



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS DE CAMPINA GRANDE
Centro de Ciências e Tecnologia
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental

HÉLIO TEOTÔNIO ALVES FILHO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO
HETEROGÊNEO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE
LAVAGEM DE BIODIESEL**

CAMPINA GRANDE
AGOSTO / 2013

HÉLIO TEOTÔNIO ALVES FILHO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO
HETEROGÊNEO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE
LAVAGEM DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito obrigatório para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientador: Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima

CAMPINA GRANDE
2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL – UEPB

A474a Alves Filho, Hélio Teotônio.

Aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo no tratamento de águas de lavagem de biodiesel [manuscrito] / Hélio Teotônio Alves Filho. – 2013.

42 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologias, 2013.

“Orientação: Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental”.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Tratamento de efluente. 3. Biodiesel. 4. Água residuária. I. Título.

21. ed. CDD 628.3

HÉLIO TEOTÔNIO ALVES FILHO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO HETEROGÊNEO NO
TRATAMENTO DE ÁGUAS DE LAVAGEM DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito obrigatório para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

MONOGRAFIA APROVADO EM: 30/08/2013.

NOTA: 9,5 (nove e meio)

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/ UEPB
Orientadora



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/ UEPB
Examinador



Prof. Dra. Weruska Brasileiro Ferreira
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/ UEPB
Examinadora

Dedico esse trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Arquiteto do Universo por me conceder de estar aqui e poder apreciar a vida, o conhecimento, o amor, e conhecer pessoas que me trás o bem.

Aos meus pais, pois sem eles e sua compreensão eu não teria conseguido nem começar o curso, por nós residirmos em outra cidade. A minha mãe principalmente, pois ela é o reflexo de perseverança e superação.

A minha orientadora, Gilvânia, por todos esses anos de apoio pra o estudo, e por me dar a oportunidade de iniciar na área da pesquisa.

A todos os professores que por nossa turma passaram e nos mostraram a humildade, nos deram um pouco do seu conhecimento acadêmico, e por diversas vezes nos aconselhar ajudando para nossa evolução pessoal. Em especial a mim, Fernando Fernandes e Weruska Brasileiro, por se mostrarem amigos e sempre dispostos a passar o seu conhecimento sem fazer cara feia, vocês são verdadeiras inspirações para minha formação acadêmica e profissional.

Aos meus amigos de sala, que, como toda turma, tivemos nossos desentendimentos, mas o que prevaleceu foi uma sólida amizade. Passamos, por diversas vezes, por caminhos de pedras bem pontudas, mas sempre apoiando um ao outro, Gigliolly, Ítalo, Isaura, Jaqueline, Kenny e Tamires. Obrigado por tudo!

A todos aqueles que me ajudaram quando precisei, nunca me negaram uma ajudinha na minha busca pelo conhecimento, Emanuel e Juscelino. E a Dayvison, por ser meu companheiro, único, aguentando todos aqueles estresses de nossa pesquisa.

E a Olga, Marcinha, Karol, e todas aquelas pessoas que contribuíram e acreditam no meu potencial e crescimento profissional.

*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei,
não fosse por elas, eu não teria saído do lugar.
As facilidades nos impedem de caminhar.”*

Francisco de Paula Cândido Xavier

(Chico Xavier)

RESUMO

O presente trabalho tem o objetivo de contribuir para o campo de pesquisa de tecnologias de tratamento de resíduos líquidos, utilizando-se do método fotocatalítico heterogêneo que é um Processo Oxidativo Avançado (POA). Os POA's têm uma grande capacidade de oxidar poluentes difíceis de serem tratados, isso só é possível devido a geração de um radical hidroxila que é liberado pela combinação de um catalisador com uma fonte de radiação eletromagnética. Foram realizados ensaios utilizando um reator tipo batelada constituído de uma placa de vidro de 6 mm de espessura, e dimensões de 1,00 x 0,50 m, onde foi imobilizado o catalisador dióxido de titânio (TiO_2) sobre toda a superfície. O efluente tratado no sistema proposto (Reator de leito fixo e filme fino) foi produzido em laboratório, constituindo características de um efluente que é gerado na processo de produção de Biodiesel. A radiação ultravioleta (UV) utilizada foi uma radiação artificial emitida por lâmpadas germicidas com comprimento de onda de 254 nm. Em cada experimento foram utilizados 8 litros do efluente, que permaneceu exposto a radiação e em contato com o catalisador durante 4 horas. As vazões de trabalho foram variadas em Vazão 1 (36,45 mL/s), Vazão 2 (87,81 mL/s) e Vazão 3 (51,51 mL/s), controladas por um registro globo. A análise dos resultados foi feita em termos de DQO, pH e da condutividade durante o tratamento em cada vazão de trabalho, concluindo-se que, o sistema, juntamente com vazão mais lenta, proporcionou uma eficiência maior (62% de remoção de DQO) no tipo de tratamento utilizado, esperando-se um aumento dessa eficiência caso o tempo de exposição ao processo seja prolongado.

PALAVRAS-CHAVE: Processos Oxidativos Avançados. Fotocatálise Heterogênea. Biodiesel. Efluentes.

ABSTRACT

The present work aims to contribute to the research field of technology treating liquid waste, using the method that is a heterogeneous photocatalytic Advanced Oxidative Process (AOP). The AOPs have a great capacity to oxidize pollutants difficult to treat, this is only possible due to the generation of a hydroxyl radical that is released by the combination of a catalyst with a source of electromagnetic radiation. Assays were performed using a batch type reactor constituted by a glass plate of 6 mm thickness and dimensions of 1.00 x 0.50 m, and the catalyst was immobilized titanium dioxide (TiO₂) on the entire surface. The treated effluent in the proposed system (fixed bed reactor thin film) was produced in laboratory forming characteristics of an effluent which is generated in production of biodiesel process. Ultraviolet (UV) radiation was used artificial emitted by germicidal lamps with a wavelength of 254 nm. In each experiment, were used eight liters of the effluent, which remained exposed to radiation and in contact with the catalyst for 4 hours. Flow rates were varied work in Vazão 1 (36,45 mL/s), Vazão 2 (87,81 mL/s) and Vazão 3 (51,51 mL/s), controlled by a registry globe. The analysis was made in terms of COD, pH and conductivity during treatment in each flow rate, and it is concluded that the system, along with slower flow, provided a higher efficiency (62% COD removal) the type of treatment used an expected increase in efficiency if the exposure time is prolonged process.

KEYWORDS: Advanced Oxidation Processes. Heterogeneous photocatalysis. Biodiesel. Effluents.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma simplificado de produção de ésteres etílicos a partir de óleos vegetais e gordura animal.....	16
Figura 2 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região	18
Figura 3 – Esquema Representativo da Partícula de um Semicondutor	22
Figura 4 – Dióxido de Titânio (TiO ₂).	26
Figura 5 – Placa de vidro jateada após a fixação do catalisador.	29
Figura 6 – Radiômetro.	30
Figura 7 – Posições das medições.	31
Figura 8 – Visão lateral do reator.	32
Figura 9 – Visão frontal do reator.	32
Figura 10 – pH-metro.	33
Figura 11 – Condutivímetro.	33
Figura 12 – Variação temporal da intensidade de radiação nas posições A, B e C.	34
Figura 13 – Variação temporal do pH de acordo com as vazões de trabalho.	35
Figura 14 – Variação temporal da condutividade de acordo com as vazões de trabalho.	36
Figura 15 – Variação temporal da DQO de acordo com as vazões de trabalho.	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS.....	15
3.1.1 Biodiesel	16
3.1.1.1 Água de lavagem do biodiesel.....	19
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	20
3.2.1 Fotocatálise heterogênea.....	21
3.2.2 Radiação ultravioleta (UV).....	23
3.2.3 Catalisador – dióxido de titânio (TiO ₂)	24
3.3 Parâmetros	26
3.3.1 pH	27
3.3.2 Condutividade elétrica.....	27
3.3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)...	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Imobilização do catalisador na placa de vidro.....	29
4.2 Medições de vazões	30
4.3 Intensidade de radiação	30
4.4 Preparação do efluente sintético	31
4.5 Sistema operacional.....	31

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1 Intensidade de radiação	34
5.2 Influência do processo fotocatalítico sobre os parâmetros	34
5.2.1 pH	34
5.2.2 Condutividade elétrica.....	35
5.2.3 DQO.....	36
6. CONCLUSÃO.....	38

REFERÊNCIAS

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Uma alternativa de energia é o biodiesel que é um combustível natural derivado de biomassa renovável, produzido através de fontes renováveis, que substitui total ou parcialmente o combustível em motores movidos a óleo diesel tradicional, proveniente do petróleo.

O biodiesel é considerado um combustível “ecologicamente correto”, pois reduz de maneira significativa a emissão de poluentes, tais como: o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos não queimados. Assim, sendo praticamente isento de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns aos derivados de petróleo. Podemos dizer então que, o biodiesel é uma das saídas viáveis para a redução de poluentes derivados da queima de combustíveis fósseis que é tão efetiva no nosso dia a dia.

No entanto, no seu processo de produção e de purificação, o biodiesel passa por uma lavagem onde são retirados os resíduos de: glicerina, sabões e ácidos graxos. Assim, “as águas de lavagem contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, álcoois (metanol ou etanol) e outros contaminantes” (GRANGEIRO, 2009), o que as tornam, de acordo com os padrões dados na resolução CONAMA nº 430/2011, inadequadas para serem lançadas em qualquer corpo aquático sem um tratamento prévio para se adequar a tal resolução.

Para minimizar o volume e toxicidade dos efluentes industriais, e seja possível não somente a remoção de substâncias contaminantes como também sua completa mineralização, estão sendo realizados muitos estudos para que tecnologias sejam desenvolvidas com esse propósito. É possível que a toxicidade característica de efluentes industriais possa estar relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (ALMEIDA *et al*, 2004).

Normalmente, os efluentes gerados nas indústrias são tratados por processos físico-químicos ou processos biológicos, dependendo da sua linha de produção. Tratamentos como Lodos Ativados, tem grande eficiência na remoção de carbono orgânico, porém, é um tratamento que apresentam alguns inconvenientes, como: altos custos (equipamentos, energia elétrica e manutenção) e geração de lodo que também irá necessitar de tratamento adequado e destinação.

As águas de lavagem do biodiesel apresentam uma alta carga orgânica, e uma alternativa eficiente para tratamento de efluentes de difícil degradação e elevada carga

orgânica são os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Segundo Lopes (2009), caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono (CO_2), água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), onde sua maior eficiência se dá devido a capacidade de mineralização de diversos compostos. Contam com a utilização de catalisadores sólidos que formam duas ou mais fases para geração de radicais hidroxilas que são chamados Heterogêneos, e os demais de Homogêneos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Verificar a eficiência da fotocatalise heterogênea, com o TiO_2 como catalisador, no tratamento de águas de lavagem gerada na produção de biodiesel, utilizando um reator de leito fixo de filme fino.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a eficiência do tratamento através dos dados da Demanda Química Oxigênio (DQO) resultantes;
- Monitorar os efeitos da fotocatalise heterogênea sobre os parâmetros pH e condutividade elétrica do efluente tratado;
- Analisar o efeito da variação vazão do poluente com relação a redução da DQO.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biocombustíveis

De acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE), aproximadamente 87% de todo o combustível que é consumido no mundo é de origem fóssil: carvão mineral, petróleo e gás natural. No entanto, além dessas substâncias serem extremamente poluentes, também são finitas, ou seja, uma hora sua fonte irá desaparecer da natureza. Portanto, é de fundamental importância o desenvolvimento de novas matrizes energéticas cuja origem seja renovável (PINHEIRO *et al.*, 2010).

Os principais motivos para o desenvolvimento de novas tecnologias de combustíveis variam de país para país e também ao longo do tempo, mas se destacam: diminuição da dependência do petróleo, minimizar efeitos causados pela emissão de gases nas grandes cidades pelos veículos e controlar a concentração de gases de efeito estufa na atmosfera (LEITE; LEAL, 2007).

Os biocombustíveis são fontes de energia renováveis oriundas de produtos de origem biológica não fóssil, isto é, produzido a partir de fontes renováveis que é derivado da biomassa. No Brasil a Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na nossa matriz energética e o definiu no seu artigo 4º, inciso XXIV como:

“Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

A partir dessas definições podemos concluir então, que o Biocombustível sempre existiu. A lenha (biomassa) é utilizada como combustível desde que o homem descobriu o fogo.

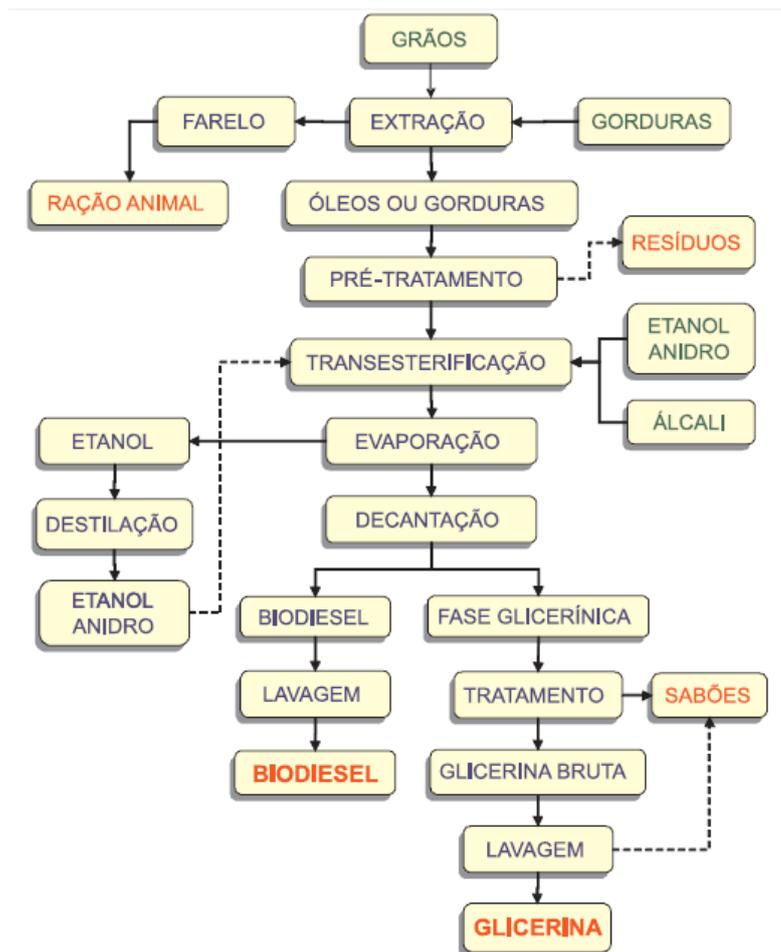
A biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar. A energia solar é convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos (ANEEL, 2005).

3.1.1 Biodiesel

Algumas propriedades físicas, como a alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poli-insaturado, limitam a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores, por causarem alguns problemas nos mesmos, como também a combustão incompleta. Para a redução da viscosidade dos óleos vegetais, foram consideradas diferentes alternativas, como: diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Das alternativas citadas, a transesterificação se enquadra como melhor opção, isso porque o processo é relativamente simples para se obter o combustível, biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (FERRARI *et al*, 2005).

Na Figura 1, mostra o fluxograma da produção de ésteres etílicos, onde poderemos visualizar também a parte da produção de biodiesel.

Figura 1 - Fluxograma simplificado de produção de ésteres etílicos a partir de óleos vegetais e gordura animal.



Fonte: Ramos (2003).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que em virtude dos altos níveis de gás carbônico emitidos na queima de combustíveis fósseis, aparece como uma opção de melhoria da qualidade do meio ambiente por meio da redução do efeito estufa agravado devido o uso de combustíveis fósseis. As principais matérias-primas para a produção do biodiesel são a cana-de-açúcar, beterraba, sorgo, dendê, semente de girassol, mamona, milho, mandioca, soja, aguapé, copaíba, lenha, resíduos florestais, excrementos de animais, resíduos agrícolas, entre outras (RAMOS, 2003).

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (KNOTHE *et al.*, 2006; ANP, 2008).

O Brasil possui diversas alternativas para obtenção de óleos vegetais, só dependem das espécies que são cultivadas em cada região. Apenas a soja tem a capacidade de atender a escala comercial, pois cerca de 90% da produção brasileira de óleos vegetais é oriunda da soja (Quadro 1). Apesar da soja se encontrar nessa situação, a maior parte das oleaginosas que poderiam ser utilizadas (girassol, amendoim, dendê e mamona) possuem um rendimento superior, se tornando importantes fontes a serem melhores analisadas (MOTHÉ *et al.*, 2005). Têm-se apresentados no Quadro 2 e na Figura 2 as matérias-primas usadas para produção de biodiesel, sendo a segunda por região do Brasil.

Quadro 1 - Produção brasileira de óleos vegetais em 2002.

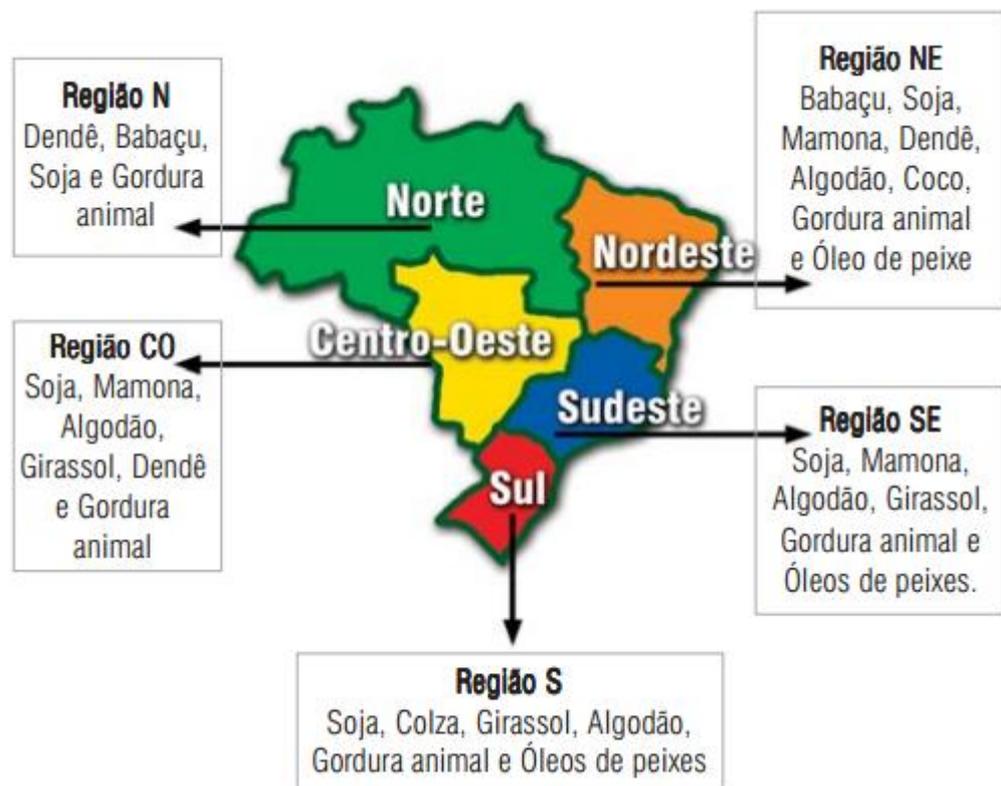
Tipo	Quantidade (mil ton)	%
Algodão	193	3,5
Amendoim	28	0,5
Coco	2	0,0
Colza (Canola)	17	0,3
Girassol	56	1,0
Mamona	41	0,8
Milho	46	0,8
Palma (Dendê)	118	2,2
Palmiste	13	0,2
Soja	4.937	90,60
Total	5.451	100

Fonte: Mothé *et al.* (2005)

Quadro 2 - Matérias-primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel

Categorias			
Óleos e Gorduras de Animais	Óleos e Gorduras Vegetais	Óleos Residuais de Frituras	Matérias Graxas de Esgotos
Origens			
Matadouros Frigoríficos Curtumes	Agriculturas Temporárias e Permanentes	Cocções Comerciais e Industriais	Águas Residuais das Cidades e de certas Indústrias
Obtenção			
Extração com Água e Vapor	Extração Mecânica Extração Solvente Extração Mista	Acumulações e Coletas	Processos em fase de Pesquisa e Desenvolvimento

Fonte: Mothé *et al* (2005).

Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região.

Fonte: Mothé *et al* (2005).

A utilização de biodiesel como forma de combustível aponta algumas vantagens e desvantagens (GRANGEIRO, 2009; FERNANDES *et al*, 2008). Como vantagens, pode-se citar:

- Ausência de enxofre e compostos aromáticos, que proporciona uma combustão limpa e sem a formação de SO₂ (um dos gases que provoca a chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- Alto número de cetanos, que proporciona um ponto de combustão apropriado e excelente lubricidade;
- Não tóxico e biodegradável;
- Reduz sensivelmente as emissões de: (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;
- Possui teor médio de oxigênio, em torno de 11%, e composição química homogênea favorecendo combustão mais completa e eficiente;
- Reduz aquecimento global, pois o gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.

Como desvantagens, pode-se observar:

- Menor poder calorífico, mas esta desvantagem é bastante pequena, em torno de 5%, em relação ao diesel convencional;
- Ocorre cristalização em baixas temperaturas. Assim, em regiões de clima muito frio a viscosidade do biodiesel aumenta bastante.

3.1.1.1 *Água de lavagem do biodiesel*

A água de lavagem do biodiesel é oriunda da segunda etapa da purificação, que ao retirar as impurezas acaba gerando resíduos tóxicos na etapa de lavagem, assim, se tornando um problema ambiental sério. Por isso, essa água de lavagem deve ser tratada, e só assim, ser descartada no meio ambiente, pois o impacto ambiental causado por este tipo de efluente é de difícil avaliação, isso deve-se a variedade de compostos da matéria-prima, reagentes, produtos, e subprodutos do processo (OLIVEIRA, 2010).

Para cada litro de biodiesel produzido são necessários 3 litros de águas para concluir essa etapa de lavagem, então, por exemplo, se são produzidos 3 bilhões de litros de biodiesel, conseqüentemente, será gerado cerca de 9 bilhões de litros de água de lavagem (GRANGEIRO, 2009).

Através de pesquisas realizadas, foi visto que essas águas são inadequadas para o lançamento em corpos aquáticos receptores, por causa das suas características físico-químicas resultantes do processo já citado. Na Resolução 430/2011, complemento da resolução 357/2005, do CONAMA, estabelece padrões de lançamentos de efluentes, determina que:

Art. 3º. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

E ainda no Artigo 2º da mesma resolução, dar-se o parecer sobre a disposição no solo, dizendo:

Art. 2º. A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos nesta Resolução, não podendo, todavia, causar poluição ou contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

Ou seja, os padrões dispostos nessa resolução não serão considerados caso o efluente seja lançado no solo, entretanto, tem que ser considerado se essa disposição irá afetar algum corpo de águas superficiais e/ou subterrâneas.

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

“Os Processos Oxidativos Avançados, que são técnicas que se aplicam eficazmente no tratamento de compostos recalcitrantes, ou seja, são capazes de eliminar compostos resistentes aos tratamentos primários e secundários, podendo ser aplicadas a compostos inorgânicos ou orgânicos” (SILVA, F. *et al.*, 2010).

Os POA's apresentam-se como opção sustentável a longo prazo na descontaminação ambiental, consistindo na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que são altamente oxidantes com capacidade de mineralizar a matéria orgânica em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O)

e íons orgânicos. Podem ser sistemas homogêneos (catalisador e substrato, ou apenas substrato formando uma única fase) e sistemas heterogêneos (o catalisador e substrato formam duas ou mais fases, geralmente o catalisador está na fase sólida), assim, os radicais hidroxilas podem ser gerados através da incidência de UV. São vários os agentes oxidantes que a radiação UV está presente nas suas reações de oxidação, se destacando o: TiO_2 , H_2O_2 , Fe^{2+} - Fe^{3+} , O_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e HNO_3 (GROMBONI, 2008).

O radical hidroxila é um dos radicais livres mais reativos e um dos mais fortes oxidantes. A oxidação de compostos orgânicos (representado por RH, RX e PhX) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar, equação 1, 2 e 3 respectivamente (MORAES, 2005).



O sucesso da utilização desse processo é por causa da alta eficiência e versatilidade dele, visto que, é grande a variedade de classes de compostos que podem ser totalmente mineralizados. Com potencial de oxidação ($E^\circ = +2,80 \text{ V}$ x eletrodo normal de hidrogênio), são capazes de desencadear uma série de reações que levam, muitas vezes, à total degradação da matéria orgânica (GROMBONI, 2008).

Ferreira *et al* (2004) considera: “A grande vantagem dos POA’s é que durante o tratamento os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns tratamentos convencionais”.

3.2.1 Fotocatálise heterogênea

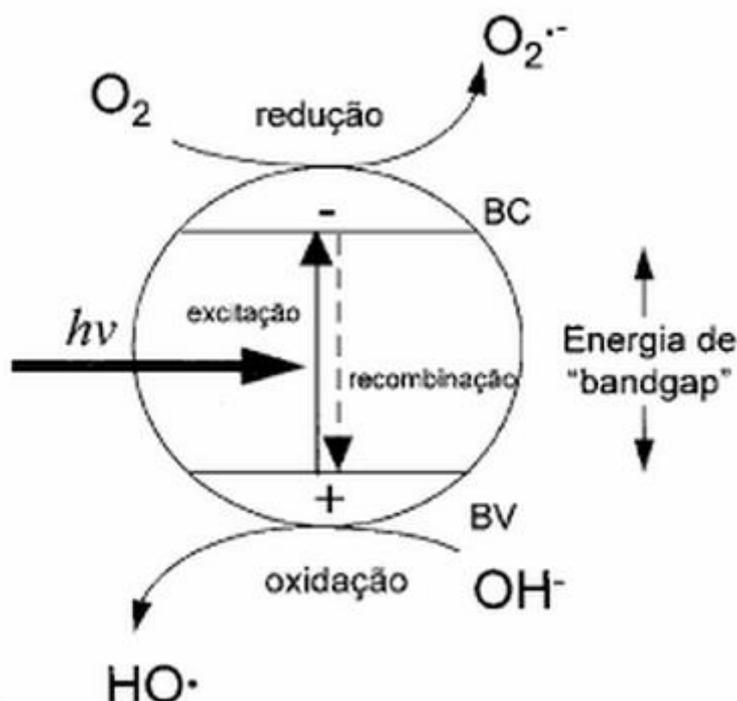
A fotocatalise teve sua gênese em 1972, no trabalho pioneiro de Fujishima e Honda, que realizaram um estudo de oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula foto-eletrólise, gerando como produtos hidrogênio e oxigênio. Desde então, muitos estudos foram e estão sendo realizados para elucidar e desenvolver esse processo (BUTH, 2009).

A degradação fotocatalítica é conseguida devido à presença de catalisadores semicondutores. Estes materiais aumentam a velocidade da reação para se atingir um equilíbrio químico sem sofrerem alteração química. Segundo Nogueira e Jardim (1998, apud

FERREIRA *et al*, 2004) o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), no caso o TiO_2 , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do “bandgap” (quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron) do semicondutor para provocar a transição eletrônica. Dessa forma, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas (Figura 3), oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes.

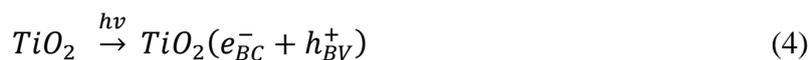
Figura 3 - Esquema Representativo da Partícula de um Semicondutor.

BV: banda de valência; **BC:** banda de condução.



Fonte: Nogueira e Jardim (1998)

O potencial gerado (na faixa de +2,0 a + 3,5 V, dependendo do semicondutor e pH) nesse processo é suficientemente positivo para gerar radicais $\text{HO}\cdot$ a partir de moléculas de águas adsorvidas na superfície do semicondutor (equação 4 a 6), assim eles serão capazes de oxidar o contaminante orgânico. “A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (equação 7)” (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Segundo, Nogueira e Jardim (1998), existem outras pesquisas que mostram que, o mecanismo de degradação também acontece por causa de outras espécies radiculares derivadas do oxigênio ($O_2 \cdot^-$, $HO_2 \cdot$, etc.), não só do radical hidroxila, são mostradas nas eq. 8 e 9:



Os semicondutores envolvidos no processo devem apresentar bandas de absorção no UV próximo 200-400 nm, o que permite não só a luz artificial, mas também a luz solar como fonte de irradiação.

Além da utilização da fotocatalise heterogênea nos processos industriais como no tratamento de águas residuárias, também pode ser utilizada no tratamento de água potável, onde deve haver a substituição a fase de desinfecção por cloração (convencional) que é responsável por poder gerar subprodutos carcinogênicos, caso não tenha o devido cuidado com a concentração de cloro utilizada e com a presença de matéria orgânica vegetal (vindas, principalmente, das algas verdes e algas verdes-azuis), como trihalometanos.

3.2.2 Radiação ultravioleta (UV)

O espectro solar é formado predominantemente por radiação ultravioleta (100-400 nm), espectro visível (400-800 nm) e o infravermelho (acima de 800 nm). A radiação infravermelha (IV) é percebida na forma de calor, radiação visível (Vis) através das cores que são detectadas pelos olhos, e a radiação ultravioleta (UV) pelas reações fotoquímicas (FLOR *et al*, 2007).

Na radiação solar, os espectros IV e UV são conhecidos pela sua capacidade de destruir ou inativar células, assim, degrada vários tipos de compostos químicos pelas reações termoquímicas e fotoquímicas, respectivamente (SANTOS, 2010). Por causa dessas

propriedades, a radiação UV pode ser utilizada, como componente principal, em pós-tratamentos de efluentes (como na lagoa de maturação) de uma unidade de tratamento biológico, por exemplo, ou como tratamento de desinfecção em estações de tratamento de água para abastecimento.

A energia vinda da radiação solar aumenta a medida que o comprimento de onda diminui, portanto, a radiação UV é a mais energética, assim, consegue facilmente produzir reações fotoquímicas. A faixa de radiação UV divide-se em: UVA (320 a 400 nm), UVB (280 a 320 nm) e UVC (100 a 280) (FLOR *et al.*, 2007).

Ainda pode ser considerada radiação UV artificial, algumas lâmpadas que são usadas para os mesmos fins, como: a desinfecção (inativação de células de microrganismos), reações fotoquímicas (como já foi citada); isso só é possível porque tais lâmpadas emitem radiação com comprimentos de ondas que estão dentro das faixas emitidas pela radiação UV (BILOTTA; DANIEL, 2012). Assim, utilizando-se de lâmpadas apropriadas, seria possível a substituição da radiação vinda do sol (a natural). Como em casos de regiões que não se tem a luz do sol constantemente, ou com tempo necessário para se efetuar tratamento de águas residuárias, seria bastante importante essa substituição.

Em relação aos materiais usados em Fotorreatores, tem-se como alvo de escolha materiais que possuam uma elevada condutibilidade dos raios UV, e também uma elevada resistência a degradação. Portanto, as possibilidades de escolha se tornam limitadas. Entre as possibilidades, podem ser citados os materiais plásticos (politetrafluoretileno, etileno-tetrafluoretileno, etilpropileno fluorado, e os materiais acrílicos), mas as desvantagens deles é a pouca resistência a pressões médias e elevadas. O quartzo seria o ideal, mas o seu custo é elevado, assim, se torna uma opção inviável. Podem ser utilizados vários tipos de vidros, mas vidro comum é o menos indicado, pois contém ferro, e este absorve os raios UV. Para tanto, são indicados os vidros com baixo teor de ferro, assim como o Borossilicato, que parece como a opção mais simples, econômica e prática (SANTOS, 2010).

3.2.3 Catalisador – dióxido de titânio (TiO_2)

Dentre os semicondutores o dióxido de titânio (TiO_2), Figura 4 é o mais utilizado devido as suas características como não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O TiO_2 é encontrado no mercado sob três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite. As formas anatase e rutilo são as mais comumente encontradas no mercado, sendo que a anatase apresenta uma maior eficiência no processo de formação do radical hidroxila. Nogueira e Jardim (1998) afirmaram que o TiO_2 possui ainda um efeito bactericida, por reagirem com a maioria das moléculas biológicas, tendo poder bactericida comprovado na inativação de microrganismos tais como: *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*. Este também é capaz de oxidar de uma variedade de compostos inorgânicos como HCN e H_2S (este último altamente odorante), sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (LACEY; SCHIRMER, 2008).

O TiO_2 é um sólido, cujo ponto de fusão é 1800°C e necessita de uma energia ativação de cerca de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda em torno de 385 nm, que se enquadra no valor exigido para os semicondutores no processo da fotocatalise heterogênea. Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais (LOPES, 2009). Esse catalisador é utilizado para dar brancura, luminosidade e opacidade no efluente o que proporciona uma maior reação de degradação dos poluentes expostos à radiação.

Apesar de várias pesquisas apresentarem o dióxido de titânio como catalisador mais fotoativo, ele possui uma característica considerada como principal limitante para rendimento total do processo, que é a recombinação elétron/lacuna. Para solucionar esse empecilho, estudos mostram que para minimizar essa recombinação basta a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície. Por exemplo, foi observado 50% de aumento da fotoatividade na oxidação de 2-propanol utilizando o TiO_2 com prata depositada (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

De acordo com Nogueira e Jardim (1998), por causa do seu “bandgap” de 3,2 eV, o TiO_2 possui rendimentos do processo limitados pela absorção por ele poder absorver radiações de até 385 nm, que corresponde a 3% do espectro solar ao nível do mar. Outros semicondutores possui uma faixa de absorção mais ampla, como o CdS, que absorve radiação de até 510 nm, mas sofre fotocorrosão quando irradiado, liberando Cd^{2+} e enxofre, o que fica inviável para descontaminação, por isso, o TiO_2 é bastante utilizado, por não ser tóxico, ser fotoestável e possuir estabilidade química em ampla faixa de pH.

Segundo Silva, S. *et al* (2010), em seus experimentos para descobrir a faixa de absorção de ondas, constatou-se que o TiO_2 tem uma banda de absorção larga no intervalo de

200 a 385 nm. Logo, é por esse motivo que o TiO_2 encontra, na radiação UV (comprimentos de onda entre 100 e 400 nm), energia suficiente para sua ativação.

Os radicais hidroxila que são gerados durante a irradiação no TiO_2 , eles têm a capacidade de reagir com moléculas biológicas, ocasionando numa ação bactericida (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Então, com essa característica do TiO_2 , não só temos a oxidação de poluentes recalcitrantes e da matéria orgânica, como também a eliminação de microrganismos.

Figura 4 - Dióxido de Titânio (TiO_2)



Fonte: Autor (2013).

3.3 Parâmetros

O que são esses parâmetros? São características físicas, químicas e biológicas, capazes de ser medidos, que são usados como base para se diagnosticar a qualidade, ou o grau de poluição, da água, esgotos, resíduos sólidos, etc. Alguns parâmetros que cabem como exemplos, são: condutividade elétrica (físico), DQO (químico) e bactérias termotolerantes (biológico).

Mas, a atenção será voltada para três parâmetros que foram analisados nesse trabalho: pH, condutividade elétrica e Demanda Química de Oxigênio.

3.3.1 pH

O pH significa “Potencial hidrogeniônico” e mede a concentração de H^+ de uma substância. Essa grandeza varia de 0 a 14 indicando a intensidade da acidez (se for $< 7,0$), a neutralidade (se for igual a 7) ou a alcalinidade (se for $> 7,0$) de uma solução aquosa (PARRON *et al*, 2011). É um parâmetro muito importante, e frequentemente utilizado em análises da água, na área de saneamento ambiental. Praticamente, todas as fases do tratamento de água e de efluentes, nos processos de neutralização, precipitação, coagulação, desinfecção e controle de corrosão são dependentes do pH, também é utilizado na determinação de alcalinidade, e no equilíbrio ácido-base. Influenciando ecossistemas aquáticos naturais causam efeitos sobre a fisiologia de diversas espécies, como também podem, em determinadas condições de pH, contribuir para a precipitação de substâncias químicas tóxicas (metais pesados, por exemplo) (CAIRES, 2010; PARRON *et al*, 2011). As condições exigidas pela legislação é que, águas naturais estejam com pH entre 6 e 9 para preservar a vida aquática.

É visto muito essa dependência do pH nos processos de tratamento de água e de esgotos. As eficiência das unidades de coagulação e floculação são comprometidas se não estiverem na condição de “pH ótimo”, que favorecem a efetividade dos processos. No caso de tratamento biológico, o pH vai dar a condição de proliferação ou extinção do ecossistema que é responsável pelo tratamento, por isso, normalmente é utilizado um pH perto da neutralidade para se ter um tratamento mais estável (CAIRES, 2010).

3.3.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a capacidade de uma solução conduzir corrente elétrica. Depende, basicamente, das concentrações iônicas e da temperatura, indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, acaba representando uma medida indireta das concentrações de poluentes (CAIRES, 2010).

As soluções, relativamente, boas condutoras são os ácidos, bases e sais, pois as moléculas costumam se dissociar em solução aquosa. Isso já não é visto nos compostos orgânicos, suas moléculas não dissociam, em sua maioria, conduzem pouca corrente elétrica (PARRON *et al*, 2011). A condutividade é expressa em $\mu S.cm^{-1}$ ou $mS.cm^{-1}$.

Tal parâmetro indica as variações nas concentrações de minerais dissolvidos, e também, seu valor pode aumentar à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. Se for constado valores altos, pode indicar características corrosivas da água (CAIRES, 2010; PARRON *et al*, 2011).

3.3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Há uma grande dificuldade na determinação laboratorial dos diversos componentes da matéria orgânica nas águas residuárias, face à multiplicidade de formas e compostos em que esta pode se apresentar. Em assim sendo, utilizam-se normalmente métodos indiretos para a quantificação da matéria orgânica, ou do seu potencial poluidor. Um dos meios é a medição do consumo de oxigênio, dado pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e pela Demanda Química de Oxigênio (DQO) que são as mais utilizadas (VON SPERLING, 2005).

Pode-se afirmar então, que a DQO e DBO são formas indiretas de medir a concentração de matéria orgânica nas águas residuárias ou nos corpos d'água, indica potencialmente o consumo da matéria orgânica (VON SPERLING, 2005).

A determinação do conteúdo de matéria orgânica é uma das características mais importantes no estudo das águas residuais e naturais. “A DBO e a DQO, expressam a presença da matéria orgânica, constituindo-se em importante indicador de qualidade das águas naturais” (LIBÂNIO, 2008). E Von Sperling (2005) ainda enfatiza “são parâmetros de maior importância na caracterização do grau de poluição de um corpo d'água”.

O parâmetro mais utilizado é a DQO, pois sua determinação é de rápida obtenção, visto que, se tem o resultado das análises em 3 horas, já para a DBO é de no mínimo 5 dias. É medido utilizando-se um composto fortemente oxidante como, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio fortemente ácido (H_2SO_4), oxidando até mesmo a matéria orgânica mais resistente à oxidação, convertendo-a em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), e o íon dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) é reduzido para Cr^{3+} (PARRON *et al*, 2011).

Portanto, a DBO e DQO medem a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente na água, respectivamente, oxidação da matéria biodegradável e a pela oxidação química (PARRON *et al*, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Imobilização do catalisador na placa de vidro

Devido a dificuldade de se realizar um pós-tratamento para remover o dióxido de titânio do efluente após a mineralização dos compostos, o mesmo foi fixado em uma placa de vidro jateada (Figura 5). Para imobilização do catalisador utilizado (TiO_2) na placa de vidro, foi seguida a metodologia proposta por Nogueira (1995), onde a placa cuidadosamente foi lavada com detergente e ácido nítrico diluído (10%), em seguida foram feitas sucessivas aplicações (12 aplicações no total) de uma suspensão de TiO_2 1% a pH 3. Após cada aplicação a solução foi parcialmente escoada e a placa foi secada com um secador com ar quente. Por fim a placa foi mantida por duas horas em uma estufa à 100 °C para garantir melhor fixação do dióxido de titânio. Assim, o filme de TiO_2 obtido, é homogêneo e absorve por volta de 80% da luz incidente em até 365 nm.

Figura 5 - Placa de vidro jateada após a fixação do catalisador.



Fonte: Autor (2013).

4.2 Medições de vazões

Para o conhecimento das vazões utilizadas no processo, foram estabelecidas posições de giro do registro controlador de vazão, onde se mediu o tempo de escoamento necessário para preenchimento de um recipiente com capacidade volumétrica de 500 mL, resultando na Vazão 1, Vazão 2 e Vazão 3. O procedimento foi repetido 30 vezes para cada posição do registro, os valores foram aplicados na equação 8.

$$Q = \frac{500}{T_e} \quad (8)$$

onde:

$T_e \rightarrow$ tempo médio de escoamento (s).

$Q \rightarrow$ vazão (mL/s)

Vazão 1 = 36,45 mL/s; Vazão 2 = 87,81 mL/s; Vazão 3 = 51,51 mL/s.

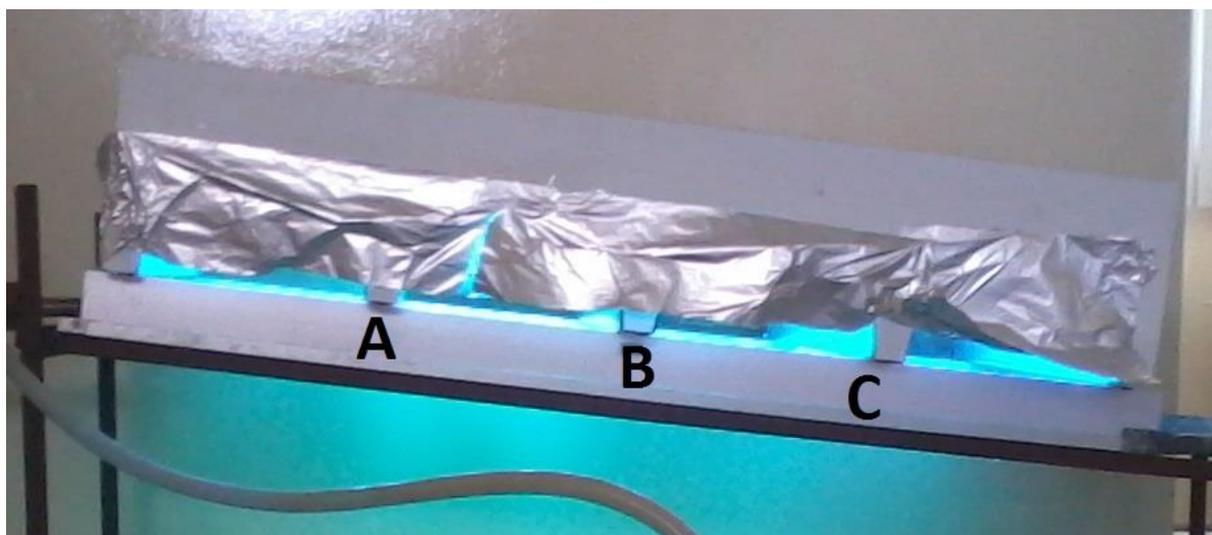
4.3 Intensidade de radiação

Para conhecimento da real intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas germicidas, foram realizadas medições por meio de um radiômetro Cole Parmer Series 9811 (Figura 6). As medições foram feitas a cada 10 minutos durante um período de 60 minutos, em três posições sobre a placa de vidro que era totalmente irradiada pela radiação UV emitida pelas lâmpadas germicidas, nas posições de A, B e C mostrada na Figura 7.

Figura 6 - Radiômetro



Fonte: Autor (2013).

Figura 7 - Posições das medições

Fonte: Autor (2013).

4.4 Preparação do efluente sintético

Para realização do processo, foi produzido um efluente sintético em laboratório (LAPECA), com características aproximadas de um efluente proveniente de uma refinaria de biodiesel, com a sua composição apresentados no Quadro 3. Os dados foram baseados na composição utilizada por Oliveira (2010).

Quadro 3 - Composição para cada litro da água de lavagem

Substâncias	Concentrações
Cloreto de potássio (KCl)	0,0129 g/L
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	0,0345 g/L
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,0210 g/L
Metanol	25 mL/L
Glicerina	10 mL/L
Biodiesel	1 mL/L

Fonte: Adaptado de Oliveira (2010).

4.5 Sistema operacional

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, em Campina Grande-PB. Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando um

reator tipo leito fixo e filme fino (Figura 8 e 9), constituído de placa de vidro (com um lado jateado) de 6 mm de espessura e dimensões de 1,00 m de comprimento por 0,50 m de largura, sobre a qual foi imobilizado o catalisador dióxido de titânio em toda área jateada, aproximadamente $0,50 \text{ m}^2$ (1,00m x 0,50m).

O sistema consistia em recircular o efluente por bombeamento do reservatório inferior para o reservatório superior, ambos com capacidade volumétrica de 9000 mL, em seguida passava por um controlador de vazão e por um sistema de distribuição, que distribuía uniformemente o líquido por toda superfície da placa, assim, entrando em contato com o dióxido de titânio e a radiação emitida pelas lâmpadas. Foi utilizada irradiação UV artificial, provenientes de 4 lâmpadas germicidas, que emitem radiação no comprimento de onda 254 nm. E as coletas das amostras eram feitas na chegada ao reservatório inferior.

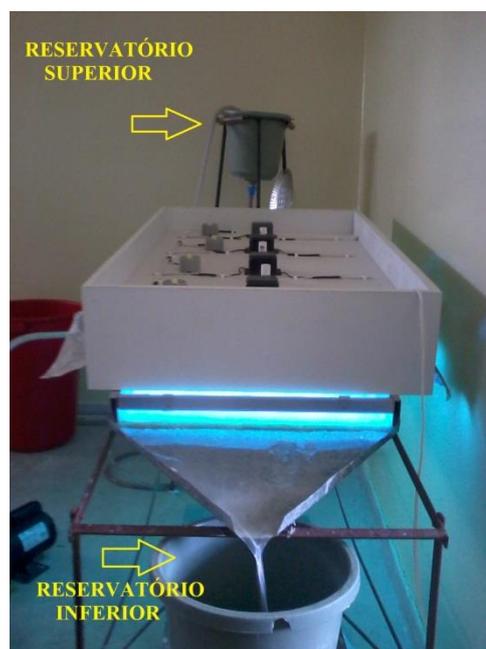
Em cada experimento foi utilizado 8000 mL do efluente, que permaneceu à exposição da radiação, e em contato com o TiO_2 , por um período de 4 horas, onde trabalhou-se utilizando três vazões de trabalho (Vazão 1, Vazão 2 e Vazão 3) variadas em diferentes experimentos. Durante o processo, foram retiradas alíquotas do efluente bruto e também a cada 30 min de recirculação para o acompanhamento das taxas de variações de pH, condutividade elétrica e DQO.

Figura 8 - visão lateral do reator



Fonte: Autor (2013).

Figura 9 - Visão frontal do reator

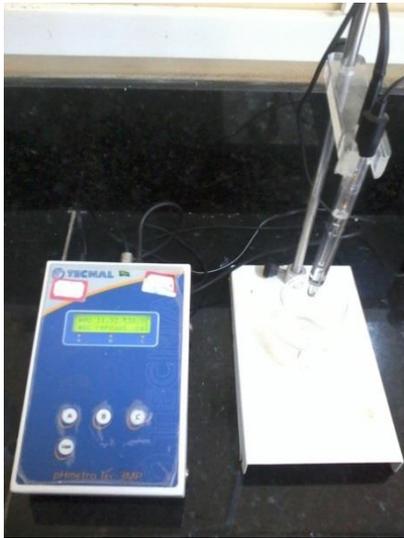


Fonte: Autor (2013).

As análises de DQO foram realizadas com base nas normas padrões propostas pelo *Standard Methods for Examination of Water e Wastewater* (APHA,1998).

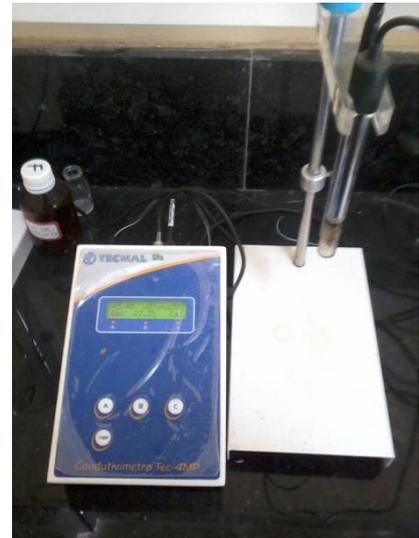
Já o pH e condutividade, foram medidos através dos métodos, potenciométrico e condutimétrico, respectivamente. Os equipamentos utilizados foram o pH-metro Tec 3-MP (Figura 10) e condutivímetro Tec 4-MP (Figura 11), os dois fabricados pela Tecnal.

Figura 10 - pH-metro.



Fonte: Autor (2013).

Figura 11 - Condutivímetro



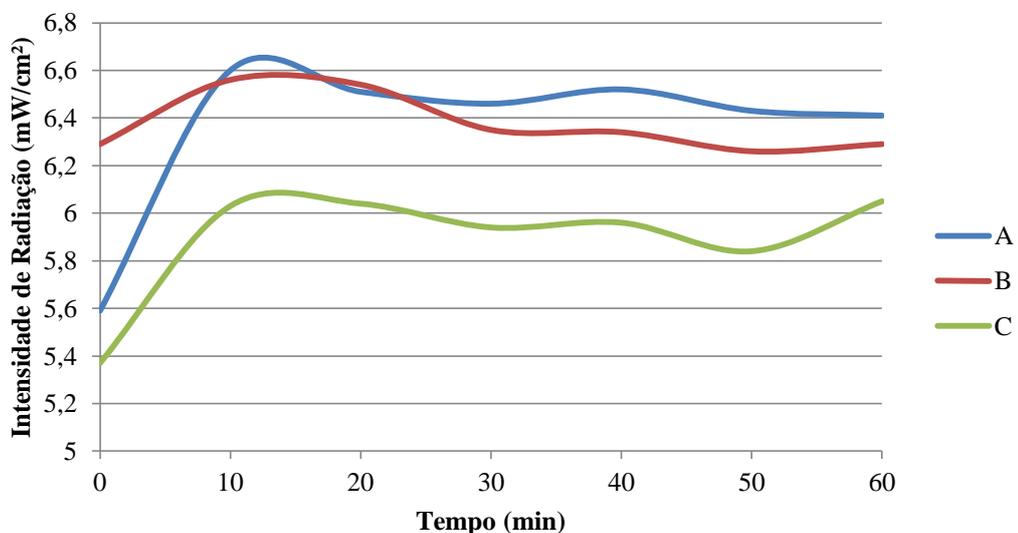
Fonte: Autor (2013).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Intensidade de radiação

A Figura 12 ilustra o comportamento da intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas germicidas sobre a placa de vidro. É possível observar que, a emissão de radiação UV torna-se constante a partir do instante $t = 10$ min, mostrando que há a necessidade de um tempo para estabilização da radiação. Portanto, os experimentos foram inicializados após um período de 10 min para a estabilização das lâmpadas. Pode-se visualizar que as potências das lâmpadas utilizadas eram diferentes, o que explica a diferença da intensidade na posição C da medição.

Figura 12 - Variação temporal da intensidade de radiação nas posições A, B e C.



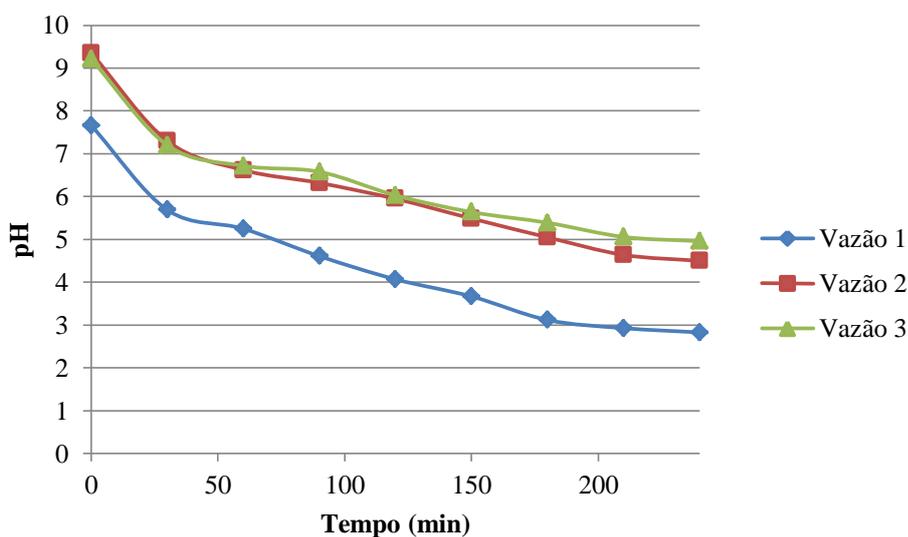
5.2 Influência do processo fotocatalítico sobre os parâmetros

5.2.1 pH

O Figura 13 mostra os resultados do pH em relação ao tempo de exposição ao processo fotocatalítico para as vazões 1, 2 e ainda para uma vazão intermediária (3). O comportamento do pH descreve uma ação decrescente, ou seja, o efluente tratado reduz em função do tempo, isso pode ser visto nas três vazões trabalhadas, enfatizando-se a mais lenta que apresentou o menor valor.

O decaimento do pH pode ser explicado através da eq. 5, que mostra que há a liberação constante de H^+ por causa da ação do semiconductor, logo, irá ocorrer a acidificação do meio. Isso já vem sendo observado ao longo dos estudos da fotocatalise heterogênea, sendo contrário a isso apenas no caso de tratamento de efluente têxtil, onde o pH cresce, como constatou Brito (2012).

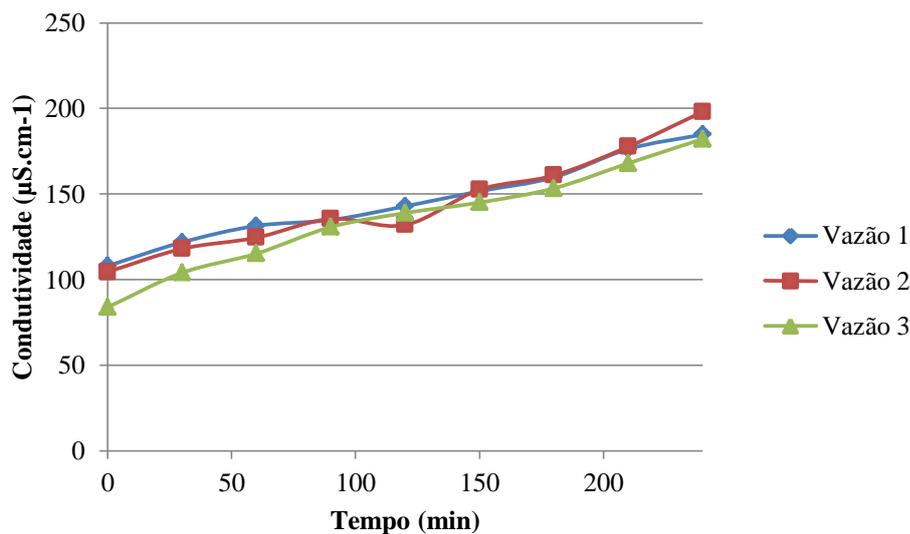
Figura 13 – Variação temporal do pH de acordo com as vazões de trabalho.



5.2.2 Condutividade elétrica

A Figura 14 mostra os resultados obtidos das medições da condutividade para as vazões de trabalho ao decorrer do processo de tratamento fotocatalítico. Pode-se observar que, nos três casos houve um aumento com variação em torno de 65% da condutividade inicial.

Esse aumento é reflexo da baixa do pH, pois a condutividade elétrica é maior em meio ácido, já que existe no meio uma concentração maior de íons, principalmente de H^+ , o que facilita a condução de elétrons, justificando dessa forma o aumento da condutividade.

Figura 14 – Variação temporal da condutividade de acordo com as vazões de trabalho.

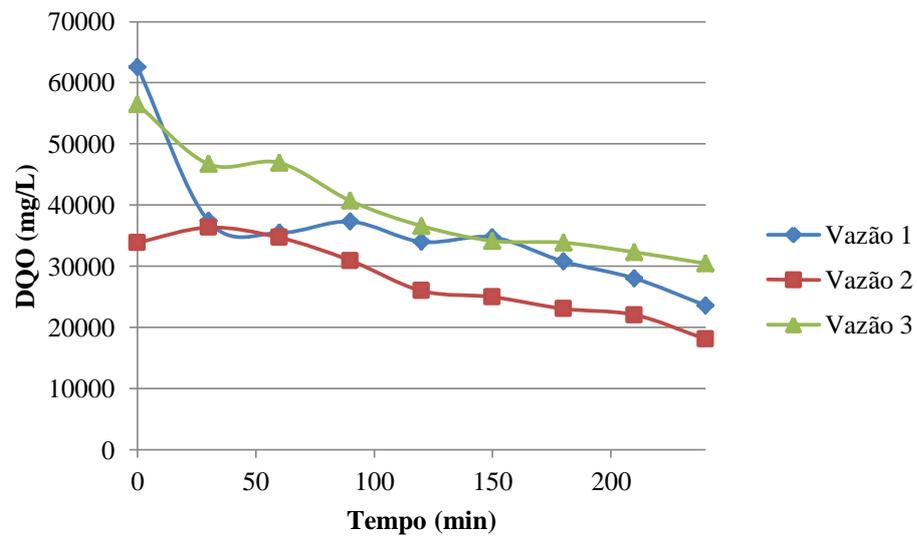
5.2.3 DQO

A degradação da carga orgânica do efluente sintético é representada pela redução da DQO que, determinada ao decorrer dos experimentos, estão ilustradas na Figura 15.

Notou-se que, no resultado para a menor vazão a degradação foi mais rápida, havendo uma diminuição expressiva na primeira hora, e nos experimentos com maiores vazões (2 e 3) tiveram uma degradação mais lenta. A eficiência de remoção de DQO na Vazão 1 foi em média de 62%, já as outras vazões chegaram a uma eficiência em torno de 46%.

Ferreira (2004), em um experimento semelhante utilizando o mesmo tipo de reator, mas como efluente um esgoto sanitário secundário, e fonte de radiação o sol, conseguiu obter uma eficiência de remoção de DQO de 48%, que é menor que a obtida nesse trabalho. Vale ressaltar que, a carga orgânica no esgoto doméstico é de mais fácil degradação que os efluentes gerados na produção de biocombustível. O fator principal para essa diferença nos valores foi a fonte de radiação, visto que as lâmpadas germicidas emitem a radiação com pouca variação na sua intensidade, já o sol tem seu horário de pico, e seu potencial energético varia por região. E como nesse trabalho, Ferreira (2004) obteve a maior eficiência utilizando a vazão menor trabalhada em seus experimentos.

Então, espera-se que ao aumentar o tempo do processo, como também a potência das lâmpadas, obtenha-se uma eficiência maior, assim, atendendo os requisitos de descarte dos efluentes em corpos receptores estabelecido pelo CONAMA na resolução 430/2011 de 13 de maio de 2011.

Figura 15 – Variação temporal da DQO de acordo com as vazões de trabalho

6. CONCLUSÃO

O que mais evidenciou a eficiência do processo foi a DQO, que resultou em uma remoção de 62% do valor inicial, mostrando que houve a oxidação da matéria orgânica presente no efluente.

Com vazões menores nesse reator, o tratamento foi mais rápido e mais eficiente, portanto, é recomendado que, em reatores similares, seja analisada a vazão que proporcione maior eficiência na degradação.

Durante todo o processo, o pH mostrou decair gradativamente deixando o meio acidificado. Com isso, foi obtido um aumento, em torno de 65% do nível da condutividade inicial, visto que, houve a acidificação do meio.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que o Processo Oxidativo Avançado utilizado, a fotocatalise heterogênea com a utilização do TiO_2 como agente catalisador, se mostrou uma boa alternativa a ser utilizada no tratamento de efluentes que contém um alto nível de matéria orgânica, como no caso da água de lavagem resultante do processo de purificação do biodiesel aqui estudada. O que ainda impede indústrias a implantar esse processo em grande escala é o alto custo com fontes de radiação artificial, já que, as maiorias das indústrias estão localizadas no sudeste, onde se encontra menor incidência de radiação solar, sem contar que existem várias variáveis que influenciam na eficiência do processo, como as características do efluente a ser tratado, a dosagem e o tipo do semicondutor, pH, temperatura, entre outras.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia Regina; ROSA, Maria Aparecida. Tratamento de efluentes industriais por processos Oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5. 2004.
- AMORIM, Camila Costa de; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima P. Muniz. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo**. Artigo Técnico, 2009. p. 543 à 550.
- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica**. 2 ed. 2005. Disponível em: <www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/download.htm>. Acesso em: 26 julho 2013.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustível. **Biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 26 julho 2013.
- APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 ed., Washington, D.C: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 1999.
- BILOTTA, Patrícia; DANIEL, Luiz Antonio. Utilização de lâmpadas germicidas na desinfecção de esgoto sanitário. **Revista Ambiente & Água**, v.7, n.1. 2012.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução Nº 357, de 17 de Março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução Nº 430, de 13 de Maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011.
- BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47. 2012.
- BUTH, Daniel Frederico. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando o tio₂ suportado**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Eng. Química-UFRS. Porto Alegre - RS, 2009.
- CAIRES, Anália Christina P. **Química ambiental: curso técnico em meio ambiente**. Colégio Ateneu Santista. Santos – SP, 2010.
- COSTA, Bill Jorge; OLIVEIRA, Sonia Maria Marques. **Dossiê técnico, produção de biodiesel**. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006, p. 2 à 7.

FARIA, Caroline. **Biocombustíveis**. Disponível em:
<<http://www.infoescola.com/geografia/biocombustiveis>>. Acesso em: 23 julho 2013.

FERNANDES, Roberto Klecius M.; PINTO, Janete Maria B.; MEDEIROS, Otoniel Marcelino de; PEREIRA, Cinthia de Araújo. **Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento socioambiental**. In: XXVIII Encontro nacional de engenharia de produção. Rio de Janeiro, 2008.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva ; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23. 2005.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. DANIEL, Luiz Antonio. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 4, Out/Dez. 2004.

FLOR, Juliana; DAVOLOS, Marian Rosaly; CORREA, Marcos Antonio. Protetores Solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 153-158. 2007.

GRANGEIRO, Rosa Virgínia Tavares. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. Dissertação de mestrado. Departamento de química – UFPB. João Pessoa – PB, 2009, p. 1 à 12.

GROMBONI, Caio Fernando. **Estudo comparativo da eficiência de diferentes processos oxidativos para o tratamento de águas residuais contendo pesticidas**. Dissertação de mestrado. Departamento de química - UFSCar. São Carlos – SP, 2008. p. 8 à 14.

LACEY, Marina Eller Q.; SCHIRMER, Waldir Nagel. **O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno**. *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais*. Guarapuava - PR, 2008. p.309-325.

LEITE, Rogério Cezar de C.; LEAL, Manoel Régis L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos – CEBRAP**, n. 78. São Paulo, 2007. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1590/S0101-33002007000200003>>. Acesso em: 30 julho 2013.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2 ed. Campinas – SP: Editora Átomo, 2008.

LOPES, Paulo Renato Matos. **Degradação fotocatalítica de efluente simulado de refinaria de petróleo e monitoramento de sua toxicidade com microrganismos**. Dissertação de Mestrado. Instituto de biociências – UNESP. Rio Claro - SP, 2009.

MARTINS, Leonardo M.; SILVA, Carlos E. da. **Estudo comparativo entre diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante preto biozol uc**. In: 14^o Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto/PT, 2010.

MOTHÉ, Cheila G; CORREIA, Denise Z.; CASTRO, Bruno C. S. de; CAITANO, Moises. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, n. 19, Out/Nov. 2005.

MORAES, J. L.. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume e aterro sanitário.** Tese de Doutorado. Departamento de Química – UFPR. Curitiba - PR, 2005.

NOGUEIRA, Raquel F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar.** Tese de Doutorado. Instituto de Química – Unicamp. Campinas – SP, 1995.

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

OLIVEIRA, David Silva Lúcio. **Aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo para o tratamento de efluentes provenientes dos processos de produção de biodiesel.** Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UEPB. Campina Grande – PB, 2010.

PARRON, Lucilia Maria; MUNIZ, Daphne Heloisa; PEREIRA, Claudia Mara. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água.** Empraba Florestas. Colombo – PR, 2011. ISSN 1980 – 3958.

PASCOAL, Salomão de Andrade; LIMA, Carlos Antonio P. de; SOUSA, José Tavares de; LIMA, Geralda Gilvânia C. de; VIEIRA, Fernando Fernandes. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, v. 30, n. 5. 2007.

PETROBRAS. **Biocombustível.** Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/biocombustiveis>>. Acesso em: 24 julho 2013.

PINHEIRO, Juliana Carvalho; GOUDARD, Naiara Rodrigues; BARBOSA, Neiva da Silva G. Impactos e benefícios ambientais, econômicos e sociais dos biocombustíveis. **Revista Bolsista de Valor**, v. 1. 2010. ISSN 2179 – 6971.

RAMOS, Luiz Pereira; KUCEK, Karla Thomas; DOMINGOS, Anderson Kurunczi; WILHELM, Helena Maria. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, ed. 31, Julho/Dezembro. 2003.

RAPHAEL, Elaine Guerra; LUIZ, Anne Carolini; SANTANA, Veronice Slusarski; FERNANDES-MACHADO, Nádia Regina Camargo. **Degradação fotocatalítica de vinhaça: avaliação de catalisadores.** In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia – MG, 2009.

RATHMANN, Régis; BENEDETTI, Omar; PLÁ, Juan Algorta; PADULA, Antonio Domingos. **Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira?** In: II Seminário de Gestão de Negócios. Curitiba – PR, 2005.

RODRIGUES, Cecília P.; ZIOLLI, Roberta L.; GUIMARÃES, José Roberto; FIGUEIREDO, Roberto Feijó. **Descontaminação bacteriológica de água de abastecimento por meio de fotocatalise heterogênea utilizando luz solar.** In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre – RS, 2000.

RODRIGUES, Melissa M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Eng. Química-UFRS. Porto Alegre – RS, 2007.

SANTOS, Eclésio Cavalcante. **Utilização de reatores anaeróbios seguidos de reator solar no tratamento de esgotos domésticos**. Dissertação de mestrado. Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB. Campina Grande – PB, 2010.

SILVA, Francisco D. M.; CAMPOS, Andrezza R. C.; MENEZES, Jorge M. C.; VIEIRA, Fernando F.; LIMA, Geralda G. C.; LIMA, Carlos A. P. **Estudos sobre a aplicabilidade do processo fenton no tratamento de lixiviados provenientes de aterros sanitários**. In: XIV Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto/PT, 2010.

SILVA, Shirley Santana; MAGALHÃES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85-89. 2010.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. v. 1. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2005.