



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB
CENTRO DE CIÊNCIAS E TÉCNOLOGIAS – CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

DAYVISON JOSÉ NUNES DO NASCIMENTO

**UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 E RADIAÇÃO
SOLAR NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE LAVAGEM DE BIODIESEL**

CAMPINA GRANDE – PB
Agosto/ 2013

DAYVISON JOSÉ NUNES DO NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ E RADIAÇÃO SOLAR NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE LAVAGEM DE BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr. Geralda Gilvânia Cavalcante

CAMPINA GRANDE – PB
Agosto/ 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL – UEPB

N244u Nascimento, Dayvison José Nunes do.
Utilização da fotocatalise heterogênea com TiO₂ e radiação solar no tratamento de águas de lavagem de biodiesel [manuscrito] / Dayvison José Nunes do Nascimento. – 2013.
46 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: Prof. Dr. Geralda Gilvânia Cavalcante, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental”.

1. Fotocatalise heterogênea. 2. Dióxido de titânio. 3. Energia Solar. I. Título.

21. ed. CDD 333.79

DAYVISON JOSÉ NUNES DO NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 E RADIAÇÃO SOLAR NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE LAVAGEM DE BIODIESEL

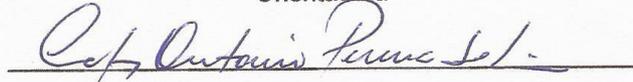
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento à exigência para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Data da aprovação 30 de agosto de 2013. Nota (10,0)



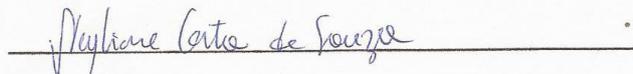
Prof.ª Dr.ª Geralda Gilvânia Cavalcante / UEPB

Orientadora



Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima / UEPB

1º Examinador



Prof.ª. Dr.ª Neyliane Costa de Souza / UEPB

2ª Examinadora

CAMPINA GRANDE – PB
Agosto/ 2013

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sempre me conceder bênçãos, saúde e oportunidades de conquistar diversos desafios que a vida apresenta.

À minha família, que me deu o apoio e incentivo necessários para trilhar os meus caminhos.

À Prof^a Dr^a Geralda Gilvânia Cavalcante pela a orientação e dedicação oferecendo a oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima pelo o apoio, suporte e equipamentos concedidos.

A todos os professores que contribuíram com minha formação e me ajudaram sempre que dúvidas surgiram.

À Jullyane Mayara Silva Freitas, minha companheira e amiga que sempre está ao meu lado em todos os momentos.

À todos os meus amigos (as), que ficaram do meu lado e sempre me apoiaram ao longo dessa caminhada.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a aplicação e avaliação do POA, Fotocatálise Heterogênea, empregando-se o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) irradiado com luz solar para o tratamento de águas de lavagem de biodiesel juntamente com o aproveitamento da energia solar Fotovoltaica. Os ensaios foram realizados com um reator do tipo parabólico concentrador PTC ('Parabolic-Trough Collectores'), com um reservatório acoplado, com capacidade máxima de 30 L e dois registros globo de diâmetro de 32 mm para fazer o controle da vazão. Os ensaios experimentais tiveram uma duração de 4 horas compreendidas entre 10:00 às 14:00, horário de maior incidência de radiação solar. A vazão de trabalho foi estabelecida em 0,26 L/s e o catalisador utilizado, dióxido de titânio (TiO_2), foi mantido em suspensão com uma concentração de 0,01% sob agitação para proporcionar uma melhor homogeneização com o efluente. Em cada experimento foi utilizado 10 L de efluente. Através dos resultados obtidos pode-se concluir que o sistema apresentou uma ótima desenvoltura com uma alta taxa de degradação dos poluentes presentes no efluente.

PALAVRAS-CHAVE: Águas de lavagem de Biodiesel. Fotocatálise Heterogênea. Dióxido de titânio. Energia Solar.

ABSTRACT

The objective of this work was the implementation and evaluation of the POA, Heterogeneous photocatalysis, using the semiconductor titanium dioxide (TiO₂) irradiated with sunlight for the treatment of water used to wash biodiesel along with the use of solar Photovoltaic. The tests were conducted with a reactor type parabolic concentrator (PTC 'Parabolic-Trough Collectores '), coupled with a reservoir with a maximum capacity of 30 L and two records globe diameter of 32 mm to control the flow. Experimental tests had a duration of 4 hours between 10:00 to 14:00, the time of highest incidence of solar radiation. The working flow rate was set at 0.26 L / s and the catalyst used, titanium dioxide (TiO₂), was maintained in suspension with a concentration of 0,01% under agitation to provide better mixing with the effluent. In each experiment we used 10 L of effluent. From the results it can be concluded that the system had a great ease with a high rate of degradation of pollutants present in the effluent.

KEYWORDS: Water washing Biodiesel. Heterogeneous Photocatalysis. Titanium dioxide. Solar Energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais matérias primas para produção de biodiesel em 2013 no Brasil.

Figura 2 – Principais matérias primas para produção de biodiesel em 2013 no Nordeste.

Figura 3 – Reação de Transesterificação.

Figura 4 – Cronograma do processo de produção de Biodiesel.

Figura 5 – Representação da partícula de um semicondutor.

Figura 6 – Reator tipo PTC.

Figura 7 – Reator Fotovoltaico.

Figura 8 – Radiômetro Colo Parmer.

Figura 9 – pH-metroTec3-MP.

Figura 10 – CondutivímetroTec 4-MP.

Figura 11 – Espectrofotômetro SP 2000 UV- Tecnal.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potências de Oxidação.

Tabela 2 – Processos Oxidativos de acordo com a geração do radical HO•.

Tabela 3 – Aplicações da Fotocatálise Heterogênea.

Tabela 4 – Potencial de redução da BV e da BC de alguns fotocatalizadores.

Tabela 5 – Tipos de radiação UV.

Tabela 6 – Composição de substâncias para produção de 1 L de efluente.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Perfil da intensidade de Radiação UV.

Gráfico 2 – Perfil de variação do pH.

Gráfico 3 – Perfil de variação da Temperatura de acordo com a Intensidade de radiação.

Gráfico 4 – Perfil de variação da Condutividade Elétrica.

Gráfico 5 – Curva de Calibração.

Gráfico 6 – Perfil de decaimento da DQO com relação a influencia da Intensidade de radiação.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	11
2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 Biodiesel.....	12
2.2 Técnicas convencionais de tratamento de efluentes industriais.....	18
2.3 Processos oxidativos avançados.....	19
2.3.1 Fotocatálise homogênea.....	21
2.3.2 Fotocatálise heterogênea.....	22
2.3.3 Aplicações da fotocatálise.....	24
2.4 Semicondutores.....	25
2.5 Radiação e energia solar.....	27
2.5.1 Radiação ultravioleta.....	27
2.5.2 Processos de geração de energia solar.....	28
2.5.2.1 Energia solar térmica.....	29
2.5.2.2 Energia solar fotovoltaica.....	29
2.6 Parâmetros monitorados.....	30
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Sistema operacional.....	31
3.2 Preparação do efluente sintético.....	33
3.3 Intensidade de radiação.....	34
3.4 Parâmetros monitorados.....	34
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 Intensidade de radiação.....	36
4.2 Influência do tratamento fotocatalítico sobre o ph e a temperatura.....	37
4.3 Influência do tratamento fotocatalítico sobre a condutividade.....	38
4.4 Influência do tratamento fotocatalítico sobre a DQO.....	38
5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
6.0 REFERÊNCIAS	43

1.0 INTRODUÇÃO

Hoje, ainda temos como a principal fonte de energia mundial os combustíveis derivados do petróleo, que passaram a serem utilizados em maior escala em meados do século XIX nos EUA para servir de substituto do óleo de baleia utilizado na iluminação das cidades. Mas foi em 1930 com o advento do motor a combustão que houve o crescimento exponencial de sua aplicação. No entanto essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto é necessária a busca por fontes alternativas de energia. Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão, sendo o seu uso testado já em fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor diesel (FERRARI et.al. 2005).

O interesse da pesquisa no desenvolvimento dos óleos vegetais como combustível intensificou-se durante as situações de emergência, como as duas guerras mundiais ou a crise da energia nos anos 70 (PLÁ, 2002), porém, a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada devido as propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores (FERRARI et.al. 2005), como a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores, a diluição parcial do combustível no lubrificante, o comprometimento da durabilidade do motor e consecutivamente um aumento considerável em seus custos de manutenção.

Para contornar esses problemas descritos foram necessárias inovações tecnológicas que melhoraram a qualidade do combustível gerado como a pirólise, craqueamento catalítico e transesterificação com catalisador alcalino ou com catalisador ácido, sendo que o processo mais utilizado é o de transesterificação reagindo com etanol ou metanol, dando origem ao **biodiesel**. Recentemente a preocupação com questões ambientais e esgotamento de fontes de energia não renováveis estão renovando o interesse em buscar fontes alternativas como é o caso do biodiesel que é um combustível natural derivado de biomassa renovável, produzido através de fontes renováveis, que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores a diesel.

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, sendo praticamente isento de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns aos derivados de petróleo(COSTA, OLIVEIRA,2006).

De acordo com BARCELAR JUNIOR (2012) para cada litro de biodiesel produzido são necessários, no mínimo, 3 litros de água de lavagem. O que ocasiona na produção de uma grande quantidade de efluente a ser tratado, e em seguida ser feita sua destinação final.

As águas de lavagem são efluentes de difícil degradação e elevadas carga orgânica, sendo necessárias novas técnicas para efetuar seu tratamento. Dentre os novos processos desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados, caracterizados por serem capazes de transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila(OH•).

Dentre os processos oxidativos avançados destaca-se a fotocatalise heterogênea que envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial na faixa do UVA gerando radicais hidroxilas por meio da reação com a água.

Tendo em vista a necessidade de estudar novas tecnologias para tratamento de efluentes e a grande disponibilidade de energia solar, ainda pouco explorada neste contexto, o objetivo deste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) é analisar a viabilidade da aplicação da Fotocatalise Heterogênea com o catalizador dióxido de titânio (TiO₂) irradiada por luz solar.

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel

A partir da revolução industrial se intensificou a exploração e a utilização de combustíveis fósseis como matéria prima para produção de energia, no entanto essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro,

pois são substâncias de origem mineral geradas pelos compostos de carbono oriundos da decomposição de matérias orgânicos, sendo que seu processo de formação leva milhões de anos para acontecer, por isto são considerados recursos naturais não renováveis que apresentam altos níveis de emissões de poluentes quando realizado a sua queima.

O Biodiesel é um combustível biodegradável extraído de fontes renováveis, e surge como uma alternativa para substituição dos combustíveis fósseis derivados do petróleo, que são responsáveis pela maioria das emissões de gás carbono, um dos principais gases causadores do efeito estufa.

O Biodiesel apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubrificidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Por outro lado, o biodiesel possui estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os triglicerídeos, logo, sua viscosidade é comparativamente menor, apresentando maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÔBO & FERREIRA, 2009).

De acordo com a a **Lei nº 11.097**, publicada em 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na nossa matriz energética definiu no seu artigo 4º, inciso XXIV como sendo:

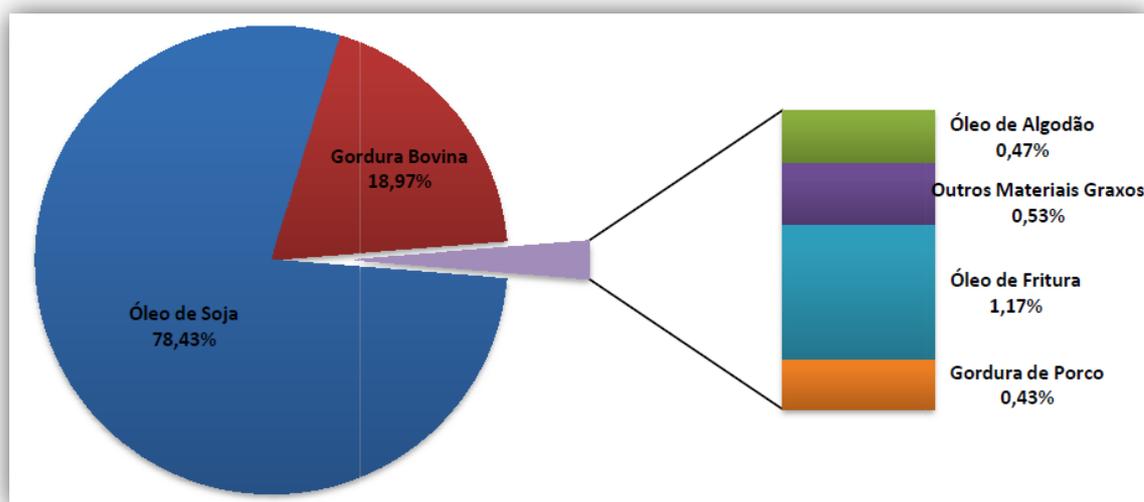
“Combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

A 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. Os biocombustíveis reduzem as emissões de CO₂, pois permitem uma ciclagem do gás carbônico eliminado pelos veículos que é reutilizado

pelas plantas para a produção de mais biomassa, através da fotossíntese, gerando mais matéria prima para a seguinte produção do biocombustível fechando novamente o ciclo.

A produção do biodiesel é feita a partir de oleaginosas como o dendê, o babaçu, a soja, o coco, o girassol, a colza, mamona e também de gorduras animais ou resíduos de óleos utilizados em cozinhas. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP), no Brasil, as matérias primas mais utilizadas para produção do biodiesel até o mês de maio de 2013 foram óleo de soja, gordura bovina, óleo de algodão, óleo de fritura e gordura de porco, como apresentado na **Figura 1**.

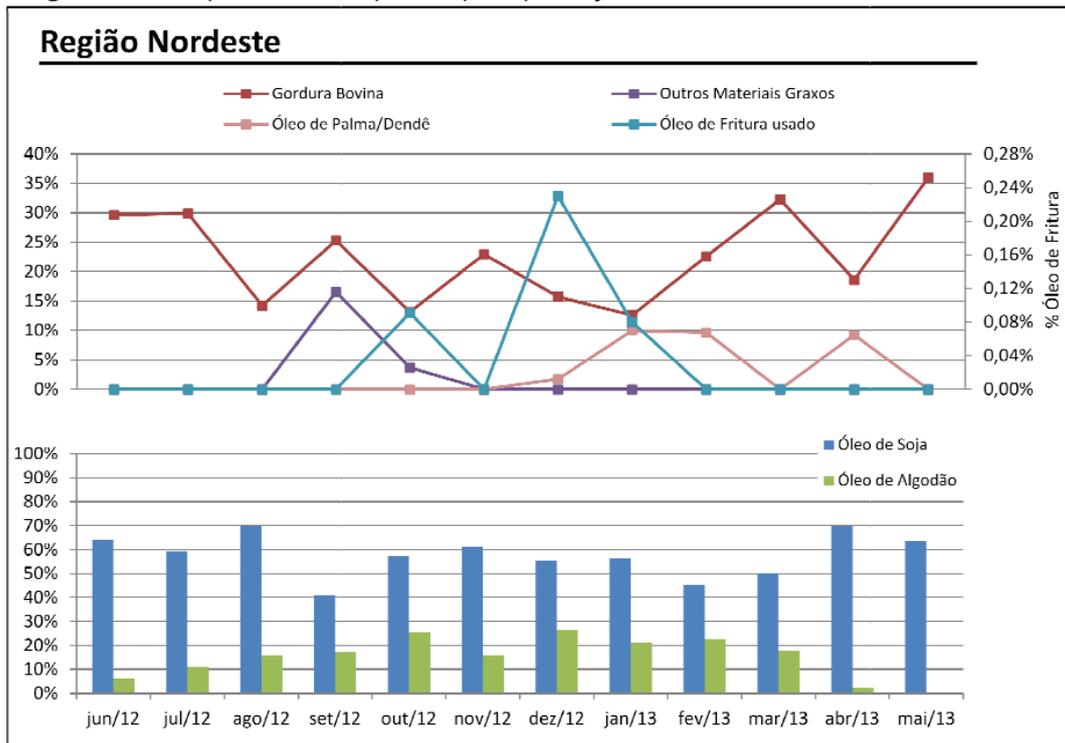
Figura 1. Principais matérias primas para produção de biodiesel em 2013 no Brasil.



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Boletim mensal de biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 2013.

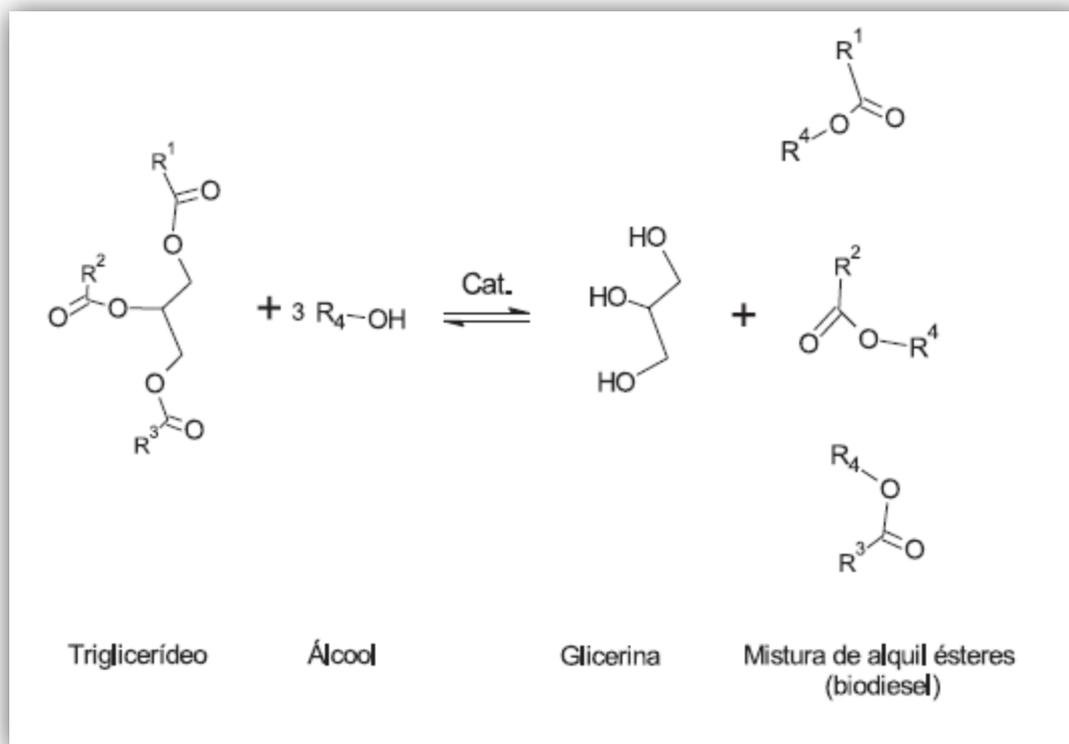
Na região Nordeste o perfil de produção do biodiesel de acordo com a matéria prima utilizada pode ser observado nos gráficos da **Figura 2**.

Figura 2. Principais matérias primas para produção de biodiesel em 2013 no Nordeste.



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Boletim mensal de biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 2013.

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Esta última, mais utilizada, consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com o álcool, etanol ou metanol, estimulada por um catalisador (COSTA & OLIVEIRA, 2006) tendo como produto o glicerol e ésteres Metílicos ou Etilícos, dependendo do álcool utilizado. A reação de transesterificação pode ser observada na **Figura 3**.

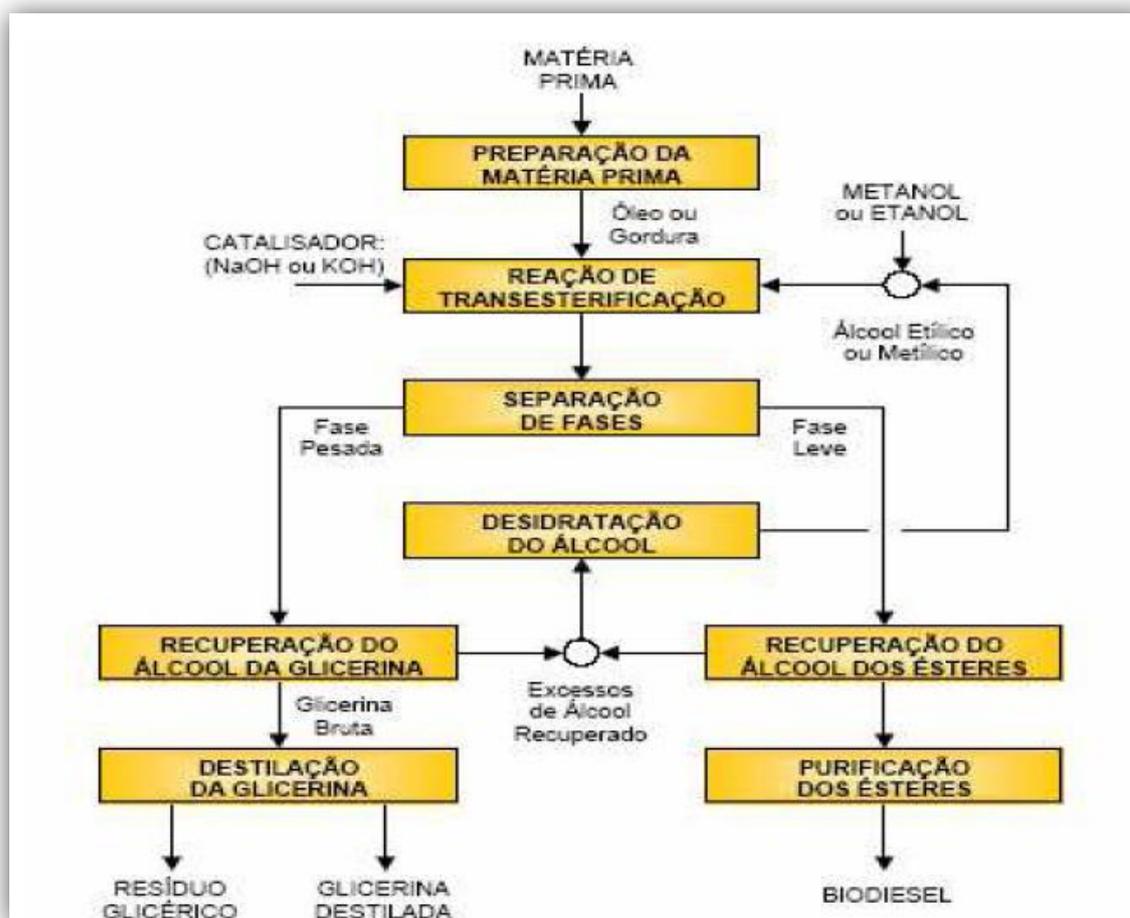
Figura 3: Reação de Transesterificação.

Fonte: adaptado de LÔBO & FERREIRA, 2009.

Para garantir uma melhor qualidade do biodiesel produzido, é necessário que o mesmo passe por um processo de purificação, que segundo NOUREDDINI (2001, apud GRANGEIRO, 2009) durante esta etapa são retirados resíduos de glicerina, sabões e ácidos graxos. Essa purificação é feita pela lavagem do produto, seguida por filtração e secagem do biodiesel. Assim, as águas de lavagem contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminantes.

Simplificadamente o processo de produção de Biodiesel e suas etapas podem ser melhores observados no cronograma a seguir:

Figura 4. Cronograma do processo de produção de Biodiesel.



Fonte: O BIODIESEL E A INCLUSÃO SOCIAL (2003), COSTA & OLIVEIRA (2006).

As águas de lavagens na sua forma bruta apresentam-se inadequadas a serem lançadas em qualquer corpo hídrico devido as suas características químicas e consecutivamente necessitam de um tratamento para que se enquadre nos padrões exigidos pela RESOLUÇÃO CONAMA N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, que cita em seu artigo 3°:

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

2.2 Técnicas convencionais de tratamento de efluente industriais

Os efluentes gerados pelas unidades industriais normalmente são tratados por processos físico-químicos e biológicos convencionais (coagulação química e lodos ativados), os quais apresentam bons resultados na redução carbonácea (HASSEMER & SENS, 2002), no entanto apresentam algumas inconveniências no seu processo final.

Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

- ✓ separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- ✓ transição de fases: destilação, evaporação, cristalização;
- ✓ transferência de fases: adsorção, “air-stripping”, extração por solventes;
- ✓ separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

Os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, no entanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, elas são apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados (FREIRE *et al.*, 2000).

Os processos de tratamento químicos consistem na oxidação das substâncias contaminantes pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato (MnO_4^-). No entanto, a utilização deste tipo de tratamento também não promovem a degradação completa dos contaminantes à CO_2 , promovendo uma grande formação de sub-produtos, na maioria das vezes, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso da utilização de Cl_2 , em contato com a matéria orgânica proporciona a formação de compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos e extremamente cancerígenos, sendo este um dos principais inconveniente quanto ao uso deste oxidante (MELO *et al.*, 2009).

No que diz respeito aos processos biológicos, atualmente são os mais utilizados para o tratamento de efluentes, pois se caracterizam pela

simplicidade, eficiência e baixo custo. O tratamento biológico consiste na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microorganismos. Dependendo da natureza do acceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios. Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o acceptor de elétrons é oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex. NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2) (FREIRE *et al.*, 2000). No entanto, alguns efluentes apresentam compostos recalcitrantes que podem, inclusive, ser tóxicos aos microorganismos fazendo com que haja a “morte” do sistema.

Os processos citados anteriormente apresentam inconvenientes como a necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação, elevados custos para aquisição de produtos químicos e alta geração de lodo implicando na necessidade de um tratamento e destinação final para sua disposição. Portanto é preciso que seja realizado estudos, desenvolvimento e aplicação de novas técnicas de tratamento de efluentes.

2.3 Processos oxidativos avançados

De acordo com DOMÈNECH (*et al.*, 2001 aput RODRIGUES, 2007) os Processos Oxidativos Avançados surgiram como uma eficiente ferramenta para tratar efluentes complexos, caracterizados por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa, ou adsorvida numa matriz sólida.

A eficiência deste processo pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares

(RODRIGUES, 2007). Os potenciais de Oxidação das principais espécies podem ser observados na **Tabela 1**.

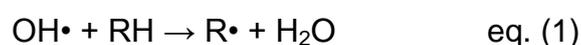
Tabela 1: Potências de Oxidação.

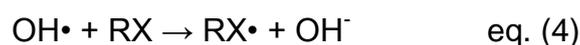
<i>Espécie</i>	<i>E°(V, 25 °C)</i>
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidróxila (OH•)	2,80
Oxigênio Atômico (O ₂)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical Hidroperoxila (HO ₂ •)	1,70
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,68
Ácido Hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,57
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Ácido Hipoiodoso (HIO)	1,45
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: (JARDIM, 2004 e ALVES, 2009)

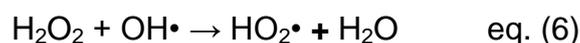
A oxidação de compostos orgânicos pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar (MORAES, 2005).

Segundo Nogueira *et al.*(2007) na **abstração de prótons** os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (eq. 1) e posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (eq. 2), já a **adição radicalar ou eletrofílica** ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos resultando na formação de radicais orgânicos(eq. 3), e a **transferência eletrônica** ocorre quando os processos anteriores são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (eq. 4).Neste ultimo processo,outras reações radicalares podem ocorrer (eq. 5 e 6), no entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais •OH, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação(BRITO &SILVA,2012).





Reações radical-radical:



Os Processos Oxidativos podem ser divididos em dois diferentes processos de acordo com o mecanismo de produção do radical hidroxila HO•, em homogêneos, onde o catalisador e substrato ou apenas substrato formam uma única fase, e Heterogêneos onde o catalisador e substrato formam duas ou mais fases, sendo geralmente o catalisador em forma sólida. Os dois processos podem ser efetivados com ou sem a inserção de radiação UV como podemos observar abaixo na Tabela 2.

Tabela 2: Processos Oxidativos de acordo com a geração do radical HO•.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
H₂O₂/UV	O ₃ /HO ⁻	TiO ₂ /O ₂ /UV	Elétron-Fenton
O₃/UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixe de Elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ₂ ⁺		
US			
H₂O₂/Fe₂⁺(Fe₃⁺)/UV			
H₂O₂/US			
UV/US			

Fonte: Elaboração própria

2.3.1 Fotocatálise homogênea

A Fotocatálise Homogênea é um processo no qual o catalisador encontra-se na mesma fase dos compostos a serem degradados. Consiste em um sistema onde o catalisador é suspenso no efluente a ser tratado (LACEY & SCHIRMER, 2008).

O mecanismo da Fotocatálise Homogênea apresenta duas formas principais: fotólise direta (UV) e geração de radical hidroxila.

A fotólise direta é a dissociação de moléculas orgânicas complexas por efeito da radiação eletromagnética, no caso luz solar (SOUZA, 2011). Este processo apresenta menor eficiência comparado à geração de radicais $\text{OH}\cdot$ e, desta maneira, é utilizado de forma conjunta a compostos oxidantes, como O_3 e H_2O_2 (LOPES, 2009).

A fotólise do ozônio (O_3) em meio aquoso consiste na produção, dentre outros intermediários reativos, o H_2O_2 , que por sua vez pode reagir com a radiação UV, ou com O_3 , para formar quantidades adicionais de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que irão proporcionar a mineralização do efluente (MORAES, 2005). A fotólise do peróxido de hidrogênio ocorre por meio da quebra homolítica da molécula de H_2O_2 , produzindo radicais hidroxila que agem degradando a matéria orgânica. No entanto esse processo apresenta baixa eficiência no tratamento de efluentes com alta absorvância abaixo de 300 nm, devido à absorção máxima do H_2O_2 em 220 nm. Além disso, é dependente do pH, uma vez que em meio alcalino a dissociação do H_2O_2 é favorecida formando o íon HO_2^- , que apresenta maior absorvância molar (Melo *et al.*, 2009). Outro problema que pode acontecer na fotólise do H_2O_2 , é que em excesso, ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria orgânica, pois o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxilas (SOUZA, 2011).

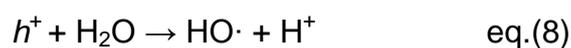
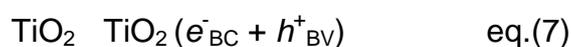
O mecanismo de degradação de poluentes por meio da geração de radical hidroxila consiste pela oxidação dos compostos orgânicos através do radical $\text{OH}\cdot$, o qual possui alto poder oxidante e vida curta. Sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2) irradiados ou não por luz UV. Os radicais hidroxila também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica (Eletro-Fenton), por radiólise e feixe de elétrons (ondas eletromagnéticas) ou por ultrassom e plasma (LOPES, 2009).

2.3.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímica começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação de energia solar em química. Em 1972, um trabalho de

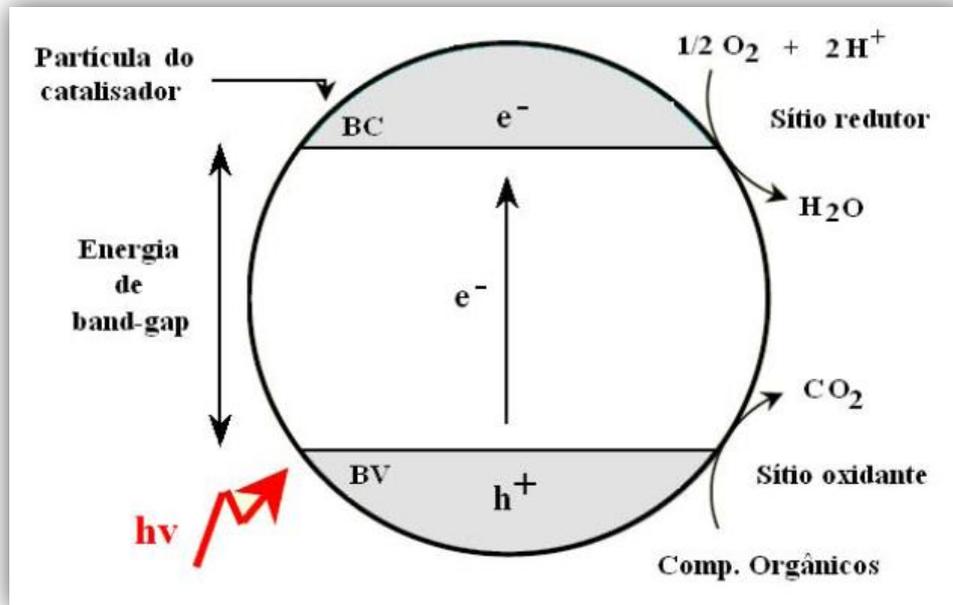
Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio (NOGUEIRA, 1995).

A fotocatalise Heterogênea consiste na ativação, por meio da irradiação UV, de um semiconductor que em geral possui duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV) onde as lacunas são geradas (h^+), e banda de condução (BC) geradora de elétrons (e^-). Entre essas duas regiões existe a zona chamada de "band-gap" que é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para uma banda de maior energia (RODRIGUES, 2007). A absorção de fótons na superfície de um semiconductor com energia igual ou maior à energia de "band gap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (RAMOS, 2012) (eq. 7), em seguida ocorre a transferência de elétrons do semiconductor, que devido ao seu alto poder oxidante, reagem com as moléculas de H_2O e HO^- adsorvidas na superfície do semiconductor, formando os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), conforme as equações (eq. 8 e 9), esses pares são responsáveis pelas reações de oxidação dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. No entanto, segundo González (2004, apud BRITO & SILVA, 2012) até hoje não está claro qual das espécies geradas (elétrons, lacuna ou $\cdot\text{OH}$) é a responsável pela degradação dos poluentes. Não obstante é muito provável que as três espécies estejam envolvidas e que isto pode ser uma das razões principais do poder bactericida, oxidativo e redutor dos processos fotocatalíticos.



De forma mais simplificada podemos observar na **Figura 5** o processo de ativação da partícula de um semiconductor envolvido na Fotocatalise Heterogênea.

Figura 5. Representação da partícula de um semiconductor, onde - BV: banda de valência; BC: banda de condução; hv: radiação UV; e⁻: elétron promovido da BV para BC; h⁺: lacuna gerada.



Fonte: adaptado de RODRIGUES,2007 e SURI,1993.

Os semicondutores envolvidos no processo devem apresentar bandas de absorção no UV próximo 320-400 nm, o que permite não só a luz artificial, mas também a luz solar como fonte de irradiação.

2.3.3 Aplicações da fotocatalise

Devido à capacidade de fotodegradação levando compostos orgânicos persistentes a total mineralização transformando-os em compostos como CO₂ e água, a Fotocatálise vem sendo aplicada para tratamento de diversos poluentes.

Entre as mais recentes aplicações da Fotocatálise Heterogênea podemos observar a **Tabela 3**:

Tabela 3. Aplicações da Fotocatálise Heterogênea.

Aplicações	Referências
Degradação de corantes sintéticos	ALVES, 2009; CERVANTES <i>et al.</i> , 2009
Degradação de Fármacos	MELO <i>et al.</i> , 2009; BARBOSA, 2012; BUTH, 2009
Tratamento de resíduos organoclorados	NETO, 2012; FREIRE, <i>et al.</i> , 2000
Desinfecção de água para abastecimento	RODRIGUES, 2000; DONAIRE, 2001
Degradação de Interferentes Endócrinos e micropoluentes	GAMA, 2012
Tratamento de Chorume	MORAIS, 2005; COSTA <i>et al.</i> , 2012
Tratamento de afluente lácteo	SALAZAR, 2009; SALAZAR <i>et al.</i> , 2009
Tratamento de efluentes oriundos de curtumes	SCHRAK, 2003; XAVIER, 2006
Tratamento de efluentes contendo Pesticidas/Herbicidas	GROMBONI, 2001; RAMOS, 2012
Desodorização de ambientes internos	LACEY, 2008

Fonte: Elaboração Própria

No que se diz respeito à degradação de poluentes provenientes da produção do biodiesel, ainda existem poucos trabalhos que pesquisam soluções para a água de purificação do biodiesel através de Processos Oxidativos Avançados, no entanto estes apresentam bons resultados chegando a remover valores superiores que 46% dos compostos presentes (BARCELAR JUNIOR, 2012).

2.4 Semicondutores

Muitos semicondutores podem atuar como sensibilizadores em processos óxido-redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica, caracterizada por bandas de valência preenchidas e bandas de condução vazias. No entanto, para que o semicondutor seja fotoativo a ponto de oxidar a matéria orgânica até CO_2 e H_2O via radicais OH, é necessário que o potencial de oxido-redução da lacuna seja suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas, e o potencial da de condução, suficientemente negativo para reduzir O_2 adsorvido, gerando o íon superóxido (NOGUEIRA, 1995). Os potenciais de alguns semicondutores utilizados como fotocatalizadores podem ser observados na **Tabela 4**.

Os semicondutores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV) onde as lacunas são geradas, e banda de condução (BC) geradora de elétrons. Entre essas duas regiões existe

a zona chamada de "band-gap". A energia de "band-gap" é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para uma banda de maior energia (RODRIGUES,2007). A absorção de fótons na superfície de um semicondutor com energia igual ou maior à energia de "band gap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (RAMOS,2012), esses pares são responsáveis pelas reações de oxidação dos compostos orgânicos até CO₂ e H₂O.

Tabela 4. Potencial de redução da BV e da BC de alguns fotocatalizadores.

<i>Semicondutor</i>	<i>Potencial de redução BV (V)</i>	<i>Potencial de redução BC (V)</i>
TiO₂	+3,1	-0,1
SnO₂	+4,1	+0,3
ZnO	+3,0	-0,2
ZnS	+1,4	-2,3
WO₃	+3,0	+0,2
CdS	+2,1	+0,4
CdSe	+1,6	-0,1
GaAs	+1,0	-0,4
GaP	+1,3	-1,0

Fonte: adaptado de RODRIGUES,2007.

Entre os vários semicondutores conhecidos, o óxido de titânio provou ser o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais. O titânio é o nono elemento mais abundante, constituindo 0,63% da crosta terrestre, e o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, depois de alumínio, ferro e magnésio. O dióxido de titânio é biologicamente e quimicamente inerte, é resistente à corrosão luminosa e química, apresenta baixo custo e não é tóxico (PAZ, 2012). Outra grande vantagem do dióxido de titânio é a possibilidade de ativação por luz solar.

O óxido de titânio pode se apresentar sob três formas cristalinas distintas, o rutilo que é a fase termodinamicamente estável, a anatase sendo é metaestável e a brookita que é formada em condições hidrotérmicas. Em cada uma destas estruturas, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. Rutilo é a única fase estável do TiO₂, enquanto que anatase e brookita são metaestáveis em qualquer temperatura. Na maioria dos sistemas envolvendo reações fotocatalisadas por TiO₂, a fase anatase

apresenta maior atividade catalítica do que a fase rutilo, entre outras razões, pela alta capacidade de foto adsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação eletron-lacuna(RODRIGUES,2007).

O TiO_2 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.

Segundo BUTH (2009) outro fato interessante para a interação da molécula do TiO_2 com as moléculas-alvos a serem adsorvidas é o pH da solução em que se encontra o semicondutor, pois se este estiver abaixo do ponto isoelétrico, que para o TiO_2 é de 6,8, haverá na superfície do TiO_2 uma predominância de cargas positivas, caso contrário, em meio com pH maior que 6,8 a superfície estará carregada negativamente. Portanto se o poluente quando em solução tiver a predominância de cargas contrárias às estabelecidas na superfície do catalisador, a adsorção será favorecida.

2.5 RADIAÇÃO E ENERGIA SOLAR

2.5.1 Radiação ultravioleta

Segundo ALVES *et al.*(2005, apud PAZ, 2012) radiação é a emissão de partículas ou energia na forma de ondas. Elas consistem da interação de campos elétricos e magnéticos que se propagam no vácuo com velocidade de cerca de 299.792 km/s. A radiação pode ser gerada por meio de excitação térmica, por processos nucleares (fusão ou fissão) ou por bombardeamento, ou então, por meio de outra radiação.

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético situada entre os raios X e a luz visível, e apresenta comprimentos de ondas na faixa de 100 nm à 400 nm. O espectro ultravioleta pode ser dividido em quatro partes como está representado na **Tabela 5**.

Tabela 5 : Tipos de radiação UV

Tipo de Radiação UV	Comprimento de Onda
UV – A	De 400 a 315 nm
UV – B	De 315 a 280 nm
UV – C	De 280 a 200 nm
UV – Vácuo	De 200 a 100 nm

Fonte: Elaboração própria

A radiação tem papel fundamental na fotocatalise heterogênea servindo com agente fotoexcitante das partículas dos semicondutores utilizados no processo, como é o caso do TiO_2 que necessita de uma intensidade de irradiação com comprimento de onda no espectro UV em torno de 385 nm. A maior fonte de irradiação ultravioleta natural é o Sol, portanto é importante se pensar nesta forma de irradiação para processos fotocatalíticos tendo em vista que em nosso país há um grande período de incidência solar durante todo o ano, tornando o tratamento economicamente viável dispensando a utilização de lâmpadas germicidas que requerem energia elétrica para gerar a radiação UV. Em muitos casos a utilização de lâmpadas torna o tratamento fotocatalítico inviável financeiramente.

2.5.2 Processos de geração de energia solar

Com a crescente demanda de energia, a provável escassez de combustíveis fósseis e principalmente a preocupação com as questões ambientais em todo o mundo, proporcionou a exploração de novas fontes de energias renováveis para suprir as necessidades atuais e vindouras. Dentre as mais significativas fontes renováveis, a energia solar destaca-se devido a abundancia de insolação em nosso país.

Conforme dados apresentados no Ministério do Meio Ambiente do relatório "Um Banho de Sol para o Brasil" do Instituto Vitae Civilis, o Brasil, por sua localização e extensão territorial, recebe energia solar da ordem de 1013 MWh (mega Watt hora) anuais, o que corresponde a cerca de 50 mil vezes o seu consumo anual de eletricidade.

A energia solar é toda e qualquer energia provinda do sol que sofre transformações tornando-a de qualquer forma utilizável pelo homem. É uma energia inesgotável e gratuita, que se aplica como uma fonte promissora

podendo ser utilizada no aquecimento de água, secagem ou aquecimento industrial por meio dos coletores termos solares (Energia Térmica) e geração de eletricidade por meio de painéis fotovoltaicos (Energia Fotovoltaica) para iluminação e bombeamento de água.

2.5.2.1 Energia solar térmica

A energia Solar Térmica consiste na absorção de radiação numa superfície absorvora e na transferência desta energia, sob a forma de calor para o elemento (fluido) que irá receber a energia útil.

Sistemas de energia térmica são geralmente utilizados para aquecimento internos como aquecimento de água no uso doméstico ou em piscinas, mas também para secagem ou aquecimento industrial. No entanto a energia solar também pode ser utilizada para gerar energia elétrica através de processos termodinâmico, e mais particularmente termomecânico em que o calor é convertido em energia mecânica por meio do aquecimento de fluidos que se vaporizam movimentando, através do ciclo de Rankine, turbinas e motores. Em seguida a energia mecânica é convertida em eletricidade por meio de um alternador, sendo que esse rendimento da conversão térmica em elétrica é avaliada pelo ciclo de Carnot (PALZ, 1981).

2.5.2.2 Energia solar fotovoltaica

O efeito fotovoltaico foi relatado pela primeira vez em 1839 por Edmund Becquerel que observou o aparecimento de uma tensão entre eletrodos imersos em um eletrólito, cujo valor dependia da intensidade da luz incidente. Descobriu-se posteriormente que vários materiais tinham a propriedade de gerar eletricidade quando expostos à luz, principalmente à luz solar (DEMONTI, 2003).

A energia solar fotovoltaica é a energia obtida através da conversão direta da luz em eletricidade através de painéis compostos por células fotovoltaicas.

O Silício, que é utilizado na construção das células fotovoltaicas, é um material semicondutor e não possui uma condutividade elétrica muito elevada.

Para contornar esta condição utiliza-se um processo chamado dopagem, onde outros elementos são misturados ao cristal de Silício. No caso das células fotovoltaicas, o Silício passa por dois processos de dopagem; um com Fósforo (Silício tipo N) e outro com Bóro (Silício tipo P) (SÁ, 2010).

As camadas N e P são sobrepostas e quando ocorre a incidência da luz se forma um campo elétrico entre essas camadas fazendo com que haja um fluxo de elétrons da camada P para a N gerando energia, no entanto quando não estão juntas elas são neutras.

2.6 Parâmetros monitorados

Para garantir a veracidade do método de Fotocatalítico é necessário a realização de métodos que indiquem a real degradação dos contaminantes presente no efluente tratado caracterizando-os de acordo com os padrões exigidos pelos órgãos responsáveis (CONAMA 430/2011). Dentre esses parâmetros alguns pertinentes foram assistidos e realizados no contexto desta pesquisa, conforme listados abaixo:

- **pH e Temperatura**– O potencial hidrogeniônico (pH) é definido como o logaritmo do inverso da concentração efetiva de íons de hidrogênio (eq. 10) e representa o equilíbrio entre íons H^+ e íons OH^- .

eq.(10)

O pH é um dos testes mais importantes para a caracterização físico-química da água e é utilizado praticamente em todas as fases do tratamento de efluentes ou da água potável.

O pH varia de 0 a 14, onde inferior a 7 indica acides, igual a 7 indica neutralidade e superiores a 7 indica alcalinidade.

A temperatura indica a intensidade de calor em um meio e é um parâmetro de grande importância no que se diz a respeito de tratamento de efluentes, pois está ligada a fatores como a quantidade de oxigênio dissolvido, densidade do efluente, pH e atividade e crescimento biológico de organismos aquáticos.

- **Condutividade elétrica**- definida como a capacidade de um material aquoso conduzir eletricidade devido à presença de íons dissolvidos em solução, que são partículas carregadas eletricamente. A condutividade elétrica também apresenta importância na determinação de outros padrões analíticos como na determinação de concentrações de sais e sólidos dissolvidos e o grau de mineralização dos compostos aquosos.
- **DQO**- A demanda Química de Oxigênio (DQO) representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica, por meio de um agente químico oxidante forte como o dicromato de potássio. O teste de DQO é indispensável para avaliação da degradabilidade de esgotos e efluentes industriais, pois apresenta uma grande vantagem que é a rapidez de obtenção dos resultados em um curto prazo, muito menor do que o teste da DBO.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Sistema experimental

Os Experimentos descritos neste trabalho foram realizados 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 com um reator do tipo parabólico concentrador de energia também conhecido como PTC (“Parabolic-Trough Collectors”). O reator PTC (**Figura 6**) é constituído de uma parábola refletora com o foco situado a 20 cm, que converge toda a irradiação incidente a um tubo de vidro com 32 mm diâmetro e 1,5 m transparente fixado paralelamente ao foco da parábola. O ângulo de inclinação foi ajustado em 15° a cada hora, permitindo que o coletor acompanhasse a radiação, mantendo-o sempre perpendicular aos raios solares. Além da parábola, o reator também era constituído por um reservatório com capacidade máxima de 30 L e dois

registros globos com diâmetro de 32 mm que serviam para fazer um controle da vazão utilizada no processo.

O tratamento no reator PTC foi do tipo batelada, e para a recirculação do efluente foi acoplada um moto-bomba com uma potência de 1 CV que succionava o efluente presente no reservatório lançando-o para o PTC, sendo que a alimentação do moto-bomba foi realizada através de um sistema de geração de energia fotovoltaica (**Figura 7**) constituído de 2 painéis fotovoltaicos de 50 W (potência) ligados em paralelo, uma bateria de 30 Ah, e um inversor com uma potência superior à 736,8 W que convertia a tensão para 220 V.

Os ensaios experimentais tiveram uma duração de 240 min compreendidas entre 10:00 às 14:00, horário de maior incidência de radiação solar. A vazão de trabalho foi estabelecida em 0,26 L/s e o catalisador utilizado, dióxido de Titânio (TiO_2), foi mantido em suspensão com uma concentração de 0,01%, o que resultava em 0,1 g/L, sob agitação para proporcionar uma melhor homogeneização com o efluente. A escolha da quantidade de catalisador utilizado foi com base em estudos já realizados (BARCELAR JUNIOR, 2012; OLIVEIRA, 2010). Em cada experimento foram utilizados 10 L de efluente.

Para a avaliação do potencial de degradação dos poluentes presentes no efluente, foram retiradas alíquotas a cada 30 min de recirculação para o acompanhamento da variação dos parâmetros assistidos.

Figura 6. Reator tipo PTC.



Fonte: Própria.

Figura 7. Sistema de geração de energia fotovoltaica.



Fonte: Própria.

3.2 Preparação do efluente sintético

O efluente analisado foi reproduzido em laboratório com características aproximadas de um efluente de uma refinaria proveniente do processo de lavagem do biodiesel, com a seguinte composição presente na **Tabela 6**.

Tabela 6: Composição de substâncias para produção de 1 L de efluente.

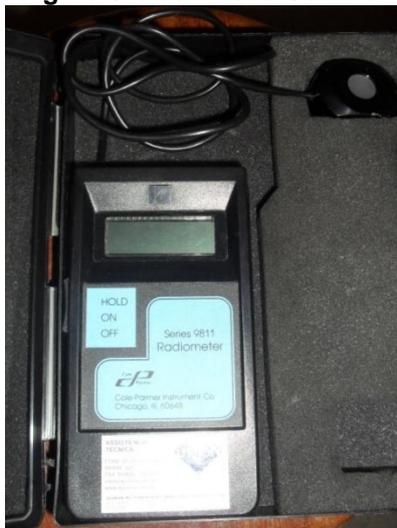
<i>Substâncias utilizadas</i>	<i>Quantidades utilizadas</i>
Cloreto de potássio KCl	0,0129 g
Sulfato de cálcio CaSO₄	0,0345 g
Hidróxido de sódio NaOH	0,0210 g
Metanol	25 mL
Glicerina	10 mL
Biodiesel	1mL

Fonte: OLIVEIRA, 2010.

3.3 Intensidade de radiação

Para o conhecimento da intensidade real concentrada de radiação emitida pelo Sol, foi utilizado um radiômetro Cole Parmer. As medições foram realizadas ao decorrer do tratamento fotocatalítico a cada 30 minutos durante um período de 240 minutos no foco da parábola através do sensor do radiômetro.

Figura 8. Radiômetro Cole Parmer.



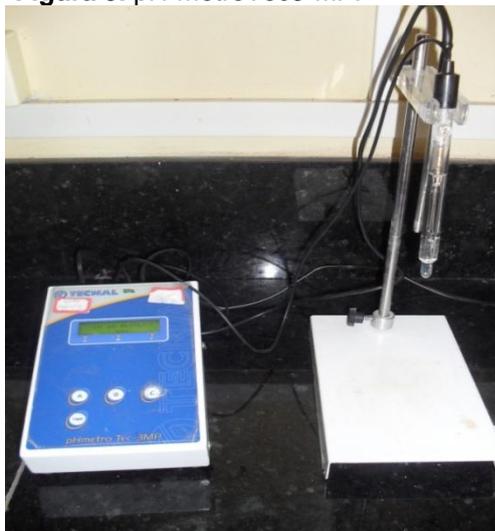
Fonte: Própria.

3.4 Parâmetros monitorados

Os parâmetros assistidos no contexto desta pesquisa foram realizados conforme listados abaixo:

- **pH e Temperatura**– Os valores de pH e temperatura foram obtidos através de um pH-metro Tecnal modelo Tec3-MP.

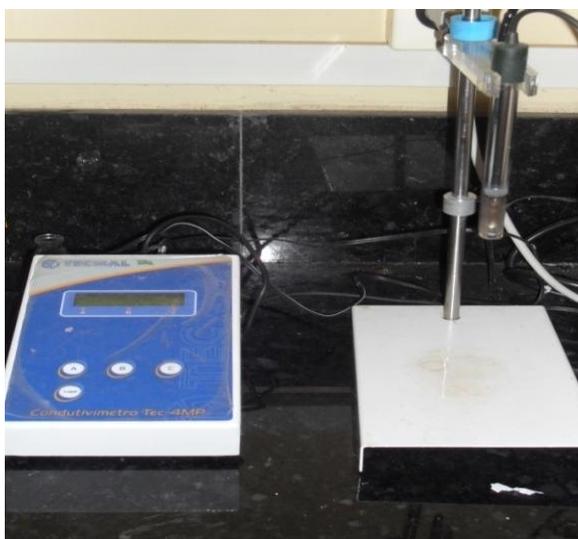
Figura 9. pH-metroTec3-MP.



Fonte: Própria.

- **Condutividade elétrica-** Os valores foram medidos através de um CondutímetroTecnal modelo Tec 4-MP.

Figura 10. CondutímetroTec 4-MP.



Fonte: Própria.

- **DQO-** Verificada por meio do método Colorimétrico que consiste na digestão das amostras em um meio ácido juntamente com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio que é reduzido e medido contra soluções padrões numa faixa de 600 nm usando um espectrofotômetro Tecnal modelo SP 2000 UV, onde de início foi preciso

montar uma curva de calibração a partir de 10 soluções padrões de Hidrogênio-ftalato de Potássio (KHP) com DQO equivalentes a valores de 16 a 800 mgO₂/l.

Figura 11. Espectrofotômetro SP 2000 UV- Tecnal.



Fonte: Própria.

Todas as análises foram realizadas com base nas normas padrões propostas pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

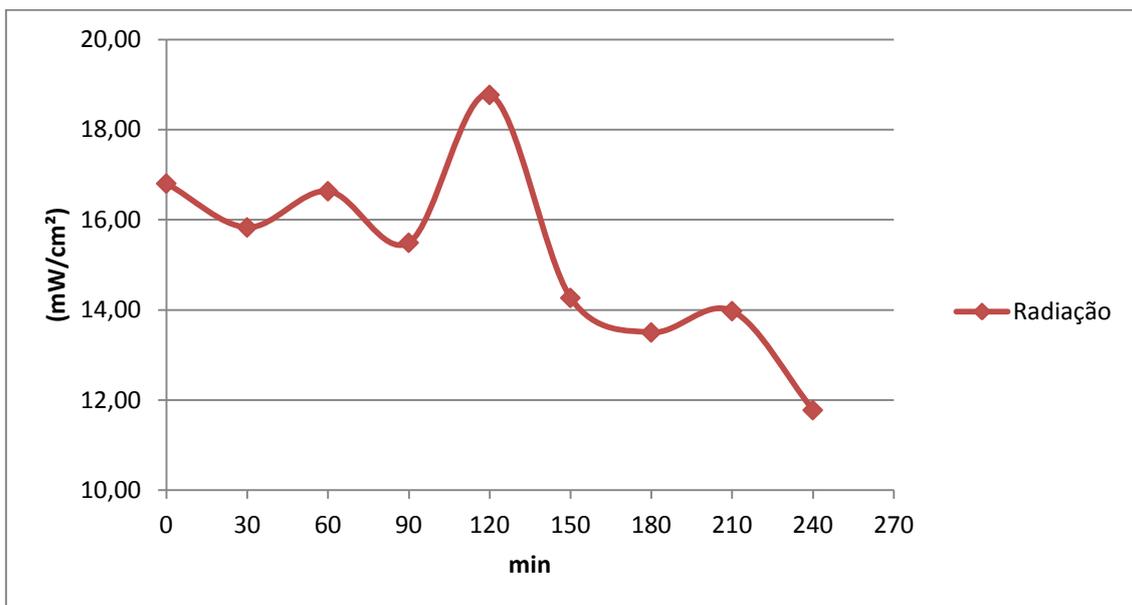
4.1 Intensidade de radiação

No **Gráfico 1** pode-se observar uma boa eficiência do reator tipo PTC para concentrar radiação, pois houve um aumento de 434% da intensidade emitida diretamente do Sol que correspondia em torno de 3 mW/cm², consecutivamente aumentando a eficiência do processo que depende diretamente da quantidade de incidente de radiação UV, ou seja, o aumento da intensidade favorece um aumento das taxas de fotodegradação. No entanto a configuração do reator permite apenas a concentração da radiação direta, perdendo-se a radiação difusa que não pode ser concentrada em um foco como no caso do eixo da parábola. Pode-se também observar que em alguns pontos houve uma queda da intensidade de radiação, isso ocorreu devido a presença de nuvens. A presença de nuvens implica em uma redução em torno

de 50% da radiação (PALZ, 1981) podendo causar diminuição da eficiência do processo fotocatalítico.

O perfil de radiação teve um pico no tempo de 120 min que correspondia ao horário de 12:00 am e ao longo do experimento foi reduzindo. O efeito da redução da intensidade de radiação pode ser atribuída tanto a redução da emissão solar quanto a erros de ajustes na angulação da parábola, ocasionando a perda de parte da irradiação.

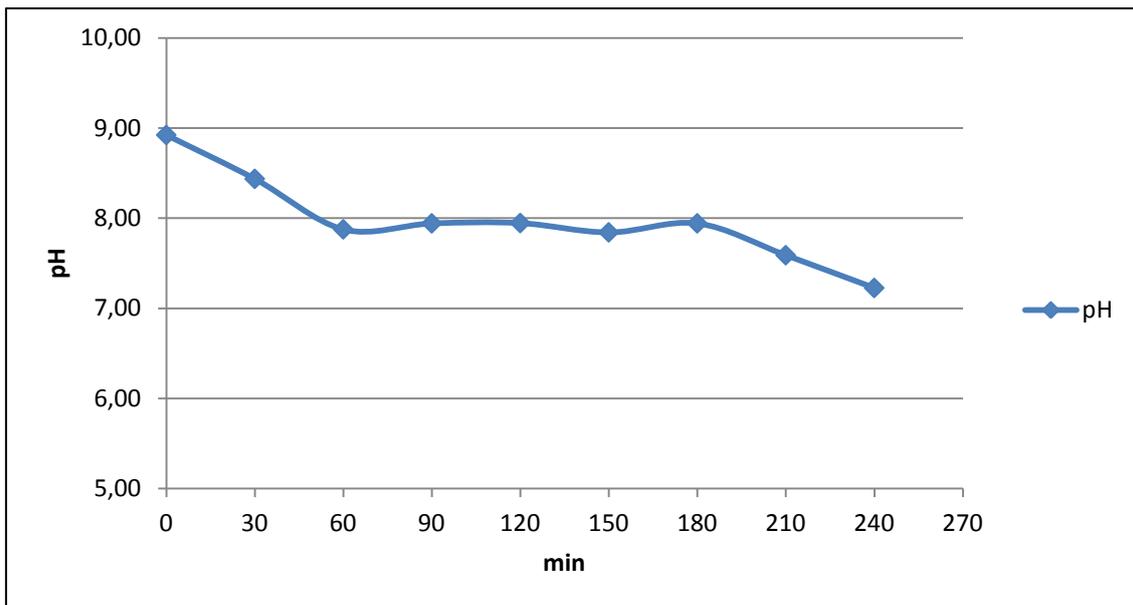
Gráfico 1. Perfil da intensidade de Radiação UV.



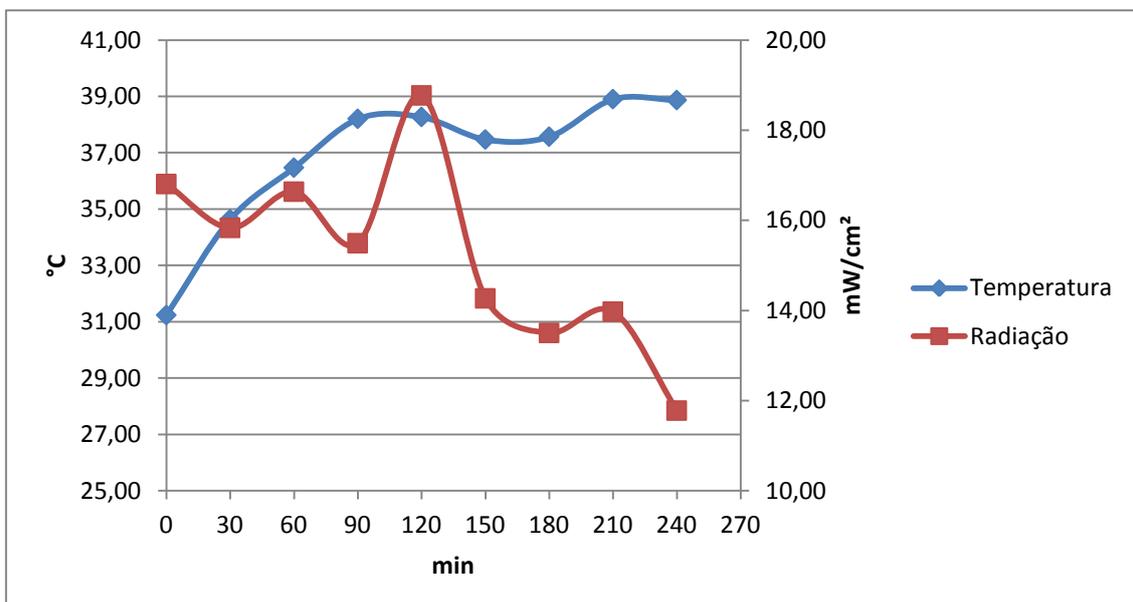
4.2 Influência do tratamento fotocatalítico sobre o pH e a temperatura

Ao decorrer dos experimentos o pH que de início correspondia a 8,92, observado no **Gráfico 2**, sofreu uma redução em torno de 19%, mantendo-se praticamente constante entre os tempos de 60 e 180 min.

A redução do pH pode ser explicado de acordo com o princípio de ativação da molécula do semicondutor já exibida anteriormente, onde ocorre a oxidação da molécula de água gerando radicais hidroxilas e liberando íons H^+ acidificando o meio.

Gráfico 2. Perfil de variação do pH.

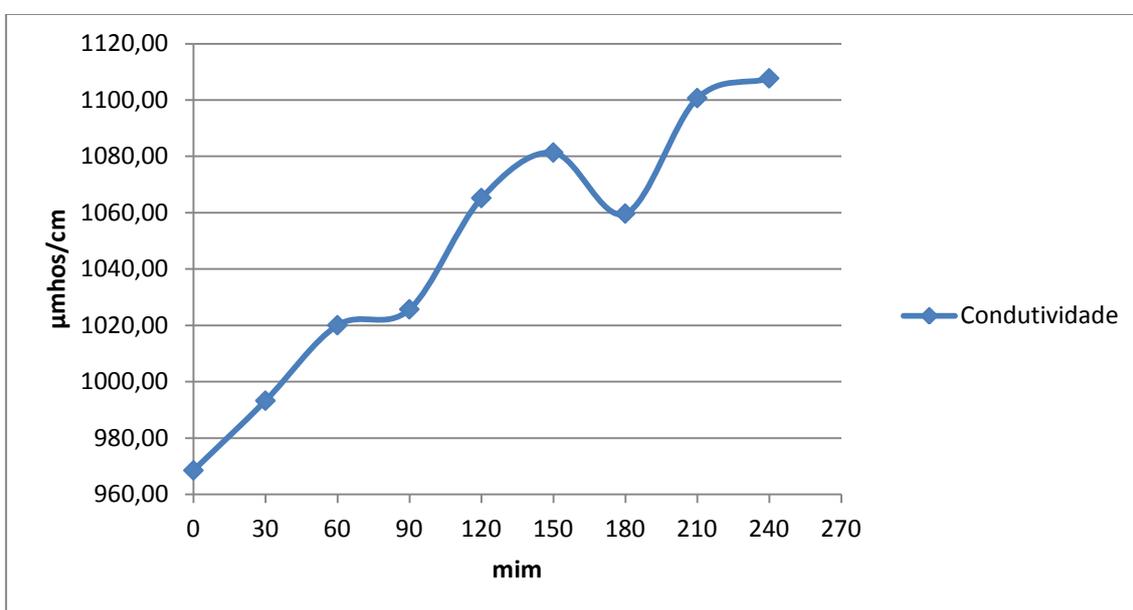
A temperatura ao final do processo apresentou um aumento em torno de 30% em relação a inicial de 31 °C, e podemos observar no **Gráfico 3**, que o perfil da temperatura variou de acordo com a intensidade de radiação, pois com o aumento da radiação ocorreu em paralelo o aumento da temperatura, sendo que a partir do tempo de 150 min a radiação apresentou uma queda resultando em uma pequena redução da temperatura. No entanto nos momentos finais do tratamento a temperatura ainda teve um pequeno acréscimo, isso ocorreu devido ao tempo de exposição a radiação.

Gráfico 3. Perfil de variação da Temperatura de acordo com a Intensidade de radiação.

4.3 Influência do tratamento fotocatalítico sobre a condutividade

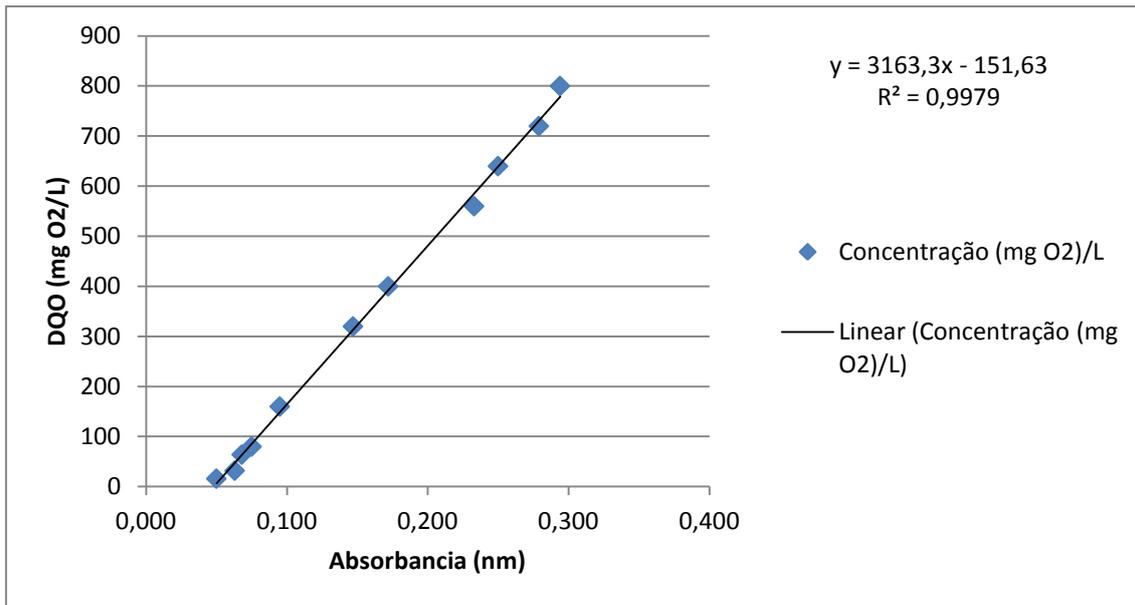
O perfil da Condutividade pode ser observado no **Gráfico 4**, onde notou-se um aumento entorno de 15% em relação a concentração inicial de 968,5 $\mu\text{mhos/cm}$, esse fato pode ser atribuído à formação de espécies ácidas, liberação de elétrons do processo de excitação da molécula do semicondutor e pela presença de íons inorgânicos resultantes da quebra das molécula orgânicas.

Gráfico 4. Perfil de variação da Condutividade Elétrica.

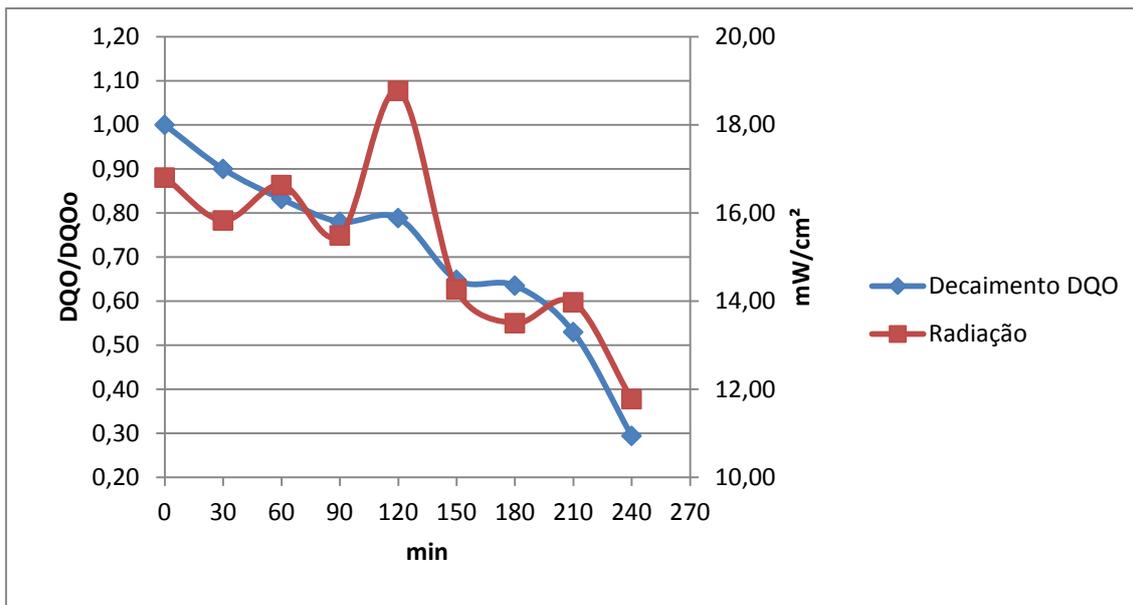


4.4 Influência do Tratamento Fotocatalítico sobre a DQO

De início obtivemos a curva de calibração, observada no **Gráfico 5**, utilizada para determinar os valores de DQO pela absorbância, onde foi obtida uma boa correlação de 99,79%.

Gráfico 5. Curva de Calibração.

O **Gráfico 6** mostra um significativo decaimento da DQO, que ao final do processo de tratamento apresentou uma queda de 71% em relação a concentração inicial de 95 gO₂/L. Em média, a redução da DQO se comportou de forma coerente com o aumento da radiação, ou seja, o aumento da radiação apresentava resposta na queda da DQO, sendo que no tempo de 120 min houve um pico na intensidade de radiação que só foi ser observado no perfil da DQO no tempo seguinte de 150 min. Em dois pontos do perfil de decaimento ocorreu um aumento da DQO provavelmente resultantes da formação de interferentes que surgem no momento em que a oxidação da matéria orgânica não é completa e íons como cloretos e sulfatos seqüestram o radical hidroxila prejudicando a eficiência do tratamento.

Gráfico 6. Perfil de decaimento da DQO com relação a influencia da Intensidade de radiação.

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que a fotocatalise heterogênea com a aplicação do dióxido de titânio se mostrou uma eficiente alternativa para o tratamento de águas de lavagem de biodiesel, pois observou-se uma redução em torno de 71% da DQO que representou a real degradabilidade do efluente em estudo. No entanto como resultado da própria reação fotocatalítica obtivemos redução no pH e consecutivamente aumento na condutividade, mas nada que prejudicasse o tratamento, pois aparentemente as águas de lavagem apresentam características de cargas contrárias presentes na partícula do catalisador no meio mais básico, favorecendo a formação de radicais para um posterior ataque das moléculas poluentes.

Com relação ao reator tipo parábola obtivemos uma ótima eficiência para concentração da radiação solar aumentando sua intensidade em torno de 434% resultando em uma maior eficiência do tratamento que esta ligada diretamente com a intensidade de UV incidente, sendo que a formatação do reator proporciona um aumento na temperatura de saída do efluente, porém a temperatura não se tornou um fator pertinente ao tratamento que reagiu de forma eficaz, apenas deve-se fazer seu controle no momento de descarte do efluente tratado, pois os organismos aquáticos são sensíveis a variações de temperatura.

A utilização da radiação solar para alimentação do sistema e participação do tratamento foi um dos pontos mais atraente deste método, pois na nossa região temos um longo período de insolação durante o ano, e seu aproveitamento implica numa redução de custos para utilização da técnica da fotocatalise que tem como vilão os altos custos de energia para bombeamento do efluente e geração da radiação UV por meio de lâmpadas germicidas. No entanto ainda é necessário o estudo de formas que contornem o problema da irradiação em períodos noturnos ou em dias com elevada presença de nuvens que implicam em uma redução em torno de 50% da radiação UV.

Enfim obtivemos o atendimento dos requisitos de descarte de efluentes apresentados na resolução em vigor, à CONAMA N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 para os parâmetros estudados.

6.0 REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 2013.

ALVES, Adailton. **ESTUDO DA DESCLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE CORANTES AZO MEDIANTE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO: UV/H₂O₂**. Lorena, SP, 2009. Apresentado como dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2009.

BARBOSA, Izabela Major. **DEGRADAÇÃO DE ABAMECTINA POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**. Campinas, SP, 2012. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

BARCELAR JUNIOR, Alcyr da Cunha. **TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO (TiO₂/UV) DE ÁGUAS ÁCIDAS DE LAVAGEM DE BIODIESEL**. SÃO CARLOS, SP, 2012. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2012.

BRITO, Núbia Natália de & SILVA, Victor Borges Marinho. **PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL**. *REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, Vol. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BUTH, Daniel Frederico. **DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA TETRACICLINA EM SOLUÇÃO AQUOSA EMPREGANDO TiO₂ SUPORTADO**. Porto Alegre, RS, 2009. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

CERVANTES, Thiago N. M.; ZAIA, Dimas A. M.; SANTANA, Henrique de. **ESTUDO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOBRE Ti/TiO₂ NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS**. *Química Nova*, Londrina – PR, Vol. 32, N. 9, p. 2423-2428, 2009.

COSTA, Bill Jorge & OLIVEIRA, Sonia Maria Marques. **DOSSIÊ TÉCNICO, PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. Instituto de Tecnologia do Paraná, PR, 2006.

COSTA, Mariana Pereira Demarchi; CAVALCANTI, Alessandro Sampaio; PANCOTTO, João Victor Serafim; GUIMARÃES, Oswaldo Luiz Cobra. **TRATAMENTO DE CHORUME POR COMBINAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS: CATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ versus H₂O₂, AMBOS FOTOIRRADIADO POR LUZ SOLAR**. *PERIÓDICO ELETRÔNICO, FÓRUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA*, Vol7, N. 1, p. 46-51, 2012.

DEMONTI, Rogers. **PROCESSAMENTO DA ENERGIA ELÉTRICA PROVENIENTE DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS**. FLORIANÓPOLIS, SC, 2003. Apresentado como Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

DONAIRE, Patrícia PulciniRosvald. **DISINFECÇÃO DE ÁGUAS UTILIZANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.**

Campinas, SP, 2001. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. **BIODIESEL DE SOJA – TAXA DE CONVERSÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS, CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA E CONSUMO EM GERADOR DE ENERGIA.** Química Nova, Vol. 28, N. 1, p. 19-23, 2005.

FREIRE, Renato Sanches; PELEGRINI, Ronaldo; KUBOTA, Lauro T.; DURÁN, Nelson. **NOVAS TENDÊNCIAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS CONTENDO ESPÉCIES ORGANOCOLORADAS.** Química Nova, Vol. 23, N. 4, p. 504-5011, 2000.

GAMA, M. R.. **PROCESSOS FENTON COMO ALTERNATIVA NA REMOÇÃO DE INTERFERENTES ENDÓCRINOS E OUTROS MICROPOLUENTES AMBIENTAIS.** *Rev. Virtual Química*, Vol4, N. 6, 2012.

GRANGEIRO, Rosa Virgínia Tavares. **CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE LAVAGEM PROVENIENTE DA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL.** João Pessoa, PB, 2009. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2009.

GROMBONI, Caio Fernando. **ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS CONTENDO PESTICIDAS.** São Carlos, SP, 2008. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

LACEY, Marina Eller Quadros & SCHIRMER, Waldir Nagel. **O USO DA FOTOCATÁLISE PARA A DESINFECÇÃO E DESODORIZAÇÃO DO AR INTERNO.** *Ambiência*, Guarapuava- PR, v.4 n.2, p.309-325, 2008.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. **BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS.** Química Nova, Vol. 32, N. 6, p. 1596-1608, 2009.

MACEDO, Luciana Conceição; PAULI, Elis Daiane; MANECHINI, Bruno Paris; ZAIA, Dimas Augusto Morozin; SANTANA, Henrique de. **REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: ESTUDO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS APLICADOS A FOTOCATÁLISE ELETROQUÍMICA.** *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 27, n. 1, p. 11-21, 2006.

MELO, Silene Alessandra Santos; TROVÓ, Alam G.; BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. **DEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS RESIDUAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.** Química Nova, Vol. 32, N. 1, p. 188-197, 2009.

MORAIS, Josmaria Lopes de. **ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, ISOLADOS E INTEGRADOS COM PROCESSOS BIOLÓGICOS TRADICIONAIS, PARA TRATAMENTO DE CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO**. Curitiba, PR, 2005. Apresentado como Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2005.

NETO, Eliezer Fares Abdala. **PRÉ E PÓS-TRATAMENTO POR ELETRO-OXIDAÇÃO ASSOCIADA À FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM UMA ETA POR FILTRAÇÃO DIRETA VISANDO A REDUÇÃO DOS PRECURSORES DOS COMPOSTOS ORGANOCLORADOS**. Fortaleza, CE, 2012. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2012.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; TROVÓ, Alam G.; SILVA, Milady Renata A. da; VILLA, Ricardo D.; OLIVEIRA, Mirela C. de. **FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**. Química Nova, Vol. 30, N. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. **FOTODESTRUÇÃO DE COMPOSTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS UTILIZANDO TiO₂ E LUZ SOLAR**. Campinas, SP, 1995. Apresentado como Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1995.

NOGUEIRA, Raquel F. P. & JARDIM, Wilson F.. **A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL**. Química Nova, Vol. 28, N. 1, 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**. Campina Grande, PB, 2010. Apresentado como Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual da Paraíba– UEPB, 2010.

PALZ, Wolfgang. **ENERGIA SOLAR E FONTES ALTERNATIVAS**. Editora Hemus, Primeira edição em português, 1981.

PAZ, Diego Silva. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO TiO₂ DOPADO COM NITROGÊNIO E ESTUDO DE SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL E IRRADIAÇÃO SOLAR**. Santa Maria, RS, 2012. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

PLÁ, Juan Algorta. **PERSPECTIVAS DO BIODIESEL NO BRASIL**. Indic. Econ.FEE, Vol 30, n. 2, p. 179-190, 2002.

RAMOS, Dayana Doffinger. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO METILVIOLOGÊNIO EM NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ E TiO₂/Ag**. Campo Grande, MS, 2012. Apresentado como dissertação de mestrado, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2012.

RAMOS, Luiz Pereira; KUCEK, Karla Thomas; DOMINGOS, Anderson Kurunczi; WILHELM, Helena Maria. **BIODIESEL: UM PROJETO DE SUSTENTABILIDADE ECONÔMICA E SÓCIO-AMBIENTAL PARA O BRASIL**. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, n. 31, 2003.

RODRIGUES, Cecília P.; ZIOLLI, Roberta L.; GUIMARÃES, José Roberto; FIGUEIREDO, Roberto Feijó . **DESCONTAMINAÇÃO BACTERIOLÓGICA DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR MEIO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO LUZ SOLAR**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental-ABES, 2000.

RODRIGUES, Melissa Machado. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES IMOBILIZADOS EM VIDRO**. Porto Alegre, RS, 2007. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

SÁ, Daniel Augusto Pereira de. **SISTEMAS FOTOVOLTAICOS PARA BOMBEAMENTO DE ÁGUA**. Rio De Janeiro, RJ, 2010. Apresentado como Trabalho de Conclusão de Curso, Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SALAZAR, Rodrigo F. S.; FILHO, Hécio J. Isário. **APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO BASEADO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA ($\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{SOLAR}}$) PARA O PRÉ-TRATAMENTO PARA O AFLUENTE LÁCTO**. Augm_Domus, Vol 1, p. 27-44, 2009.

SALAZAR, Rodrigo Fernando dos Santos. **APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) COMO PRÉ-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO PARA POSTERIOR TRATAMENTO BIOLÓGICO**. Lorena, SP, 2009. Apresentado como dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2009.

SCHRANK, Silvia Gabriela. **TRATAMENTOS DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE COUROS ATRAVÉS DE PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO**. FLORIANÓPOLIS, SC, 2003. Apresentado como Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

SOUZA, Neyliane Costa de. **AVALIAÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES EM ESGOTOS E ÁGUAS SUPERFICIAIS**. Fortaleza, CE, 2011. . Apresentado como Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2011.

XAVIER, José Luís Neves. **O USO DE FOTOELETROOXIDAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME**. Porto Alegre, RS, 2006. Apresentado como dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.