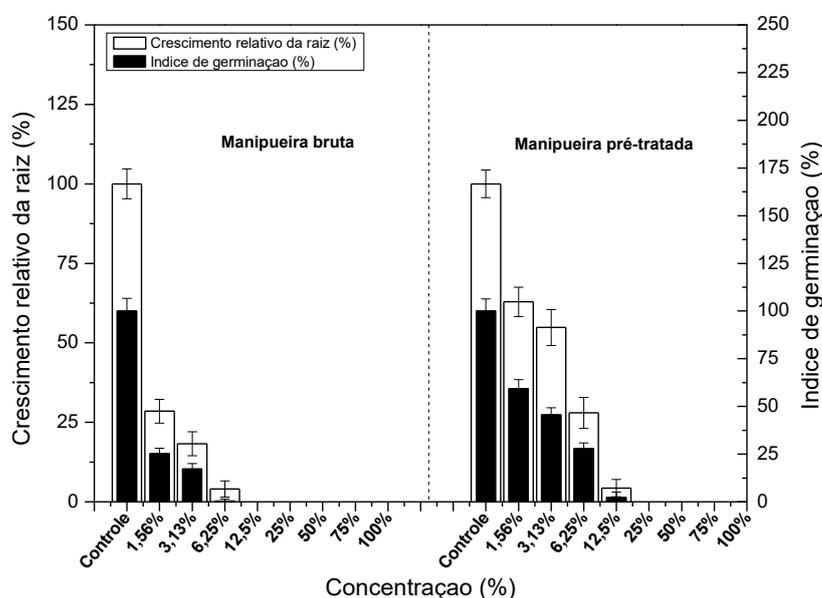


Figura 23: Crescimento relativo das raízes (CRR) e índice de germinação (IG) das sementes *Lactuca sativa* L. em função de diferentes concentrações (%) da manipueira bruta e pré-tratada com estabilização de pH ($6,2 \pm 0,1$) e degradação fotocatalítica do cianeto.

De modo geral, nas amostras com concentrações maiores que 6,25% do resíduo, não ocorreu alongamento das raízes, o que representa elevados efeitos de letalidade as sementes

analisadas. A consistência destes dados também pode ser verificada no estudo de OLORUNFEMI *et al.* (2011), onde os autores relataram os efeitos tóxicos do resíduo de mandioca no crescimento das raízes do tubérculo *Allium cepa*. Os resultados indicaram que a elevada concentração do resíduo (20% v/v) foi suficiente para promover 100% de inibição no crescimento radicular.

No que diz respeito a germinação das sementes de alface (Figura 23), notou-se um aumento significativo nas concentrações 1,56% v/v (de 25,3% para 59,4%) e 3,13% v/v (de 17,3% para 45,7%), quando comparado o resíduo bruto e pré-tratado. Portanto, essas concentrações confirmam, que mesmo em pequena quantidade, o resíduo manipueira contém propriedades tóxicas e inibidoras que impossibilita a germinação das sementes, e conseqüentemente o crescimento das raízes. Em contrapartida, o desenvolvimento das sementes analisadas, pode ser atribuído ao aumento da concentração de nitrato (NO_3), composto inorgânico presente na amostra de manipueira bruta ($407 \text{ mg NO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$), pois é um dos compostos intermediários gerados durante a oxidação do cianeto (KIM *et al.*, 2015), e em pequena quantidade é responsável por promover o crescimento das raízes e conseqüentemente o alongamento celular na parte distal da zona de transição no ápice radicular, ou seja, onde as células estão entrando em fase de alongamento (LIU *et al.*, 2014; DUERMAYER *et al.*, 2018).

Após a verificação da redução de toxicidade da manipueira que passou pelo pré tratamento (estabilização do pH da manipueira com conchas de ostra com posterior degradação fotocatalítica do cianeto) no que diz respeito ao crescimento radicular e germinação das sementes de alface, foi investigada a influência do processo de digestão anaeróbica comparando a manipueira pré-tratada com adição do lodo de esgoto e o seu digestato (21 dias de biodigestão) acerca da fitotoxicidade das sementes de alface.

Em relação ao processo metanogênico, a Figura 24 ilustra o efeito do lodo de esgoto e do digestato sobre o crescimento relativo e índice de germinação das sementes. Percebe-se que os valores do CRR e IG para a manipueira após a adição do lodo são menores quando comparado com o digestato. O comportamento relatado pode ser observado a partir da concentração de 1,56% v/v, onde ocorreu uma redução de aproximadamente 63% para o CRR e 75% para o IG. Essa tendência de redução está de acordo com o estudo de OLESZCZUK e HOLLER (2011), que avaliaram a influência de diferentes estruturas de solos na toxicidade do lodo de esgoto com diversas plantas (*Lepidium sativum*, *Sorghum saccharatum* e *Sinapis alba*). E os resultados indicaram que a partir da concentração de 1% v/v do lodo de esgoto, ocorreu uma inibição de cerca de 40% da germinação de todas as plantas. Esse fato pode ser

justificado pela a presença do lodo na digestão anaeróbica, que a baixa concentração é capaz de inibir o alongamento do hipocótilo das sementes, já que apresenta um consórcio microbiano, e assim durante a fase mesófila, os microrganismos atuantes interferem no processo de síntese das moléculas mais simples do resíduo (BRAVO-MARTÍN-CONSUEGRA *et al.*, 2016). Em outro estudo MAÑAS e De LAS HERAS (2018) avaliaram a fitotoxicidade do lodo de esgoto utilizando dois tipos de sementes (*L. sativa L.* e *Lepidium sativum L.*). Os resultados mostraram que o lodo de esgoto na concentração de 3% v/v inibiu cerca de 31,2% do CRR e 26,7% do IG, o que evidencia a presença de substâncias tóxicas no lodo. Isto corrobora com os dados demonstrados na Figura 24, uma vez que os valores do IG da manipueira pré-tratada+lodo também foram abaixo de 50%, o que implica numa fitotoxicidade residual presente no composto (ROIG *et al.*, 2012).

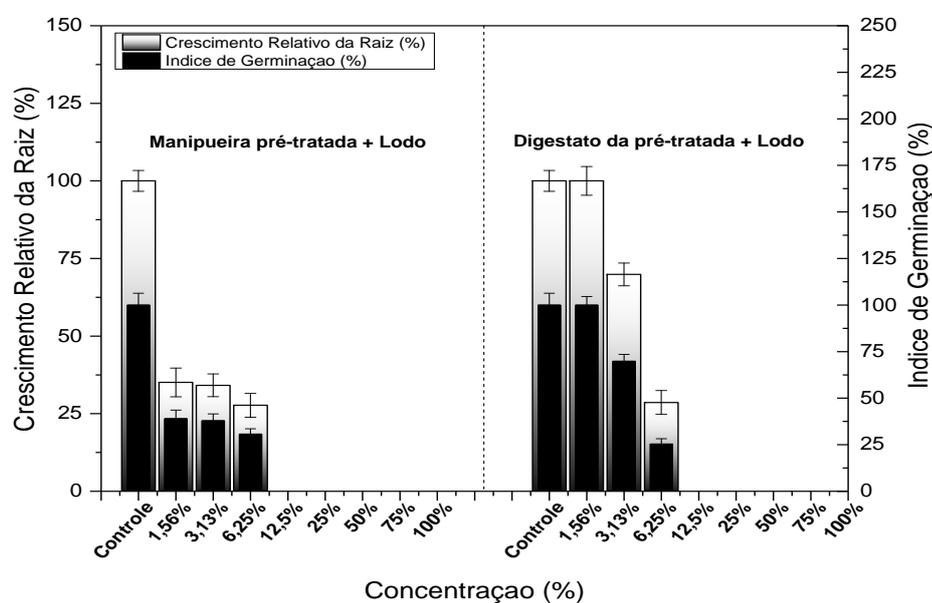


Figura 24: Crescimento relativo das raízes (CRR) e índice de germinação (IG) das sementes *Lactuca sativa L.* em função de diferentes concentrações (%) da manipueira pré-tratada + lodo e digestato da manipueira pré-tratada+ lodo.

Dessa forma, a adição do lodo de esgoto à manipueira influenciou de maneira negativa no desenvolvimento das sementes, uma vez que durante a codigestão do resíduo na fase metanogênica, também ocorre a produção de biogás tóxicos (H_2S e NH_3) e, simultaneamente a decomposição da matéria orgânica por diferentes microrganismos patogênicos. Consequentemente, estes fatores afetaram as características físicas das sementes de alface, devido a ação tóxica dos subprodutos formados durante o processo de digestão anaeróbica, uma vez que o resíduo apresenta elevada carga poluidora e potencial de bioacumulação (INTANOO, CHAIMONGKOL e CHAVADEJ, 2016; VENEGAS, LEIVA e VIDAL, 2018). De modo geral, o efeito negativo da adição do lodo de esgoto foi atribuído ao

elevado teor de matéria orgânica e presença de substâncias nocivas (metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou bifenilas policloradas) que impediu o crescimento radicular e germinação das sementes (KONCZAK e OLESZCZUK, 2018). Entretanto, é notório o aumento acentuado do CRR e IG após o processo de digestão anaeróbia (digestato) quando comparado com a manipueira apenas pré-tratada e manipueira bruta (Figura 23). Isto é assegurado pela remoção de compostos tóxicos presentes no resíduo, uma vez que as sementes em condições favoráveis permitem a acessibilidade do substrato. Neste sentido, o tratamento anaeróbico favoreceu a redução da fitotoxicidade.

No geral, esses processos combinados (estabilização do pH, tratamento fotocatalítico e posterior digestão anaeróbia) têm como finalidade obter produtos biodegradáveis mais seguros para torná-la menos prejudicial ao ambiente, e que cumpram os requisitos de sustentabilidade para a otimização da sua produção, além de diminuir a quantidade de reagentes necessários no processo seguinte e os custos de tratamento. Além disso, nesse estudo foi possível avaliar a toxicidade aguda do tratamento a partir da adição de um processo reacional e/ou de biomassa anaeróbica. Os ensaios de fitotoxicidade consideram o crescimento das raízes e germinação das sementes como indicadores de respostas biológicas à estímulos nos organismos (MENDES *et al.*, 2016). Portanto, é primordial o uso dos organismos-teste como a *Lactuca sativa L.* nos bioensaios para avaliação dos efeitos tóxicos das substâncias químicas, efluentes industriais e amostras ambientais, uma vez que são considerados espécies de referência padrão (VILAR *et al.*, 2018).

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O pH alcançado pelo calcário de conchas comercial e conchas de ostra de mesh 18-25 mantiveram-se abaixo de $6,0 \pm 0,1$ durante toda reação. Por outro lado, as conchas de ostra naturais de meshes 30-35 e 40-50 destacaram-se durante a estabilização de pH da manipueira, alcançando $6,2 \pm 0,1$ em 6 horas de reação. A variação da granulometria mostrou que a redução do diâmetro das conchas proporcionou o aumento de sua área superficial em relação ao volume, melhorando o contato entre o carbonato de cálcio e o efluente. A semelhança entre os diâmetros das conchas de mesh 30-35 e 40-50 sugere a similaridade dos resultados. A reação de 6 horas em que ocorreu o equilíbrio foi assim determinada como uma condição ótima para a dissolução da carbonato de cálcio.

O TiO_2 P25, em manipueira de $\text{pH } 4,5 \pm 0,1$ e $\text{pH } 6,2 \pm 0,1$ inicia estabilidade em 4 horas de reação, podendo notar que a atividade fotocatalítica do TiO_2 P25 sob irradiação visível, após estabilização de pH ($\text{pH } 6,2 \pm 0,1$ ajustado com conchas de ostra de mesh 30-35), degradou 74,17% de cianeto presente na manipueira. O pré-tratamento de controle de pH e degradação fotocatalítica do cianeto presente na manipueira favoreceu o processo de produção de metano, aumentando a produção acumulada em 11% após 21 dias de digestão anaeróbia, além de reduzir a toxicidade do efluente. Nessa vertente, o processo de digestão anaeróbia da manipueira pré-tratada (digestato), através da remoção de compostos tóxicos, favoreceu o aumento do crescimento radicular e germinação das sementes quando comparado as amostras de manipueira bruta e manipueira pré-tratada.

Sendo assim, pode-se notar que o presente estudo apresentou alternativas de aproveitamento de resíduos como conchas de ostra, manipueira e lodo de esgoto com base no conceito da química verde, visando a produção de biometano. Contudo, com o intuito de aprimorar os resultados já alcançados aqui descritos, a seguir são apresentadas algumas propostas como perspectivas futuras:

- Utilizar cascas de ovos como agente alcalinizante da manipueira.
- Construir um reator de fluxo ascendente para estabilização de pH da manipueira.
- Preparar fotocatalisadores que aumentem a eficiência de degradação do cianeto presente na manipueira sob luz visível.
- Projetar uma planta piloto de pré-tratamento da manipueira, e produção de biogás, visando a produção de metano para consumo dos moradores das casas de farinha.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR-AGUILAR, F. A.; NELSON, D. L.; PANTOJA, L. A.; SANTOS, A. S. Study of Anaerobic Co-digestion of Crude Glycerol and Swine Manure for the Production of biogas. *Revista Virtual de Quimica*, 9(6), p. 2383-2403, 2017.
- AKIL, K.; JAYANTHI, S. Anaerobic sequencing batch reactors and its influencing factors : an overview Anaerobic Sequencing Batch Reactors and Its Influencing Factors : An Overview. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 54(2), p. 317-22, 2012.
- AMAYA, O. M.; BARRAGÁN, M. T. C.; TAPIA, F. J. A. Microbial Biomass in Batch and Continuous System. **Biomass Now - Sustainable Growth and Use**, p. 449–476, 2013.
- ARDUINO. What is Arduino? - Arduino Board - Arduino Software, disponível em: <http://www.arduino.cc/>, consultado em 18/05/2018.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
- BAEISSA, E. S. Synthesis and characterization of sulfur-titanium dioxide nanocomposites for photocatalytic oxidation of cyanide using visible light irradiation. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 36, n. 5, p. 698–704, 2015.
- BELLO, M. M.; ABDUL RAMAN, A. A.; PURUSHOTHAMAN, M. Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters. *Journal of Cleaner Production*, 141, p. 1492–1514, 2017.
- BOYJOO, Y., PAREEK, V.K., LIU, J. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 35, 14270–14288, 2014.
- BORJA, R.; RINCÓN, B. Biogas Production. **Reference Module in Life Sciences**, n. April, p. 1–24, 2016.
- BRAVO-MARTÍN-CONSUEGRA, S.; GARCÍA-NAVARRO, F. J.; AMORÓS-ORTÍZ-VILLAJOS, J. Á.; PÉREZ-DE-LOS-REYES, C.; HIGUERAS, P. L. Effect of the addition of sewage sludge as a fertilizer on a sandy vineyard soil. *Journal of Soils and Sediments*, 16, n. 4, p. 1360–1365, 2016.
- CAGNON, J.R., CEREDA, M.P. AND PANTAROTTO, S. Série: Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas. **Cultura de tuberosas amiláceas latino-americanas**, Vol. 2, Fundação Cargill, 2002.

- CARVALHO, J. C. DE; BORGHETTI, I. A.; CARTAS, L. C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; SOCCOL, V. T.; SOCCOL, C. R. Biorefinery integration of microalgae production into cassava processing industry: Potential and perspectives. *Bioresource Technology*, 247, p. 1165–1172, 2017.
- CAVALCANTE FAI, A. E.; RESENDE SIMIQUELI, A. P.; ANDRADE, C. J. DE; GHISELLI, G.; PASTORE, G. M. Optimized production of biosurfactant from *Pseudozyma tsukubaensis* using cassava wastewater and consecutive production of galactooligosaccharides: An integrated process. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 4, n. 4, p. 535–542, 2015.
- CHALEOMRUM, N.; CHOOKIETWATTANA, K.; DARARAT, S. Production of PHA from Cassava Starch Wastewater in Sequencing Batch Reactor Treatment System. *APCBEE Procedia*, 8, p. 167–172, 2014.
- CHEN, W. T.; JOVIC, V.; SUN-WATERHOUSE, D.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. The role of CuO in promoting photocatalytic hydrogen production over TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, n. 35, p. 15036–15048, 2013.
- CHIANG, K.; AMAL, R.; TRAN, T. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research*, 6, n. 4, p. 471–485, 2002.
- CHOONG, Y.; CHOU, K.; NORLI, I. Strategies for improving biogas production of palm oil mill effluent (POME) anaerobic digestion: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2993-3006, 2017.
- CONAB, Análise mensal da mandioca, disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-mandioca>, consultado em 10/02/2018.
- CHIOU, I.J. ; CHEN, C.H. ; LI, Y.H. Using oyster-shell foamed bricks to neutralize the acidity of recycled Rainwater. *Construction and Building Materials*, 64, 480–487, 2014.
- CONAMA, Resolução nº 375/2006 de 29/8/2006, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano/>, consultado em 03/06/2018.
- DANTAS, M. S. M.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R.; SILVA, M. M.; DANTAS, D. C. Growth and Seed Yield of Sunflower on Soil Fertilized With Cassava Wastewater. *Revista Caatinga*, 30, n.4, p.963-970, 2017.
- DOBROSZ-GÓMEZ, I.; RAMOS GARCÍA, B. D.; GILPAVAS, E.; GÓMEZ GARCÍA, M. Á. Kinetic study on HCN volatilization in gold leaching tailing ponds. *Minerals Engineering*, 110, p. 185–194, 2017.

- DUERMAYER, L.; KHODAPANAHI, E.; YAN, D.; KRAPP, A.; ROTHSTEIN, S. J.; NAMBARA, E. Regulation of seed dormancy and germination by nitrate. *Seed Science Research*, 28, n. 3, p. 150–157, 2018.
- EMBRAPA, Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial: processamento da mandioca, disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/993937/iniciando-um-pequeno-grande-negocio-agroindustrial-processamento-da-mandioca>, consultado em 10/02/2018.
- EMBRAPA, Comunicado técnico 179 Reciclagem agrícola de manipueira e casca de mandioca, disponível em <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/912040>, consultado 11/02/2018.
- FUESS, L.T., ARAÚJO J.R., M.M., GARCIA, M.L., ZAIAT, M. Designing full-scale biodigestion plants for the treatment of vinasse in sugarcane biorefineries: how phase separation and alkalization impact biogas and electricity production costs? *Chemical Engineering Research and Design*, 119, 209–220, 2017.
- GĄGOL, M.; PRZYJAZNY, A.; BOCZKAJ, G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review. *Chemical Engineering Journal*, 338, p. 599–627, 2018.
- GERARDI, M. H. **The Microbiology of Anaerobic Digesters**. [s.l: s.n.], 2003.
- GLANPRACHA, N.; ANNACHHATRE, A. P. Anaerobic co-digestion of cyanide containing cassava pulp with pig manure. *Bioresource Technology*, 214, p. 112–121, 2016.
- INTANOO, P.; CHAIMONGKOL, P.; CHAVADEJ, S. Hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB) with an emphasis on maximum hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, n. 14, p. 6107–6114, 2016.
- GOŁABIEWSKA, A.; MAREK, K.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis. **Metal Oxide-Based Photocatalysis**, p. 3 -50, 2018.
- GUPTA, P., AHAMMAD, S.Z., SREEKRISHNAN, T.R. Improving the cyanide toxicity tolerance of anaerobic reactor: Microbial interactions and toxin reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 315, p.52–60, 2016.
- HUANG, Y. F.; LEE, Y.T.; CHIUEH, P.T.; LO, S.L. Microwave calcination of waste oyster shells for CO₂ capture, *Energy Procedia*, 152, p.1242–1247, 2018.
- IBGE, Levantamento sistemático da produção agrícola. Dez.2017.

- IEA, disponível em: <https://www.iea.org/newsroom/news/2018/march/global-energy-demand-grew-by-21-in2017-and-carbon-emissions-rose-for-the-firs.html>, consultado em 05/06/2018.
- JIJAI, S.; SRISUWAN, G.; O-THONG, S.; ISMAIL, N.; SIRIPATANA, C. Effect of Granule Sizes on the Performance of Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors for Cassava Wastewater Treatment. *Energy Procedia*, 79, p. 90-97, 2015.
- JIRAPRASERTWONG, A.; MAITRIWONG, K.; CHAVADEJ, S. Production of biogas from cassava wastewater using a three-stage upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Renewable Energy*, 130, 191-205, 2019.
- JORGETTO, A. O.; SILVA, R. I. V.; SAEKI, M. J.; BARBOSA, R. C.; MARTINES, M. A. U.; JORGE, S. M. A.; SILVA, A. C. P.; SCHNEIDER, J. F.; CASTRO, G. R. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. *Applied Surface Science*, 288, p. 356–362, 2014.
- JUNG, S.; HEO, N.S.; KIM, E.J.; , OH, S.Y.; LEE, H.U.; KIM , I.T.; HUR ,J.; LEE,G.W.; LEE,Y.C.; HUH,Y.S. Feasibility test of waste oyster shell powder for water treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 102,129–139, 2016.
- KAEWKANNETRA, P.; IMAI, T.; GARCIA-GARCIA, F. J.; CHIU, T. Y. Cyanide removal from cassava mill wastewater using *Azotobacter vinelandii* TISTR 1094 with mixed microorganisms in activated sludge treatment system. *Journal of Hazardous Materials*, 172, n. 1, p. 224–228, 2009.
- KAUR, G.; SINGH, G.; SINGH, J. Photochemical tuning of materials: A click chemistry perspective. *Materials Today Chemistry*, 8, p. 56–84, 2018.
- KHAYYAT, S. A.; ROSELIN, L. S. Recent progress in photochemical reaction on main components of some essential oils. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22, p.855-875, 2018.
- KHONGKLIANG, P.; KONGJAN, P.; UTARAPICHAT, B.; REUNGSANG, A.; O-THONG, S. Continuous hydrogen production from cassava starch processing wastewater by two-stage thermophilic dark fermentation and microbial electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, n. 45, p. 27584–27592, 2017.
- KIM, S. H., LEE, S. W., LEE, G. M., LEE, BYUNG-T. , YUN, SEONG-T., KIM, SOON-O. Monitoring of TiO₂-catalytic UV-LED photo-oxidation of cyanide contained in mine wastewater and leachate. *Chemosphere*, 143, p.106-114, 2015.
- KOCH, K.; LIPPERT, T.; DREWES, J. E. The role of inoculum’s origin on the methane yield of different substrates in biochemical methane potential (BMP) tests. *Bioresource*

- Technology*, 243, p. 457-463, 2017.
- KOENIG, A., LIU, L.H. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors. *Journal of Biotechnology*, 99, p.161–171, 2002.
- KONCZAK, M.; OLESZCZUK, P. Application of biochar to sewage sludge reduces toxicity and improve organisms growth in sewage sludge-amended soil in long term field experiment. *Science of the Total Environment*, 625, p. 8–15, 2018.
- KOOHESTANI, H. Photocatalytic removal of cyanide and Cr(IV) from wastewater in the presence of each other by using TiO₂/UV. *Micro & Nano Letters*, 14, n. 1, p. 45–50, 2019.
- KOTHARI, R.; PANDEY, A. K.; KUMAR, S.; TYAGI, V. V.; TYAGI, S. K. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, p. 174–195, 2014.
- KUCZMAN, O.; TAVARES, M. H. F.; GOMES, S. D.; GUEDES, L. P. C.; GRISOTTI, G. Effects of stirring on cassava effluent treatment in an anaerobic horizontal tubular pilot reactor with support medium – A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, p. 984–989, 2017.
- KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering. **Fluidization Engineering**, v. 1, p. 1–13, 1991.
- LEUNG, D. Y. C., WANG, J. An overview on biogas generation from anaerobic digestion of food waste. *International Journal of Green Energy*, 13, 119-131, 2016.
- LI, X.; XU, X.; CHEN, E.;FAN, J.; XIONG, G. Properties of cement based bricks with oyster-shells ash. *Journal of Cleaner Production*, 91, 279–287, 2015.
- LI, Y.; LIU, M.; LI, X. Minimum Fluidization Velocity in Gas-Liquid-Solid Minifluidized Beds Yanjun. *American Institute of Chemical Engineers*, 62, n. 504, p. 3–194, 2016.
- LIU, C. W.; SUNG, Y.; CHEN, B. C.; LAI, H. Y. Effects of nitrogen fertilizers on the growth and nitrate content of lettuce (*Lactuca sativa* L.). *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11, n. 4, p. 4427–4440, 2014.
- LUO, G.; XIE, L.; ZOU, Z.; ZHOU, Q.; WANG, J. Y. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: Effects of temperature and pH. *Applied Energy*, 87, n. 12, p. 3710–3717, 2010.
- LU, J., CONG, X., LI, Y., HAO, Y., WANG, C. Scalable recycling of oyster shells into high purity calcite powders by the mechanochemical and hydrothermal treatments. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1978–1985, 2018.

- MA, Yi.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X.; HAN, H. and LI, C. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Reviews*, 114(19), p. 9987–10043, 2014.
- MAÑAS, P.; LAS HERAS, J. DE. Phytotoxicity test applied to sewage sludge using *Lactuca sativa* L. and *Lepidium sativum* L. seeds. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15, n. 2, p. 273–280, 2018.
- MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, p. 540–555, 2015.
- MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 263, p. 209–2019, 2015.
- MENDES, P. M.; BECKER, R.; CORRÊA, L. B.; BIANCHI, I.; DAI PRÁ, M. A.; LUCIA, T.; CORRÊA, E. K. Phytotoxicity as an indicator of stability of broiler production residues. *Journal of Environmental Management*, 167, p. 156–159, 2016.
- MOUSSAVI, G.; AGHAPOUR, A. A.; YAGHMAEIAN, K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 249, p. 302–310, 2014.
- MUSSOLINE, W.; ESPOSITO, G.; LENS, P.; GARUTI, G.; GIORDANO, A. Design considerations for a farm-scale biogas plant based on pilot-scale anaerobic digesters loaded with rice straw and piggery wastewater. *Biomass and Bioenergy*, p.469–478, 2012.
- NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, n. 3, p. 401–425, 2007.
- NITZ, M.; GUARDANI, R. Fluidização Gás-Sólido – Fundamentos e Avanços. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 2008.
- OLIVEIRA, A. C. M., SANTOS, M. S. DOS, BRANDÃO, L.M. S., RESENDE, I. T. F. DE, LEO, I. M. , MORILLO, ERIKA S., YERGA, R. M. N., FIERRO, J.L.G. , EGUES, S. M. DA S., FIGUEIREDO, R.T. The effect of cellulose loading on the photoactivity of cellulose-TiO₂ hybrids for hydrogen production under simulated sunlight. *International journal of hydrogen energy*, 42, p.28747-28754, 2017.
- OLESZCZUK, P.; HOLLERT, H. Comparison of sewage sludge toxicity to plants and invertebrates in three different soils. *Chemosphere*, 83, n. 4, p. 502–509, 2011.

- OLORUNFEMI, D. I.; OKOLOKO, G. E.; BAKARE, A. A.; AKINBORO, A. Cytotoxic and Genotoxic Effects of Cassava Effluents using the *Allium cepa* Assay. *Research Journal of Mutagenesis*, 1, n. 1, p. 1–9, 2011.
- OSATHAPHAN, K., CHUCHERDWATANASAK, B., RACHDAWONG, P., SHARMA, V.K. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylenediaminetetraacetate. *Solar Energy*, 82 ,1031–1036,2008.
- PALMA, D.; FUESS, L. T.; LIMA-MODEL, A. N. DE; ZANELLA DA CONCEIÇÃO, K.; CEREDA, M. P.; FERREIRA TAVARES, M. H.; GOMES, S. D. Using dolomitic limestone to replace conventional alkalization in the biodigestion of rapid acidification cassava processing wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 172, p. 2942–2953, 2017.
- PINGMUANGLEK, P.; JAKRAWATANA, N.; GHEEWALA, S. H. Supply chain analysis for cassava starch production: Cleaner production opportunities and benefits. *Journal of Cleaner Production*, 162, p. 1075–1084, 2017.
- PROENÇA, G. G. DE; SCHMIDT, C. A. P.; SANTOS, J. A. A. DOS. Construção de modelos estatísticos baseados na avaliação de séries temporais históricas da cultura da mandioca no Brasil. *Revista agroalimentaria*, 23, p. 141-158, 2017.
- PUC-RIO, Geração de efluentes contendo espécies cianídricas, disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6043/6043_3, consultado em 04/12/2018.
- RAPOSO, F.; LA RUBIA, M. A. DE; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,16, n. 1, p. 861–877, 2012.
- RYU, M., KIM, H., LIM, M., YOU, K., AHN, J. Comparison of dissolution and surface reactions between calcite and aragonite in L-glutamic and L-aspartic acid solutions. *Molecules*, 15 (1), 258–269, 2010.
- ROCHA, D. L.; KAMOGAWA, M. Y.; ROCHA, F. R. P. A critical review on photochemical conversions in flow analysis. *Analytica Chimica Acta*, 896, p. 11–33, 2015.
- ROIG, N.; SIERRA, J.; NADAL, M.; MARTÍ, E.; NAVALÓN-MADRIGAL, P.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L. Relationship between pollutant content and ecotoxicity of sewage sludges from Spanish wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 425, n. 2012, p. 99–109, 2012.

- SALEK, S.S., BOZKURT, O.D., VAN TURNHOUT, A.G., KLEEREBEZEM, R., VAN LOOSDRECHT M.C.M. Kinetics of CaCO₃ precipitation in an anaerobic digestion process integrated with silicate minerals. *Ecological Engineering*, 86, p.105-112,2016.
- SÁNCHEZ, A. S.; SILVA, Y. L.; KALID, R. A.; COHIM, E.; TORRES, E. A. Waste bio-refineries for the cassava starch industry: New trends and review of alternatives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, p. 1265–1275, 2017.
- SANZONE, G., ZIMBONE, M., CACCIATO, G., RUFFINO, F., CARLES, R., PRIVITERA, V., GRIMALDI, M.G. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis. *Superlattices and Microstructures*, 123, p.394-402, 2018.
- SEAB, Prognóstico mandioca 2017/18, disponível em: http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2018/Mandioca_2017_18.pdf, consultado em 26/04/2018.
- SEBRAE, Mandioca (Farinha e Fécula) Série: Estudos mercadológicos, disponível em; [http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/5936f2d444ba1079c3aca02800150259/\\$File/4247.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/5936f2d444ba1079c3aca02800150259/$File/4247.pdf) , consultado em 11/02/2018.
- SIMEONOVA, F.; FISHBEIN, L. Hydrogen Cyanide and Cyanides: Human Health Aspects. **World Health Organization Geneva**, v. 0, n. 0, p. 0, 2004.
- SIMONSEN, M. E. Heterogeneous Photocatalysis. Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. **Chemistry and Environmental Engineering**, Aalborg University Esbjerg, Niels Bohrs Vej 8, DK 6700 Esbjerg, Denmark, 2014.
- SPERLING, M. VON; LEMOS CHERNICHARO, C. A. DE. Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions. **IWA Publishing**, p. 1–856, 2005.
- SOWMYA,A., MEENAKSHI,S. Photocatalytic reduction of nitrate over Ag–TiO₂ in the presence of oxalic acid. *Journal of Water Process Engineering*. 8, p. 23-30, 2015.
- TERAN, F. Aplicação de fotocátalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro. *Revista Monografias Ambientais*, 13, n. 3, p. 3316–3325, 2014.
- TISA, F.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. *Journal of Environmental Management*, 146, p. 260–275, 2014.
- TORII, S., PAMBUDI, N.A., SUDARWANTO, S., SAPTOADI, H. Combustion characteristics of bio mass-based fuel using cassava husk. *International Journal of Earth Sciences and Engineering*, 4, p. 896-899, 2011.

- UGWU, E. I.; AGUNWAMBA, J. C. Detoxification of cassava wastewater by alkali degradation. *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*, 1, p. 161–167, 2012.
- VARHEN, C., CARRILLO, S., RUIZ, G. Experimental investigation of Peruvian scallop used as fine aggregate in concrete. *Construction Building Materials*, 136, p. 533–540, 2017.
- VENEGAS, M.; LEIVA, A. M.; VIDAL, G. Influence of Anaerobic Digestion with Pretreatment on the Phytotoxicity of Sewage Sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229-381, 2018.
- VETTER, J. Plant cyanogenic glycosides. *Toxicon*, 38(1), p. 11-36, 2000.
- VILAR, D. S., CARVALHO, G. O., PUPO, M. M.S., AGUIAR, M. M., TORRES, N. H., AMÉRICO, J. H.P. , CAVALCANTI, E. B., EGUILUZ, K. I.B., SALAZAR-BANDA, G.R., LEITE, M. S., FERREIRA, L. F.R. Vinasse degradation using *Pleurotus sajor-caju* in a combined biological – electrochemical oxidation treatment. *Separation and Purification Technology*, 192, 287-296, 2018.
- WHITE, R. E.; TORRI, S.; CORREA, R. S. Biosolids Soil. Application: Agronomic and Environmental Implications. *Applied and Environmental Soil Science*. 2011.
- WILLS, P. S.; PFEIFFER, T.; BAPTISTE, R.; WATTEN, B. Application of a fluidized bed reactor charged with aragonite for control of alkalinity, pH and carbon dioxide in marine recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 70, p. 81–85, 2015.

Apêndice A

Código de programação em linguagem C

```
#include <SD.h>
#include <SPI.h>
#include <OneWire.h>
#include <DS1307.h>
#include <DallasTemperature.h>
#define DELAY_TIME_1 300000
#define NUMREADINGS 100
#define ONE_WIRE_BUS 3

File myFile;
OneWire oneWire(ONE_WIRE_BUS);
DallasTemperature sensors(&oneWire);
DeviceAddress sensor1;
float tempMin = 999;
float tempMax = 0;
float tempC = sensors.getTempC(sensor1);
float total=0;
float average=0;
int pinosensor = 2; //Pino de conexão sensor DE Temperatura
int pinCS =10; // Pin 10 on Arduino Uno
int sensorValue = 0;
int i=0;
int readings[NUMREADINGS];
const int analogInPin = A0; //Pino de conexão sensor de pH
DS1307 rtc(A4, A5);
void setup() {
  Serial.begin(9600);
  pinMode(pinosensor, INPUT);
  rtc.halt(false);
  //rtc.setDOW(TUESDAY); //Define o dia da semana
  //rtc.setTime(12, 20, 00); //Define o horario
  //rtc.setDate(20, 11, 2018); //Define o dia, mes e ano
  //Definicoes do pino SQW/Out
  rtc.setSQWRate(SQW_RATE_1);
  rtc.enableSQW(true);
  sensors.begin();
  // Localiza e mostra enderecos dos sensores
  Serial.println("Localizando sensores DS18B20...");
  Serial.print("Foram encontrados ");
  Serial.print(sensors.getDeviceCount(), DEC);
  Serial.println(" sensores.");
  if (!sensors.getAddress(sensor1, 0))
    Serial.println("Sensores nao encontrados !");
  // Mostra o endereco do sensor encontrado no barramento
  Serial.print("Endereco sensor: ");
  //Mostra_endereco_sensor(sensor1);
  Serial.println();
```

```

Serial.println();
pinMode(pinCS, OUTPUT);
// SD Card Initialization
if (SD.begin())
{
  Serial.println("SD card is ready to use.");
} else
{
  Serial.println("SD card initialization failed");
  return;
}
Serial.print("| Hora   |");
Serial.print(" ");
Serial.print("Data     |");
Serial.print(" ");
Serial.print("PH |");
Serial.print(" ");
Serial.print("Voltagem |");
Serial.print(" ");
Serial.print("Temp C |");
}
void loop() {
  unsigned long time = millis();
  static unsigned long time1;
  total -= readings[i];          // subtrair a última leitura
  readings[i] = analogRead(analogInPin); // ler do sensor
  total += readings[i];          // adicionar leitura ao total
  i = (i + 1);                   // avançar ao próximo índice
  if (i >= NUMREADINGS)          // se estiver no fim do vetor...
    i = 0;                        // ...meia-volta ao início
  average = total / NUMREADINGS;  // calcular a média
  float pHvoltage = (average*5.0)/1024;
  float pHvalue = -6.01475*pHvoltage+24.2222;
  if (pHvalue < 0)
  {
    pHvalue = 0;
  }
  if (pHvalue > 14)
  {
    pHvalue = 14;
  }
  sensors.requestTemperatures();
  float tempC = sensors.getTempC(sensor1);
  // Atualiza temperaturas minima e maxima
  if (tempC < tempMin)
  {
    tempMin = tempC;
  }
  if (tempC > tempMax)
  {

```

```

    tempMax = tempC;
}
if (time - time1 >= DELAY_TIME_1) {
    time1 = time;
    myFile = SD.open("Dados.txt", FILE_WRITE);
    if (myFile) {
        myFile.println();
        myFile.print("|");
        myFile.print(rtc.getTimeStr());
        myFile.print(" | ");
        myFile.print(rtc.getDateStr(FORMAT_SHORT));
        myFile.print(" ");
        myFile.print(rtc.getDOWStr(FORMAT_SHORT));
        myFile.print(" | ");
        myFile.print (pHvalue);
        myFile.print(" | ");
        myFile.print(pHvoltage);
        myFile.print("  | ");
        myFile.print(tempC);
        myFile.print(" |");
        myFile.close(); // close the file
    }
    else {
        Serial.println("error opening test.txt");
    }
}
Serial.println();
Serial.print("|");
Serial.print(rtc.getTimeStr());
Serial.print(" | ");
Serial.print(rtc.getDateStr(FORMAT_SHORT));
Serial.print(" ");
Serial.print(rtc.getDOWStr(FORMAT_SHORT));
Serial.print(" | ");
Serial.print (pHvalue);
Serial.print(" | ");
Serial.print(pHvoltage);
Serial.print("  | ");
Serial.print(tempC);
Serial.print(" |");
}
void mostra_endereco_sensor(DeviceAddress deviceAddress)
{
    for (uint8_t i = 0; i < 8; i++)
    {
        // Adiciona zeros se necessário
        if (deviceAddress[i] < 16) Serial.print("0");
        Serial.print(deviceAddress[i], HEX);
    }
}

```