

## II-367 - APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO HETEROGÊNEO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

**David Silva Lúcio Oliveira<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestrando em Engenharia Civil e Ambiental na Área de Concentração de Recursos Hídricos na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG/PB).

**Geralda Gilvânia Cavalcanti de Lima**

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba. Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Professora da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

**Fernando Fernandes Vieira**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba. Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Professor da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

**Carlos Antônio Pereira de Lima**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba. Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Professor da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Henrique Dias, 156 – Conceição – Campina Grande – PB - CEP: 58401-236 - Brasil - Tel: +55 (83) 8844-8542 - e-mail: [eng.davidlucio@gmail.com](mailto:eng.davidlucio@gmail.com)

### RESUMO

A indústria, através das atividades desenvolvidas em seu interior, representa um setor de atividade de grande consumo de água. Para que seja possível manter o equilíbrio das atividades industriais relacionadas aos aspectos econômicos, ambientais, políticos e sociais relacionados ao uso da água, as indústrias buscam alternativas viáveis para o tratamento de seus efluentes. As utilizações de novos processos de descontaminação ambiental, objetivando o tratamento de efluentes industriais estão sendo desenvolvidos, dos quais podemos citar os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA). Logo, neste trabalho objetivou-se estudar o desempenho do potencial dos POA, utilizando a fotocatalise heterogênea com radiação UV a luz solar, com dióxido de titânio como catalisador em suspensão num reator do tipo PTR (Calha Parabólica) aplicado ao tratamento de efluente proveniente dos processos de produção de biodiesel, especificamente os da etapa de purificação. A pesquisa foi realizada na Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande – PB, onde foi utilizado o Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) para realização de todas as análises físico-químicas. O efluente utilizado nos experimentos é sintético e foi obtido no laboratório, sendo o volume de 15 litros empregado para cada etapa do experimento. O experimento teve duração de 4 horas, no intervalo de 10h00 as 14h00. A vazão utilizada para o estudo foi de 1,38 L/s. A concentração do catalisador usada foi variada nas seguintes porcentagens: 0,05, 0,01 e 0,005%. Os parâmetros utilizados para análise do potencial de degradação desse efluente foram: pH, Demanda Química de Oxigênio, Cloreto, e Condutividade. Conclui-se que houve fotodegradação eficiente para o efluente em estudo, quando analisado o desempenho do valor da DQO nos experimentos, que chegou a apresentar cerca de 94,0% de redução.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatalise Heterogênea, Luz-Solar, Biodiesel, Água de Purificação.

### INTRODUÇÃO

Dentre os recursos naturais utilizados pela humanidade os recursos hídricos é fonte indispensável, tanto para as necessidades do homem como para a preservação da vida. Sua utilização é aplicada em várias atividades humanas que podem ser separada em grandes grupos como: abastecimento público; abastecimento industrial; atividades agropastoris, incluindo a irrigação e a dessedentação de animais; preservação da fauna e da flora aquática; recreação; geração de energia elétrica; navegação; diluição e transporte de efluentes.

As atividades desenvolvidas no interior das indústrias representam um setor de atividade de grande consumo de água. Sendo utilizada pela indústria em diversas formas, tais como: incorporação ao produto; lavagens de

máquinas, tubulações e pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos; esgotos sanitários dos funcionários. Exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos (GIORDANO, 2000).

Buscou-se manter o equilíbrio das atividades industriais com o meio ambiente, fazendo a implementação da legislação brasileira, particularmente com a Resolução 357/2005 do CONAMA. Logo, o presente trabalho aplica um novo processo de descontaminação ambiental, objetivando o tratamento de efluentes industriais, com o emprego dos chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA), como a fotocatalise heterogênea e homogênea. Esse processo é uma das alternativas inovadoras que vêm atraindo grande interesse por ser mais sustentáveis e por apresentarem grande eficiência na remoção de diversos contaminantes presentes em efluentes industriais.

Sendo, nessa pesquisa avaliado o potencial da aplicação da técnica da fotocatalise heterogênea solar, utilizando dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em suspensão como catalisador, em um reator do tipo PTR (Calha Parabólica) visando a redução da carga poluidora de efluentes gerados no processo de obtenção do biodiesel, especificamente os da etapa de purificação do mesmo.

## **ÁGUA DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL**

A água de purificação do biodiesel é um problema ambiental que ocorre com a lavagem do biodiesel na segunda etapa de sua purificação, que ao retirar impurezas acaba gerando resíduos tóxicos na etapa de lavagem. Desta maneira, a água de lavagem do biocombustível deve ser tratada antes do descarte no meio ambiente, pois o impacto ambiental causado por este tipo de efluente é de difícil avaliação, por causa da variedade de compostos oriundos da matéria-prima, reagentes, produtos e subprodutos do processo.

Essa etapa de lavagem do processo de produção de biodiesel é uma das mais importantes e também uma das mais críticas, do qual são necessários no mínimo à utilização de 3 litros de água para a produção de cada litro de biodiesel, em métodos utilizados tradicionalmente nessa etapa (DE BONI, 2007). Logo, de acordo com a Lei nº 11.097 de 2005, a produção de biodiesel chegará a 2,4 bilhões de litros este ano e consequentemente a geração de água de lavagem será de cerca de 7,2 bilhões de litros, surgindo à necessidade da aplicação de um tratamento eficiente para adequação desse efluente antes de ser descartado.

## **FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

O conceito da fotocatalise heterogênea está relacionado à excitação de um sólido semiconductor pela ação da luz, proporcionando que ocorram reações de oxidação e redução na interface sólido/fluido (MOREIRA, 2006).

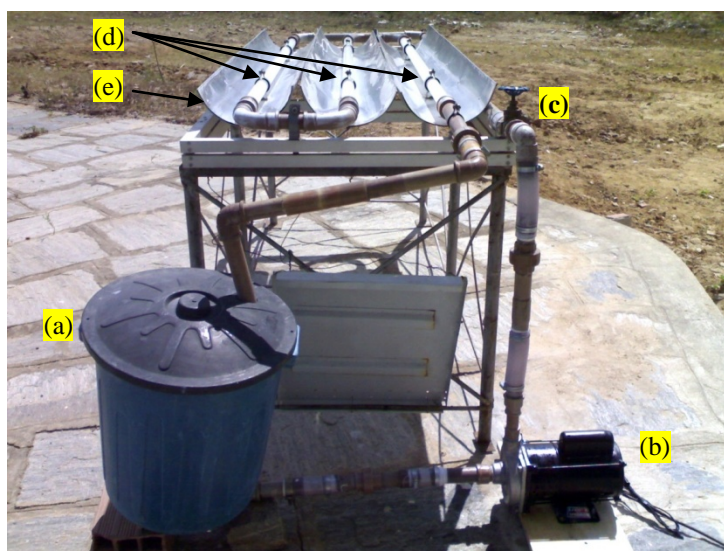
A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos Processos Oxidativos Avançados (POA) que se baseiam na geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) altamente reativo. Estes radicais são gerados na fotocatalise heterogênea quando um fotocatalisador (sólido semiconductor) é irradiado por radiação com energia igual ou superior ao seu “band-gap”, provocando a transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/lacuna em sua superfície. Esta lacuna pode oxidar água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxilas, enquanto que o elétron na BC reage com o  $\text{O}_2$ , formando espécies de oxigênio reativas como peróxido e ânions superóxidos. Um aspecto crítico da eficiência deste processo é a alta probabilidade da recombinação elétron/lacuna, que compete com a separação entre as cargas fotogeradas (MONTAGNER et. al., 2005).

A fotocatalise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação como método de descontaminação tanto em fase aquosa como gasosa considerando vários fatores que vão desde sua eficiência até o custo envolvido no processo. Também apresenta boa eficiência no tratamento para águas contaminadas com óleos. Portanto, a utilização dos processos de fotocatalise heterogênea se torna cada vez mais presente, principalmente quando se trata de efluentes de difícil degradação, como é o caso de diversos efluentes industriais que necessitam de tratamentos mais eficientes.

## PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A pesquisa foi realizada nas dependências do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande-PB. Onde foi utilizado o Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) para realização de todas as análises físico-químicas.

Para a realização dos ensaios de degradação do efluente, em escala semi-piloto, foi utilizado um reator fotocatalítico tipo PTR (Calha Parabólica), que consiste de tubos de borossilicato locados no foco de calhas refletoras de luz, e pode ser caracterizado como um típico reator tubular irradiado por luz solar. A Figura 1 ilustra o reator PTR, usado na pesquisa.



**Figura 1: Reator PTR: (a) reservatório, (b) bomba centrífuga, (c) registro, (d) tubos de vidro borossilicato ordenados em série, (e) calhas refletoras.**

O reator apresenta um reservatório que tem um volume máximo de 30 litros. A sua alimentação se dá pela sucção do efluente por uma bomba centrífuga com uma potência 1/4CV, sendo motor e carcaça confeccionados em material inerte. Os tubos de borossilicato dispostos em série estão conectados a componentes (tubos, conexões, registro, etc.) que viabiliza a circulação do efluente de um tubo para outro. As calhas refletoras do reator são de alumínio em formato calha parabólico.

O experimento teve duração de 4 horas, no intervalo de 10h00 as 14h00. A vazão utilizada para o estudo foi de 1,38 L/s. O dióxido de titânio é utilizado como catalisador de forma dispersa, isto é, em suspensão. A concentração do catalisador usada foi variada nos seguintes percentuais: 0,05, 0,01 e 0,005%. Como fonte de luz natural, o sol estava ativando esse semicondutor durante toda duração do experimento.

O efluente utilizado nos experimentos apresenta características próximas ao efluente proveniente da etapa de lavagem do biodiesel, realizado no processo de purificação do mesmo. A obtenção desse efluente foi de origem sintética e fabricada no LAPECA, sendo usado para cada experimento um volume de 15 litros. Para fabricar o efluente sintético foram utilizadas as seguintes substâncias e suas devidas concentrações:

**Tabela 1: Concentrações de substâncias utilizadas para fabricação de efluente sintético.**

SUBSTÂNCIAS	CONCENTRAÇÕES
Cloreto de Potássio (KCl)	12,9 mg/L
Sulfato de Cálcio (CaSO <sub>4</sub> )	34,375 mg/L
Hidróxido de Sódio (NaOH)	21,0 mg/L
Glicerina	50 ml/L
Biodiesel	1 ml/L

Fonte: elaboração própria.

A mistura, efluente e catalisador, no reator foi mantida sob agitação mecânica vigorosa para promover uma completa homogeneização do catalisador em suspensão e manter o meio reacional saturado com oxigênio. As

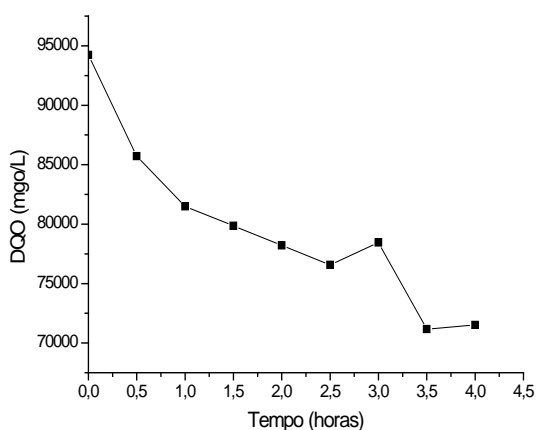
amostras para análise foram coletadas a cada 30 minutos, totalizando nove alíquotas das amostras, que foram analisadas para obter a caracterização físico-química das mesmas, sendo cada análise realizada três vezes para cada amostra e posteriormente a prática do cálculo da média aritmética dos resultados.

A avaliação do potencial da fotocatalise heterogênea no reator PTR aplicada ao tratamento de efluente proveniente da água de lavagem de biodiesel tem como principais parâmetros para análise do potencial da degradação desse efluente: pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Cloreto, e Condutividade, sempre usando a metodologia proposta pelo Standard Methods e pelo Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias.

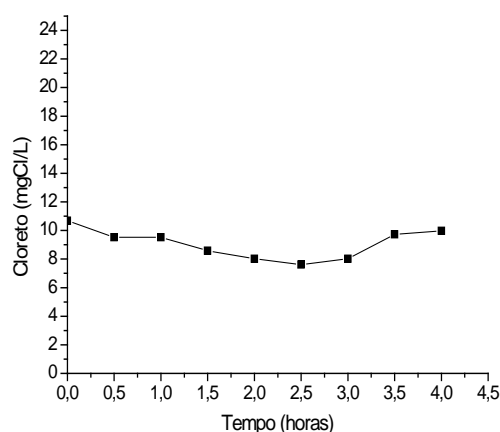
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desempenho na degradação do efluente sintético, através da fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  no reator tipo Calha Parabólica (PTR) não teve desempenho desejável para todos os parâmetros, mas apresentou em determinadas concentrações resultados expressivos como a diminuição do valor da DQO. Uma análise do desempenho pode ser observada através dos gráficos a seguir que representam os parâmetros físico-químicos analisados em função das concentrações de  $\text{TiO}_2$  – respectivamente 0,05, 0,01 e 0,005% –, e do tempo de exposição a radiação solar.

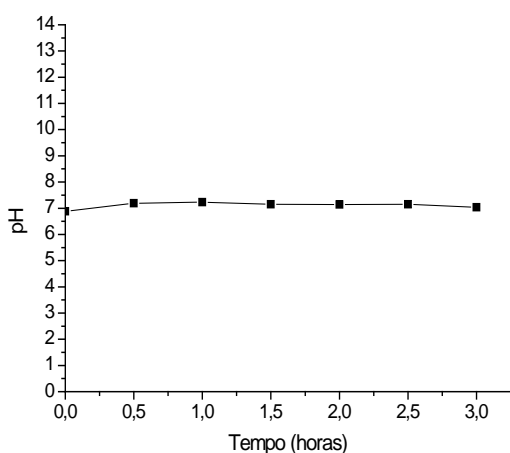
As figuras 2, 3, 4 e 5 a seguir representam a variação dos parâmetros DQO, Cloreto, pH e Condutividade respectivamente quando a concentração de  $\text{TiO}_2$  utilizada para o tratamento do efluente é de 0,05%.



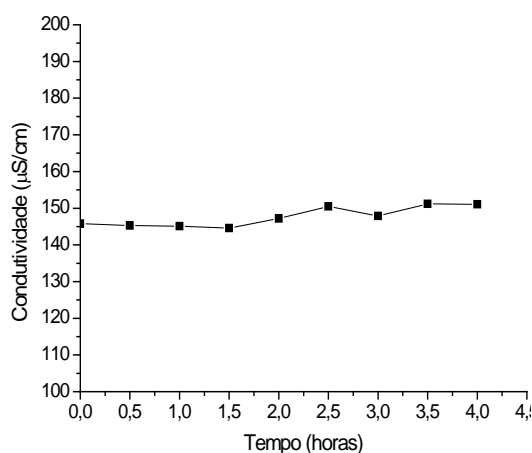
**Figura 2: Variação do Parâmetro DQO quando a Concentração de  $\text{TiO}_2$  é de 0,05%.**



**Figura 3: Variação do Parâmetro Cloreto quando a Concentração de  $\text{TiO}_2$  é de 0,05%.**



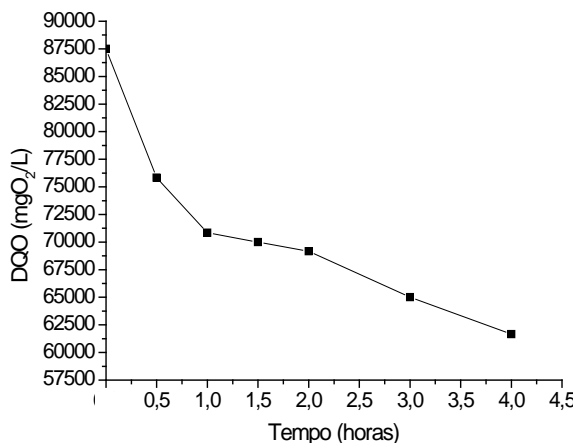
**Figura 4: Variação do Parâmetro pH quando a Concentração de  $\text{TiO}_2$  é de 0,05%.**



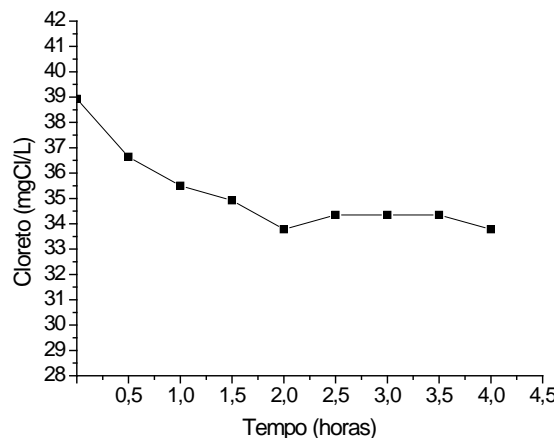
**Figura 5: Variação do Parâmetro Condutividade quando a Concentração de  $\text{TiO}_2$  é de 0,05%.**

Observa-se que nessa etapa do experimento com a concentração de  $\text{TiO}_2$  de 0,05% o único parâmetro que apresentou variação expressiva foi a DQO, que durante as quatro horas da qual o reator estava em funcionamento a DQO teve uma redução de cerca de 24,0%. Os demais parâmetros não apresentaram variação significativa, sendo observada a sua constância no decorrer do experimento.

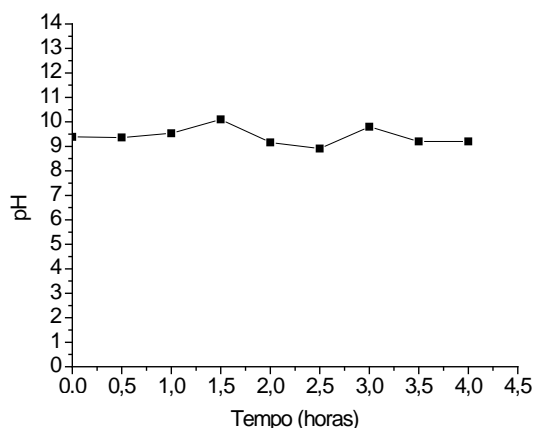
Nas figuras 6, 7, 8 e 9 mostram os resultados obtidos para os parâmetros analisados quando é utilizado uma concentração de  $\text{TiO}_2$  de 0,01%.



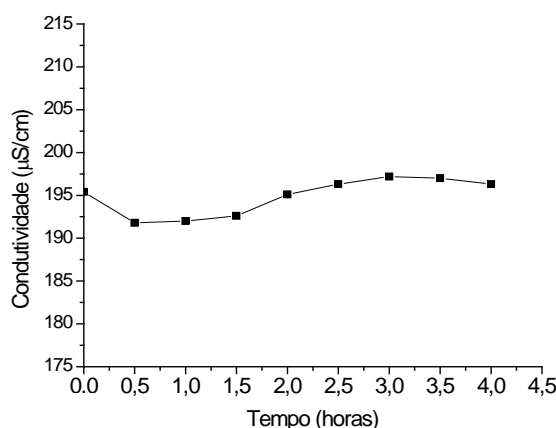
**Figura 6: Variação do Parâmetro DQO quando a Concentração de  $\text{TiO}_2$  é de 0,01%.**



**Figura 7: Variação do Parâmetro Cloreto quando a Concentração de  $\text{TiO}_2$  é de 0,01%.**



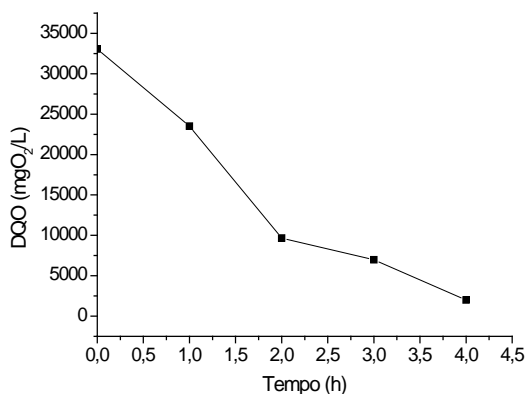
**Figura 8: Variação do Parâmetro pH quando a Concentração de  $\text{TiO}_2$  é de 0,01%.**



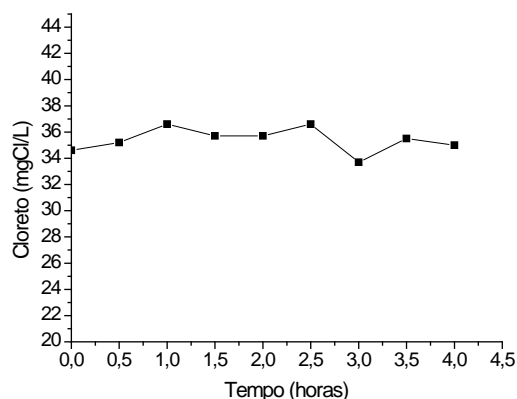
**Figura 9: Variação do Parâmetro DQO quando a Concentração de  $\text{TiO}_2$  é de 0,01%.**

Com concentração de  $\text{TiO}_2$  de 0,01% é possível observar que nessa etapa do experimento o parâmetro DQO diminui cerca de 30,0% a sua concentração, tendo uma degradação mais acelerada na primeira hora de funcionamento do reator. A concentração de cloreto no efluente teve diminuição nas duas horas iniciais do experimento, tendendo manter uma constância após esse tempo. Já os outros parâmetros, pH e a Condutividade, não apresentaram diminuição e permaneceram praticamente constantes.

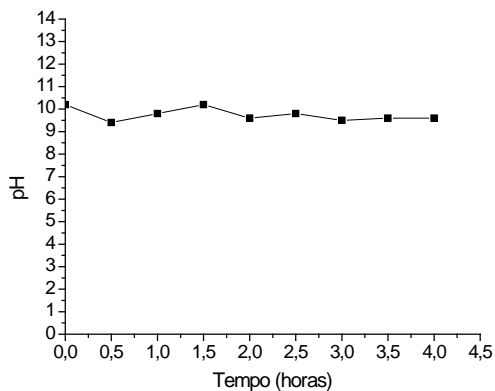
Nas figuras 10, 11, 12 e 13 mostram os resultados obtidos para os parâmetros analisados quando é utilizado uma concentração de  $\text{TiO}_2$  de 0,005%.



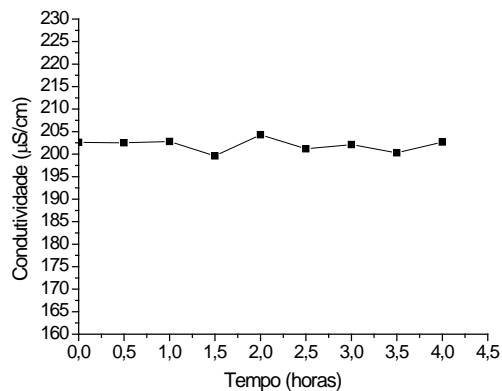
**Figura 10: Variação do Parâmetro DQO quando a Concentração de TiO<sub>2</sub> é de 0,005%.**



**Figura 11: Variação do Parâmetro Cloreto quando a Concentração de TiO<sub>2</sub> é de 0,005%.**



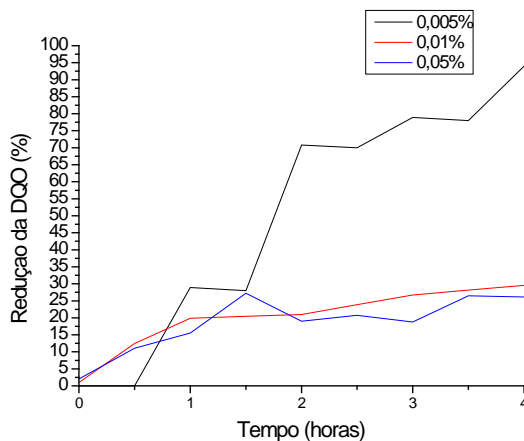
**Figura 12: Variação do Parâmetro pH quando a Concentração de TiO<sub>2</sub> é de 0,005%.**



**Figura 13: Variação do Parâmetro Condutividade quando a Concentração de TiO<sub>2</sub> é de 0,005%.**

É possível analisar nesse experimento com a concentração de TiO<sub>2</sub> de 0,005%, que o parâmetro da DQO apresentou uma diminuição de forma desejável em sua concentração, proporcionando um decréscimo de aproximadamente 94,0%. Porém, nos demais parâmetros analisados observa-se que não houve diminuição de seus valores.

Portanto, pode ser observado através do gráfico ilustrado na Figura 14 a redução da DQO em porcentagem em cada concentração de TiO<sub>2</sub> utilizada nos experimentos, mostrando a eficiência de cada concentração de acordo com o tempo do experimento.



**Figura 1: Redução da Concentração de DQO em Porcentagem de acordo com a Concentração de TiO<sub>2</sub>.**



## CONCLUSÕES

Os resultados desse estudo indicam que a fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  em suspensão utilizando reatores tipo PTR, apresenta fotodegradação eficiente para efluentes sintéticos da etapa de purificação de biodiesel. Quando analisado o desempenho do valor da DQO nos experimentos, que pode ser considerado o parâmetro de maior importância para diagnosticar o desempenho do tratamento do efluente.

É notório que em concentração de  $\text{TiO}_2$  mais baixa a degradação da DQO foi maior, fato este que pode ser explicado por um possível melhoramento no desempenho do catalisador no reator para tal concentração, fazendo com que a radiação conseguisse melhor penetração nos tubos de borossilicato melhorando o processo fotocatalítico. Contudo, os outros parâmetros analisados não apresentaram variação desejável, mantendo-se muitas vezes constantes.

Portanto, mesmo a fotocatalise heterogênea apresentando grande capacidade para o tratamento de águas residuárias industriais, observa-se nesse trabalho claramente a importância de escolher os parâmetros de degradação que melhor representem a aplicação prática dos processos de oxidação catalítica, necessitando a análise de mais parâmetros físico-químicos do efluente, principalmente daqueles que podem influenciar no desempenho do processo de tratamento. Também é importante enfatizar que as condições de degradação dependem também fortemente do tipo de poluente utilizado e do desempenho da relação reator e catalisador, sendo determinante a continuação de pesquisas nessa área com o objetivo de aprimorar a qualidade do tratamento de efluentes de difícil degradação com a fotocatalise heterogênea.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-RASHEED, R. A. Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis an Overview. 4th SWCC Acquired Experience Symposium. Jeddah, 2005.
2. DE BONI, L. A. B. et. al. Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. Periódico Tchê Química. RS: Porto Alegre. v. 4, n. 7, jan. 2007.
3. GÁLVEZ, J.B; RODRÍGUEZ, S.M., GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, 2001.
4. GIORDANO, G. Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. S. l.: s. n., 2000.
5. GRANGEIRO, R. V. T. Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. Dissertação de mestrado acadêmico. Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, PB, 2009. p. 53.
6. MONTAGNER, C. C., PASCHOALINO, M. P., JARDIM, W. F. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na desinfecção de água e ar. Caderno Temático v. 4, Campinas, 2005.
7. MOREIRA, R. F. P. M. Fotocatálise Heterogênea. In: ARAÚJO, A. S.; RAMOS, A. L. D.; PONTES, L. A. M. (Org.). Escola de Catálise 2006. 01 ed. Aracaju: Editora da Universidade Tiradentes, 2006, v. 01, p. 119-146.
8. OLLIS, D. et. al. Applied Catalysis B: Environmental. Science Direct: 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09263373>>. Acesso em: 19 de Agosto de 2010.
9. SEBRAE (Brasil). Cartilha Biodiesel. 2007. Disponível em: < [www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha\\_Sebrae.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf)>. Acessado em: 8 de agosto de 2010.