UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ALCYR DA CUNHA BARCELAR JUNIOR

Tratamento fotocatalítico (TiO_2 /UV)
de águas ácidas de lavagem de biodiesel

São Carlos
2012

ALCYR DA CUNHA BARCELAR JUNIOR

Tratamento fotocatalítico (TiO_2 /UV)
de águas ácidas de lavagem de biodiesel

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Química

Área de Concentração: Química Analíti-
ca e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa
Azevedo

SÃO CARLOS
2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Dolores pela sua grande sabedoria e espírito de luta que a fez a vencedora que é hoje, às minhas irmãs Kamila e Adryelle e meus amigos pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Este é um momento muito especial para mim e, ao longo desta trajetória, muitas pessoas tiveram participações extremamente significativas para que eu pudesse realizar esta Dissertação. Gostaria de agradecer a todos aqueles que me incentivaram e me apoiaram em todos os momentos em que precisei, e que de alguma forma colaboraram para a conclusão deste trabalho. Gostaria de agradecer imensamente:

Em primeiro lugar a Deus por ter me dado força e coragem para superar as dificuldades;

A minha mãe Dolores e minhas irmãs Kamila e Adryelle pelo apoio, incentivo e interesse em meu crescimento profissional;

A todos os meus amigos, pela amizade, companheirismo e auxílio em todos os momentos;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, não apenas pelos ensinamentos científicos, mas também pela compreensão, amizade, profissionalismo, dedicação, paciência e permanente incentivo;

A Profa. Dra. Eny Maria Vieira;

A Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende e a Maria Diva Landgraf do Laboratório de Química Ambiental;

Ao suporte financeiro necessário para o desenvolvimento deste estudo (processos CNPQ 131838/2010-5 e 160426/2011-1).

“Seja a mudança que você quer ver no mundo” Gandhi

RESUMO

Barcelar Junior, A. C. **Tratamento fotocatalítico (TiO₂/UV) de águas ácidas de lavagem de Biodiesel**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

As projeções mostram que o Brasil poderá consumir aproximadamente 50 bilhões de litros de biodiesel num futuro próximo. Frente a este cenário, surge a preocupação com tratamento de tamanha quantidade de efluente que pode ser gerado na produção do biodiesel. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido estudados como uma alternativa promissora para o tratamento de uma série de efluentes. O presente trabalho tem como objetivo tratar águas ácidas de lavagem geradas na produção de biodiesel com a fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV). Para tanto, elaborou-se um planejamento experimental, com a finalidade de se determinar os efeitos das variáveis independentes pH, temperatura e teor de TiO₂. Em seguida, ajustou-se um modelo linear aos dados obtidos ($R^2 = 0,985$). A condição ótima de tratamento foi: pH = 3,3; 20°C; e 0,1 g TiO₂ L⁻¹. Foram observadas a remoção de DQO, DBO e COD, a redução do espectro de absorção no ultravioleta, a biodegradabilidade e ecotoxicidade. Tanto o processo fotocatalítico quanto a fotólise foram eficazes na degradação dos compostos presentes no efluente. Alcançou-se aproximadamente 80, 78 e 61% de remoção de DQO, DBO e COD, respectivamente, após 240 min de irradiação. O efluente fotocatalisado apresentou uma melhora marginal na biodegradabilidade. A fotólise não é indicada para o tratamento desse efluente por ter gerado ecotoxicidade a sementes de *Lactuca sativa*.

Palavras-Chave: POA; TiO₂/UV; Planejamento experimental; Biodiesel.

ABSTRACT

Barcelar Junior, A. C. **Photocatalytic treatment (TiO₂/UV) of biodiesel washing acid waters**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Projections show that Brazil may consume approximately 50 billion liters of biodiesel in the near future. In face of this scenario, the treatment of the huge amount of wastewaters that can be generated in the production of biodiesel is a worry. Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been studied as a promising alternative for treating several wastewaters. The present work is aimed at treating biodiesel washing acid waters with heterogeneous photocatalysis (TiO₂/UV). For that purpose, an experimental design was performed to assess the effects of the independent variables pH, temperature, and TiO₂ content. Next, a linear model was fit to the obtained data ($R^2 = 0,985$). The optimum treatment condition was: pH = 3,3; 20°C, and 0.1 g TiO₂ L⁻¹. The removal of COD, BOD, and DOC, the reduction of the ultraviolet absorption spectrum, biodegradability and ecotoxicity. Both photocatalysis and photolysis were effective in degrading the compounds present in the wastewater. Removals of approximately 80, 78, and 61% of COD, BOD, and DOC, respectively, were achieved after 240 min of irradiation. The photocatalyzed wastewater showed a marginal improvement in biodegradability. Photolysis is not indicated for treating this wastewater as ecotoxicity towards seeds of *Lactuca sativa* was generated.

Keywords: AOP; TiO₂/UV; Experimental Design; Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais matérias-primas usadas em 2008 na produção de biodiesel.	15
Figura 2: Fluxograma de produção de biodiesel. Adaptado de Van Gerpen et al. (2004).....	17
Figura 3: Reação de transesterificação em meio alcalino. Adaptado de Van Gerpen et al. (2004).....	18
Figura 4: Transesterificação da trioleína com metanol. Adaptado de Van Gerpen et al. (2004).....	19
Figura 5: Níveis energéticos dos diferentes tipos de materiais.	27
Figura 6: Ilustração esquemática do processo que ocorre quando uma partícula de semicondutor sobre foto-excitação em solução aquosa contendo o poluente oxidável: (a) geração do par elétron-lacuna; (b) reação com um doador de elétrons; (c) reação com um aceptor de elétrons; (d) e (e) recombinação na superfície ou no seio da partícula.	28
Figura 7: Unidade reacional utilizada no estudo.....	36
Figura 8: Eficiências de remoção de DQO em função dos níveis dos fatores.	41
Figura 9: Gráfico de Pareto mostrando a influência dos fatores sobre o processo.	42
Figura 10: Redução do espectro de absorção em função do tempo de fotocatalise.....	43
Figura 11: Redução do espectro de absorção em função do tempo de fotólise.	44
Figura 12: Redução da absorbância a 222 nm em função de fotocatalise e de fotólise.	45
Figura 13: Redução da DQO em função do tempo de fotocatalise.	46
Figura 14: Redução da DQO em função do tempo de fotocatalise com o valor esperado em 60 min	46
Figura 15: Redução de COD em função do tempo de fotocatalise.	49
Figura 16: Evolução do MOC ao longo de 240 min de tratamento.....	49
Figura 17: Modelos ajustados à redução de COD.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Capacidade Instalada de Produção das Usinas de Biodiesel em m ³ por ano, por Região Geográfica, Brasil, 2009. Adaptado de Nachiluk e de Freitas (2009a).....	16
Tabela 2: Sumario dos principais POAs.	24
Tabela 3: Principais diferenças entre o uso de semicondutor disperso e fixado. Adaptado de Mills et al. (2004).	26
Tabela 4: Planejamento Fatorial 2 ³ com triplicata no ponto central.	35
Tabela 5: Resultados dos ensaios do planejamento fatorial 2 ³	41
Tabela 6: Redução da absorbância em 222 nm em função do tempo de fotocatalise e de fotólise.....	44
Tabela 7: Redução da DQO conforme o tempo de fotocatalise.	45
Tabela 8: Redução da DBO em 240 min de fotocatalise.....	47
Tabela 9: Redução do COD, em mg C L ⁻¹ , em função do tempo de fotocatalise.	48
Tabela 10: Constantes cinéticas estimadas para a redução de COD (mg C L ⁻¹).	51

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
COD	Carbono Orgânico Dissolvido (mg C L^{-1})
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)
DQO	Demanda Química de Oxigênio ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)
E_{bg}	Energia do “band-gap”
EC_{50}	Concentração de Efeito a 50% dos organismos-teste (%)
HC	Hidrocarbonetos Totais
IG	Índice de Germinação (%)
MOC	Mean Oxidation Number of Carbon
MP	Material Particulado
POAs	Processos Oxidativos Avançados
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis (mg L^{-1})
UV	Ultravioleta
VUV	Ultravioleta de Vácuo

SUMÁRIO

I Introdução.....	13
II Revisão Bibliográfica.....	14
II.1 Biodiesel.....	14
II.1.1 Aspectos da produção de biodiesel	16
II.2 Processos Oxidativos Avançados POAs.....	23
II.2.1 Dióxido de Titânio TiO_2	24
II.2.2 Processo de Ativação do TiO_2	26
II.2.3 Parâmetros Operacionais da Fotocatálise	28
III Objetivo.....	33
III.1 Objetivos Específicos.....	33
IV Materiais e Métodos.....	34
IV.1 Planejamento Experimental.....	34
IV.1.1 Planejamento Fatorial (2^3).....	34
IV.2 Unidade Reacional.....	36
IV.3 Análises	37
IV.3.1 Redução do Espectro Ultravioleta	37
IV.3.2 DBO/DQO	37
IV.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido	37
IV.3.4 Número de oxidação Médio de Carbono (MOC)	38
IV.3.5 Ecotoxicidade	38
IV.3.6 Determinação das constantes cinética	39
V Resultados e Discussão.....	40
V.1 Características do Efluente Estudado	40
V.2 Planejamento Fatorial 2^3	40
V.3 Redução do Espectro Ultravioleta	43
V.4 DBO/DQO	45
V.5 Carbono Orgânico Dissolvido.....	48

<i>V.6 Número de oxidação Médio de Carbono (MOC)</i>	<i>49</i>
<i>V.7 Ecotoxicidade</i>	<i>50</i>
<i>V.8 Determinação das constantes cinéticas</i>	<i>50</i>
VI Conclusões	52
VII Sugestões para Trabalhos Futuros	53
Referências	54

I Introdução

O biodiesel é um combustível alternativo produzido com recursos renováveis, que apresenta substancial redução na emissão de diversos tipos de poluentes. Projeções (BIODIESELBR, 2010; GTI, 2003; CADERNOS NAE, 2004) mostram que o Brasil poderá consumir cerca de 50 bilhões de litros de biodiesel com uma demanda de cerca de 6 bilhões de litros de etanol e uma produção de cerca de 4 milhões de toneladas de glicerina, dentre outros resíduos.

Frente a este cenário, surge a questão do tratamento de tamanha quantidade de efluente que pode ser gerado na produção do biodiesel. E como qualquer tecnologia de tratamento de efluentes, esta deve ser simples, limpa e altamente eficiente, além de possuir o menor custo possível (BILA et al., 2008).

Constantes desenvolvimentos no domínio do tratamento de efluentes líquidos levaram a uma melhoria dos procedimentos de degradação oxidativa para compostos orgânicos dissolvidos ou dispersos no meio aquático, pela aplicação de métodos catalíticos e fotoquímicos (EGERTON; CHRISTENSEN, 2004; TEIXEIRA; JARDIM, 2002; PICHAT et al., 1995; PASCOAL et al., 2007). Estes processos demonstram grande potencial no tratamento de poluentes em altas ou baixas concentrações e tem encontrado aplicações em diversas áreas como tratamento de águas superficiais, esgotos domésticos e no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV's) (PARSONS et al., 2004). Os processos oxidativos avançados (POA's) são processos físico-químicos que podem ser usados com a finalidade de substituir ou complementar técnicas convencionais de destruição de poluentes químicos mais persistentes, como a incineração, a digestão por lodo ativado, a digestão anaeróbia e o tratamento físico-químico convencional (HOFFMANN et al., 1995; LEGRINI et al., 1993).

Para um efluente com características particulares como o da produção do biodiesel, os POAs, quando bem desenvolvidos, podem ser alternativas tecnológicas viáveis. Os POAs são interessantes pela possibilidade de conduzirem a uma redução da produção de resíduos, destruindo os poluentes orgânicos ao invés de transferi-los de fase (BILA et al., 2008).

II Revisão Bibliográfica

II.1 Biodiesel

De acordo com a Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, a definição de biodiesel é:

“Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição a compressão ou, conforme regulamentação, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.”

Há a possibilidade de esgotamento das reservas de petróleo e muitas das áreas onde ele é explorado são áreas de conflito que impactam no preço e na regularidade de fornecimento do produto. Além disso, várias novas jazidas se encontram em regiões de elevado custo de extração.

O biodiesel pode ser usado puro ou misturado em diversas proporções ao óleo diesel. Além de ser renovável, de baixa toxicidade (PEREIRA et al., 2007) e biodegradável, a diversidade de matérias-primas, processos e usos é uma grande vantagem (TAROZO, 2005). As matérias-primas para a produção de biodiesel podem ser óleos vegetais, gorduras animais (sebo), podendo até ser resíduos de fritura doméstica, comercial e industrial. As fontes de óleo vegetal são inúmeras: soja, pinhão manso, mamona, palma, dendê, babaçu, girassol, coco, algodão, amendoim, canola, maracujá, abacate, oiticica, linhaça, tomate e nabo forrageiro. Entre as gorduras animais podem-se citar o sebo bovino, o óleo de peixe, o óleo de mocotó e a banha de porco (DE BONI, 2008; BIODIESELBR, 2010).

Define-se a mistura do biodiesel com diesel como BXX, onde XX é a porcentagem de biodiesel. Com base no B100 de óleo de soja, seu uso reduz as emissões de monóxido de carbono (CO) em 48%, material particulado (MP) em 47% e hidrocarbonetos totais (HC) em 67%. Por ser naturalmente lubrificante não necessita da adição enxofre, não apresentando, portanto, emissões de óxidos de enxofre (SO_x)

(TAROZO, 2005), porém eleva as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), precursor do ozônio troposférico, em cerca de 10%. Por ser uma tecnologia nacional, o biodiesel representa uma economia de divisas, uma vez que o diesel é um produto importado (CADERNOS NAE, 2004; PORTAL DO BIODIESEL, 2010; PETROBIO, 2010; SEBRAE, 2010).

Segundo o Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República (CADERNOS NAE, 2004), o Brasil, com relação à produção de biodiesel, possui grandes vantagens agrônomicas por se situar em uma região de clima tropical e subtropical com elevadas temperaturas médias, abundância e regularidade hídrica, além de área potencialmente agricultável de aproximadamente 150 milhões de hectares. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP) (Figura 1) as matérias-primas mais utilizadas para produção de biodiesel em 2008 foram: óleo de soja, sebo e óleo de algodão.

Figura 1 – Principais matérias-primas usadas em 2008 na produção de biodiesel.

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Gás natural e biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 20 abr. 2010.

Segundo Nachiluk e de Freitas (2009a) o consumo de óleo diesel no Brasil em 2009 foi de cerca de 44 bilhões de litros. A capacidade de produção de biodiesel baseada na disponibilidade de matérias-primas e instalações atinge a marca de 3,9 bilhões de litros (Tabela 1). Atualmente a produção é de 2,4 bilhões de litros usados como B5, com estimativas de 50 bilhões de litros até 2035 (BIODIESELBR, 2010; GTI, 2003; CADERNOS NAE, 2004) com uma contribuição de 90% da transesterifi-

cação. Haveria uma demanda de cerca de 6 bilhões de litros de etanol e uma produção de cerca de 4 milhões de toneladas de glicerina. Pelo fato da produção de biodiesel consumir álcool etílico, um incremento na produção de biodiesel traria consigo a necessidade do aumento da produção sucroalcooleira (NACHILUK e DE FREITAS, 2009b).

Tabela 1 – Capacidade Instalada de Produção das Usinas de Biodiesel em m³ por ano, por Região Geográfica, Brasil, 2009. Adaptado de Nachiluk e de Freitas (2009a).

Região	Capacidade Instalada 2009 (m³)	Tamanho médio das Instalações (m³)	Autossuficiência (%)
Norte	40.320	10.080	(-60,0)
Nordeste	698.904	87.363	182
Sudeste	769.939	48.087	29,3
Sul	727.801	103.972	179
Centro Oeste	1.642.283	54.742	84,6
Brasil	3.878.697	59.672	189

Deve-se considerar a possível competição entre a destinação das matérias-primas para a produção de óleos combustíveis ou óleo refinado para consumo alimentar e a saturação do mercado de glicerina. O biodiesel é uma alternativa tecnicamente viável para o diesel, mas seu custo atual de 1,5 a 3 vezes maior, o torna não economicamente competitivo se parâmetros como o meio ambiente, clima global, geração e manutenção de empregos não forem consideradas (GTI, 2003).

Não se trata somente de adicionar biodiesel ao diesel ou substituí-lo por completo. Faz-se necessário entender a revolução que será feita no campo, na indústria, no ambiente, na formação de renda, no nível de emprego, na oferta de alimentos e nos derivados de oleaginosas bem como no impacto do preço internacional, entre outros fatores (GTI, 2003).

II. 1.1. Aspectos da produção de biodiesel

Os óleos vegetais e gorduras animais são compostos principalmente de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Considera-se, como uma boa aproximação, que o óleo de soja é composto de pura trioleína. A trioleína é o triglicerídeo

com três cadeias de ácido oléico ($-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$) (VAN GERPEN et al., 2004).

Após a preparação do óleo vegetal pode ser efetuada sua conversão em biodiesel (CADERNOS NAE, 2004; PETROBIO, 2010). O processo geral de produção de biodiesel é descrito na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma de produção de biodiesel. Adaptado de Van Gerpen et al. (2004).

De acordo com Ma e Hanna (1999) e De Boni (2008) o uso direto de óleos vegetais ou misturas destes com diesel apresenta inconvenientes, por exemplo, a alta viscosidade do fluido, o que gera baixa qualidade de injeção e entupimento dos filtros. O uso de microemulsões (mistura do óleo com formação de emulsão com metanol, etanol ou *n*-butanol) pode apresentar melhorias em relação ao uso direto, porém não elimina o risco de emissões atmosféricas de acroleína, que pode ser formada durante a oxidação da glicerina. O craqueamento térmico (decomposição térmica na ausência de oxigênio) é uma técnica muito promissora, pois possibilita o uso de diferentes tipos de biomassa para a produção de bicomcombustíveis, ao invés de utilizar apenas triglicerídeos. A esterificação consiste na produção de biodiesel a partir de uma matéria-prima que não seja um éster, como por exemplo, um ácido graxo (ácido carboxílico). A reação de um ácido graxo com um álcool gera um éster (biodiesel) e água.

O processo predominante de produção de biodiesel é a transesterificação em meio alcalino, onde se faz reagir os triglicerídeos do óleo vegetal com um álcool (etanol ou metanol) produzindo glicerina e ésteres dos ácidos graxos (biodiesel) (Figura 3). Também há desenvolvimentos com processos supercríticos e catálise enzimática. O Brasil já tem suficiente domínio sobre o processo de produção de biodiesel, abrangendo principalmente a transesterificação etílica, porém, com avanços importantes também em transesterificação metílica, craqueamento térmico e catalítico, envolvendo vários tipos de matérias-primas vegetais, animais ou mesmo resíduos (CADERNOS NAE, 2004; SEBRAE, 2010). A transesterificação é necessária para tornar a viscosidade do biodiesel próxima ao do diesel mineral (MORRISON; BOYD, 1985; VAN GERPEN et al., 2004).

Figura 3 – Reação de transesterificação em meio alcalino. Adaptado de Van Gerpen et al. (2004).

O uso de catalisadores ácidos leva a uma reação muito lenta para um processo industrial. A catálise ácida é mais usada para a esterificação de ácidos graxos livres no óleo vegetal. A catálise básica, por sua vez, é muito rápida, geralmente em 15 minutos o equilíbrio é alcançado com rendimentos acima de 90%, no entanto seu emprego apresenta o inconveniente da sensibilidade à água e ácidos graxos livres, que mesmo em concentrações baixas podem reagir com o catalisador e formar sabões e géis. Isso dificulta o uso de óleos usados de frituras. Para ambos os tipos de catalisador, é necessário o uso de neutralizadores ao final do processo. Se o ácido fosfórico for usado, o sal resultante possui grande valor como fertilizante químico (CADERNOS NAE, 2004; VAN GERPEN et al., 2004).

O uso de catalisadores enzimáticos oferece vantagens como: menor sensibilidade à água, recuperação e melhor separação do biodiesel; porém, atualmente, o processo ainda é de custo elevado e relativamente lento, com rendimento inferior às especificações para o biodiesel. Isto faz com que seu uso seja limitado a países como o Japão, onde o custo energético é elevado ou há a necessidade de produções específicas (VAN GERPEN et al., 2004).

A transesterificação dos óleos vegetais ocorre numa sequência de três etapas consecutivas e reversíveis, com di e monoglicerídeos como intermediários (Figura 4) e esta reação em sequência pode ser um problema. Por ser uma reação de equilíbrio, é necessário utilizar o álcool cujo éster se pretende, em grande excesso relativamente à quantidade estequiométrica, ou então remover um dos produtos formados na reação à medida que ele se forma. As proporções estequiométricas são: 3 moléculas de álcool para cada molécula de trioleína, formando 3 moléculas de metil oleato e uma de glicerol (Figura 4).

Figura 4 – Transesterificação da trioleína com metanol. Adaptado de Van Gerpen et al. (2004).

Para a purificação do biodiesel emprega-se a lavagem com água quente (48 a 60°C), levemente acidificada para neutralizar o catalisador e evitar a precipitação dos ésteres. A água, ou o agente de purificação, é responsável pela remoção da maior parte das impurezas presentes no biocombustível, como sabões, excesso de álcool, restos de catalisador (cátions metálicos) e outros produtos hidrossolúveis que

por ventura estejam presentes (DE BONI, 2008). O glicerol é removido por diferença de densidade entre ele os ésteres de biodiesel, que é facilitada com a neutralização pela lavagem (VAN GERPEN et al., 2004). Para cada litro de biodiesel produzido, serão necessários, no mínimo, 3 litros de água. Essa água, da maneira que sai do processo de lavagem, apresenta-se inadequada para ser despejada em qualquer corpo hídrico, dadas as suas características físico-químicas impróprias como, por exemplo, pH (quando não neutralizado), sais, concentração elevada de óleos e graxas, álcool etc. (DE BONI et al., 2007).

Em situações ideais, são gerados aproximadamente 10% de glicerina bruta com relação à massa de matéria-prima processada (DE BONI, 2008). A torta produzida pode ser usada para alimentação animal, mesmo a de mamona, desde que devidamente preparada. A glicerina deve ser retirada para evitar a formação de depósitos nos motores. Os excedentes de glicerina derivada do biodiesel poderão levar a grandes reduções no preço do biodiesel, eliminando parte da produção de glicerina de outras fontes. Segundo o Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República (CADERNOS NAE, 2004), o aumento da produção de biodiesel, apenas para cobrir alguns pontos percentuais do diesel, cobriria grande parte da atual demanda de glicerina.

Segundo Ávila Filho et al., 2005, praticamente toda a glicerina usada atualmente é obtida como um co-produto da hidrólise direta dos triglicerídeos das gorduras animais e dos óleos naturais. Suas principais aplicações hoje estão na área de fármacos, cosméticos (xampus, sabonetes e cremes hidratantes), tabaco, produtos têxteis, alimentos, além da fabricação de tintas e resinas; porém seu uso, de acordo com Mota et al., 2009, está condicionado ao seu grau de pureza que deve ser maior ou igual a 95% e ao recebimento da especificação USP (United States Pharmacopeia).

O resíduo obtido a partir da reação de transesterificação geralmente apresenta as seguintes impurezas: água, catalisador (alcalino ou ácido), álcool (não reagido), impurezas provindas dos reagentes, ácidos graxos, ésteres, propanodióis, monoésteres, oligômeros de glicerina e polímeros que podem variar em função do óleo vegetal e que, portanto, impossibilitam seu uso farmacêutico e alimentício

(FAIRBANKS, 2009; BEATRIZ et al., 2011). O quilograma da glicerina bruta (12%) é cotado atualmente a R\$ 0,10, a bidestilada (96%) a R\$ 2,10, enquanto a glicerina farmacêutica ($\geq 99,5\%$) é vendida a valores acima de R\$ 500,00 (SIGMA ALDRICH, 2012).

Atualmente as técnicas para o tratamento do efluente, proveniente da reação de transesterificação não são claras, pois não propõem ou normatizam soluções para a sua disposição final. Elas consistem em:

- Queimar o produto líquido ou na forma de lenha artificial. Isto propicia a liberação de NO_x , além de acroleína (DE BONI, 2008). Outra possibilidade é a fermentação para a obtenção de biogás, permitindo que as usinas de biodiesel se tornem autossuficientes em energia. As dificuldades seriam o tamanho das instalações e o destino do lodo residual (FAIRBANKS, 2009).

- A destilação da glicerina bruta que, segundo Van Gerpen et al. (2004) possui pureza em geral inferior a 15%, permite a recuperação do excesso de álcool, deixando um resíduo chamado de resíduo glicérico, algo entre 80% do volume total de glicerina bruta que entrou para a destilação. Este processo consome uma grande quantidade de energia e apresenta um rendimento baixo, pois o volume de resíduo glicérico é bastante alto (HOLANDA et al., 2003).

- Adição de ácidos fortes (VAN GERPEN et al., 2004; GLYCERINE, 2010) como, por exemplo, ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico etc. para a neutralização do catalisador presente na glicerina bruta. Em contrapartida, favorece a reação de hidrólise dos sabões presentes, reação inversa à de saponificação, causando a separação dos ácidos graxos, glicerina (com pureza de até 80%) e sal formado a partir da mistura de catalisador e ácido.

- Uma parte da glicerina bruta pode ser hidrolisada e purificada, produzindo glicerina semi-refinada. A outra parte do volume de glicerina pode ser utilizado na purificação do biodiesel, como substituto da água, utilizando a propriedade da glicerina ser higroscópica e do catalisador se depositar sobre a glicerina e ser removido junto com esta (DE BONI, 2008).

De Boni et al. (2007) adotou o tratamento com os agentes flocculantes sulfato de alumínio e sulfato ferroso para o tratamento da água de lavagem, sendo a dosagem ótima/econômica para o primeiro de 1.450 mg L^{-1} , enquanto que para o segundo, foi de 1.900 mg L^{-1} . A solução apresentava inicialmente pH 11, óleos e graxas na faixa de 500 mg L^{-1} , cor igual a 3.000 mg L^{-1} , turbidez igual a 905 NTU, além de DQO igual a $16.564 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Após o tratamento, obteve-se um pH 6, óleos, graxas e cor não foram detectados, 0,64 NTU para turbidez e DQO igual a 5.000 mg L^{-1} . Porém, apesar da aparente eficiência, o processo é uma simples transferência de fase, sem que de fato os contaminantes fossem destruídos. Além disso, a DQO do efluente tratado ainda se apresentava elevada para o descarte em corpos d'água.

Com relação ao metanol residual, Cysneiros (2002) aplicou um tratamento anaeróbio termofílico. No modo batelada não houve tempo de latência e o substrato foi todo convertido para metano em apenas 2 dias. A atividade metanogênica calculada para o meio H_2/CO_2 foi de $1,23 \text{ g DQO-CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ SSV dia}^{-1}$. No modo contínuo foi alcançada uma redução de 99% de DQO. Segundo o autor, foram relatadas desvantagens como alto consumo de energia, instabilidade do processo e perda da biomassa no efluente.

Com relação à toxicidade, PEREIRA et al. (2007) avaliaram a toxicidade de óleo de mamona, gorduras residuais e uma blenda com partes iguais dos respectivos óleos, além do biodiesel produzido com cada um deles sobre a microalga *Tetraselmis chuii*. Os resultados indicaram o óleo residual como o mais tóxico ($\text{CI}_{50-96\text{h}} = 34\%$) e a blenda como o menos tóxico para a *T. chuii* ($\text{CI}_{50-96\text{h}} = 60\%$). Entre os biodieseis, o produzido da blenda foi o mais tóxico ($\text{CI}_{50-96\text{h}} = 45\%$) e o de óleo residual foi o menos tóxico ($\text{CI}_{50-96\text{h}} = 57\%$). A conclusão que os autores chegaram é a de que a toxicidade dos biodieseis analisados, sobre a microalga utilizada, não deve estar relacionada com o tipo de óleo componente, mas possivelmente com a quantidade e/ou qualidade do catalisador utilizada no processo de transesterificação. No entanto, não há indicação sobre qual catalisador foi usado.

De Brito (2009) expôs camundongos a emissões de diesel e biodiesel (B50 e B100), tendo concluído que o biodiesel é tão tóxico quanto o diesel, promovendo desequilíbrio no sistema nervoso autônomo, inflamação pulmonar e sistêmica. Por

outro lado, Finch et al. (2002) expuseram ratos à inalação de emissões da combustão do biodiesel de soja, nas concentrações de MP 0,04, 0,2, e 0,5 mg/ m³. Os autores concluíram que as alterações observadas eram respostas fisiológicas normais.

II.2 Processos Oxidativos Avançados POAs

Industrialmente, a incineração e o tratamento biológico podem ser mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos. No entanto, a incineração apresenta desvantagens como o alto custo e a dificuldade de operação, além da possível formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta (TEIXEIRA; JARDIM, 2002). Quanto ao tratamento biológico, o mesmo vem vivenciando um grande desenvolvimento nos últimos anos graças principalmente aos avanços da microbiologia. Ainda que apresente um avanço com relação a outros processos físico-químicos utilizados, como por exemplo, a adsorção usando carvão ativado, este processo requer um tempo de retenção longo para que o efluente seja degradado. Além de ser sensível às condições operacionais (pH, temperatura, DQO) também há a geração de biomassa (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA et al., 1998). Os processos que são baseados na transferência de fase como a precipitação, a filtração e a adsorção em carvão ativado reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, sem que de fato o contaminante seja destruído, tornando-se muitas vezes a disposição deste resíduo final um problema (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os Processos Oxidativos Avançados são caracterizados por reações cujo objetivo principal é remover elétrons de moléculas orgânicas, mesmo que persistentes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), convertendo-as em produtos com estados de oxidação mais altos, mais simples e relativamente inofensivos como, por exemplo, carbono em CO₂, hidrogênio em água, enxofre em sulfatos, nitrogênio (na forma de amônia) em nitratos e nitritos, dentre outros. O potencial de oxidação é proporcional à estabilidade dos produtos finais (quanto mais energia a reação liberar, mais termodinamicamente favorável esta será) (PARSONS et al., 2004; NOGUEIRA et al., 1998). Um sumário dos principais POAs é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Sumario dos principais POAs.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
UV	US	TiO ₂ /UV	Eletro-Fenton
VUV	O ₃	TiO ₂ /O ₂ /UV	
US/UV	H ₂ O ₂ /US	TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /O ₃		
H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ⁺²		
H ₂ O ₂ /O ₃ /UV			
H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /UV			
Feixe de Elétrons			

A fotólise UV ou VUV (ultravioleta de vácuo) usa radiação de alta energia que interage com o substrato orgânico gerando radicais orgânicos ou com a água gerando radicais HO[•] e H[•] (CARP et al., 2004; LEGRINI et al., 1993; ZIOLLI et al., 1998). O primeiro implica na transferência de um elétron de valência do carbono para um estado excitado (C*), o qual reage com o oxigênio da solução. A fotólise, comparado com outros processos, demonstra geralmente uma eficiência mais baixa. Sendo assim, a maioria dos estudos quantifica a contribuição da fotólise em processos onde ela atua de forma conjunta (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os processos O₃/UV, H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃, H₂O₂/O₃/UV (fotocatálise homogênea), H₂O₂/Fe⁺² (Fenton) e H₂O₂/Fe⁺²/UV (Foto-Fenton), empregam a cisão homolítica do H₂O₂ e/ou do O₃ para gerar radicais hidroxila. Na oxidação fotocatalítica usando-se TiO₂ (fotocatálise heterogênea), o semicondutor absorve luz UV e gera radicais hidroxila pela interação com a água, íons hidroxila, ozônio ou H₂O₂ (NOGUEIRA et al., 1998).

II. 2.1. Dióxido de Titânio TiO₂

O TiO₂ está disponível a um custo relativamente baixo e pode ser reutilizado. Sua taxa de reação é relativamente alta e uma grande área superficial específica de fotocatalisador pode ser usada. Por possuir uma energia relativamente alta de

band-gap, ele somente absorve na região do ultravioleta (< 380 nm), o que representa cerca de 6% do espectro da luz solar (MILLS et al., 2004; NOGUEIRA et al., 1998; ZIOLLI et al., 1998). As lâmpadas de arcos de mercúrio de média pressão com alto poder elétrico, que emitem na região espectral necessária para iniciar a reação de oxidação, são bem conhecidas e produzidas em vários tamanhos (LEGRINI et al., 1993). O TiO_2 por si só é química e biologicamente inerte, não susceptível a polimorfismos, estável com respeito a fotocorrosão e corrosão química. O TiO_2 está disponível em três formas: anatásio, rutilo e brookita, sendo que apenas o primeiro tem uma atividade fotocatalítica considerável (USEPA, 1998; MONTAGNER et al., 2005; CARP et al., 2004; HOFFMANN et al., 1995).

O desenvolvimento do processo fotocatalítico TiO_2 / UV tem sido testado com uma ampla variedade de compostos, incluindo aqueles que não são facilmente removidos por outros processos de tratamento (FERREIRA; DANIEL, 2004; GUNLAZUARDI; LINDU, 2005), além de material biológico, como bactérias, vírus e fungos (MORAIS, 2005; MONTAGNER et al., 2005; MILLS et al., 2004). A fotocatalise heterogênea também tem sido usada para recuperar materiais inorgânicos (como metais tóxicos) do ambiente (CARP et al., 2004; LEGRINI et al., 1993).

Os reatores fotoquímicos com o fotocatalisador disperso apresentam taxas de reação altas devido à alta área superficial específica, mas requerem uma (ultra) centrifugação ou técnicas de microfiltração para realizar a separação sólido-líquido após o tratamento. Por outro lado, reatores que utilizam o semicondutor fixado são geralmente menos foto-eficientes por causa da baixa área superficial específica, mas em contrapartida, não necessitam da operação unitária posterior de separação sólido-líquido. A Tabela 3 lista as principais diferenças entre as duas aplicações. A maioria dos reatores usados em pesquisas com fotocatalisadores opera tipicamente em batelada, mais do que em modo contínuo (MONTAGNER et al., 2005; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; CARP et al., 2004; MILLS et al., 2004).

Tabela 3 – Principais diferenças entre o uso de semicondutor disperso e fixado. Adaptado de MILLS et al. (2004).

Característica	Semicondutor disperso	Semicondutor fixado
Facilidade de preparação do semicondutor	Excelente. O catalisador é facilmente preparado por várias rotas químicas.	Pode ser dificultada, geralmente envolve CVD, sol-gel ou método de oxidação térmica.
Facilidade de reposição do semicondutor	Excelente. Simplesmente adiciona-se mais partículas no meio.	Difícil pelo fato do catalisador estar preso às paredes do reator.
Facilidade geral do processo	Não muito boa, há a necessidade do uso regular de filtros após o processo. O sistema precisa ser aerado constantemente.	Excelente. A filtração não é necessária. O sistema precisa ser aerado constantemente.
Eficiência por m ²	Alta devido à alta área de superfície para reação do catalisador com relação à solução, além de não haver transferências de massa.	Baixa, devido ao sistema ser inferior com relação à área de catalisador.
Custo	Despesas iniciais são baixas, mas os custos de manutenção podem ser altos.	Despesas iniciais são altas, mas a manutenção tende a ser baixa, se a água a ser tratada não contiver muitos poluentes desativantes do catalisador.

II. 2.2. Processo de Ativação do TiO_2

Para uma explicação do processo de degradação oxidativa de compostos orgânicos em meio aquoso através do uso de semicondutores catalíticos, o modelo de band-gap mostrou-se ser o mais útil (LEGRINI et al., 1993; HOFFMANN et al., 1995; LINSEBIGLER et al., 1995; MILLS et al., 2004).

A estrutura eletrônica de um sólido qualquer compreende duas regiões energéticas: uma de energia mais baixa chamada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimentação livre e outra de energia mais alta chamada banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal produzindo atividade semelhante ao de um metal (TEIXEIRA; JARDIM, 2004;

NOGUEIRA et al., 1998). Ao contrário dos metais (condutores) que possuem um contínuo de estados eletrônicos (ZIOILLI et al., 1998), os semi-condutores possuem uma região energeticamente vazia entre a banda de valência e a banda de condução, porém não grande o suficiente (como no caso dos isolantes) que os elétrons não possam superá-la (Figura 5) (TEIXEIRA; JARDIM, 2002). Essa região consiste de um nível de energia onde os elétrons não podem residir e, portanto não há níveis energéticos disponíveis para promover a recombinação entre o elétron e a lacuna positiva, produzidos pela fotoativação do sólido (USEPA, 1998). Essa diferença de energia é chamada de energia de band-gap (E_{bg}) (LEGRINI et al., 1993; HOFFMANN et al., 1995; LINSEBIGLER et al., 1995; MILLS et al., 2004). A energia de band-gap é a energia necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência para a banda de condução (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Figura 5 – Níveis energéticos dos diferentes tipos de materiais.

Fonte: TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos**. Campinas: UNICAMP/IQ, 2004. v. 3. (Caderno Temático).

Quando excitado por um fóton, de energia superior à energia de “band-gap” (NOGUEIRA et al., 1998), um elétron do semicondutor passa da banda de valência para a banda de condução formando um par elétron (e^-) /lacuna (h^+) que pode se recombinar liberando calor ou terem seus caminhos separados até a superfície do material (Figura 6) (MILLS et al., 2004; ZIOILLI et al., 1998). Uma vez na superfície da partícula há a oxidação dos grupos hidroxila da superfície ($Ti^{IV}OH$) pelas lacunas h^+ para radicais hidroxila ($Ti^{IV}OH^+$) seguida pela subsequente transferência de ele-

trônica e/ou de energia que oxida o substrato adsorvido (doador de elétrons, D) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Os elétrons foto-gerados também podem ser capturados na superfície da partícula formando espécies Ti^{III} , como o $Ti^{III}OH$, que pode reagir com qualquer outro aceptor de elétrons, A (CARP et al., 2004) (Figura 6). Se o semicondutor permanece intacto e a transferência de carga para as espécies absorvidas é contínua e exotérmica o processo é definido como fotocatalise heterogênea (USEPA, 1998; HOFFMANN et al., 1995; LINSEBIGLER et al., 1995).

Figura 6 – Ilustração esquemática do processo que ocorre quando uma partícula de semicondutor sobre foto-excitação em solução aquosa contendo o poluente oxidável: (a) geração do par elétron-lacuna; (b) reação com um doador de elétrons; (c) reação com um aceptor de elétrons; (d) e (e) recombinação na superfície ou no seio da partícula.

Fonte: CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

Por conta da recombinação, a eficiência do processo é tipicamente baixa (< 1%), principalmente em semicondutores de material amorfo, onde a recombinação ocorre devido a defeitos estruturais. Assim, na maioria dos trabalhos envolvendo fotocatalise, o semicondutor é usado na forma de partículas microcristalinas ou nanocristalinas, como um fino filme ou disperso no meio, pois, quanto menor o seu diâmetro, menor será a distância a ser percorrida até a superfície e menor será a chance de haver recombinações de cargas (LEGRINI et al., 1993).

II. 2.3. Parâmetros Operacionais da Fotocatálise

Dentre os parâmetros que devem ser observados, podem-se listar:

1. Potência e Espectro da lâmpada; Intensidade luminosa; Projeto do reator.

Geralmente, o que se faz é fixar a potência e comprimento de onda da lâmpada de forma a garantir a saturação de formação de pares e^-/h^+ . Com relação à intensidade luminosa há dois regimes de reação fotocatalítica que respeitam o fluxo de fótons UV. Eles compreendem um regime de primeira ordem para fluxos até cerca de 25 mW cm^{-2} em experimentos em laboratório e um regime de meia ordem para intensidade superiores. No primeiro os pares e^-/h^+ são consumidos mais rapidamente pelas reações químicas, ao passo que num regime de meia ordem, a recombinação é determinante (CARP et al., 2004).

Com relação ao reator, pode-se afirmar que um dos maiores problemas da fotocatálise é a má distribuição de luz UV, devido à absorção, reflexão e espalhamento pelo suporte bem como o revestimento do reator. Logo, para que as paredes do reator transmitam a radiação escolhida é necessário o uso de materiais transparentes como o vidro borossilicato ou o quartzo. Na construção do reator, isso pode causar limitações no tamanho e problemas com selagem e rupturas (MILLS et al., 2004).

2. Oxigênio

O oxigênio molecular dissolvido é fortemente eletrofílico e um aumento na sua concentração provavelmente reduz a recombinação e^-/h^+ (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). De acordo com os possíveis caminhos de reação, o oxigênio não irá reagir diretamente com o substrato se a reação fotocatalítica ocorrer na superfície do catalisador. Ao invés disso, as reações ocorrerão separadamente, como em células eletroquímicas. Nagomi (1992) e Kobayashi et al. (1983) propõem processos redutores, onde os elétrons acumulados na superfície do TiO_2 serão eliminados e a H_2O será rapidamente formada via intermediários H_2O_2 . Segundo Carp et al. (2004), na ausência de oxigênio pode haver a formação de hidrocarbonetos como tolueno e benzeno. Logo, um fornecimento contínuo de oxigênio é geralmente necessário.

3. Concentração inicial do poluente

Como a maioria das reações segue a cinética de Langmuir-Hinshelwood, isto significa uma alta concentração inicial de poluente todos os sítios catalíticos estarão ocupados. Em baixas concentrações a taxa de degradação aumenta linearmente com a concentração, no entanto, a altas concentrações a taxa de degradação aumentará lentamente com a concentração e, para uma dada intensidade luminosa, até mesmo uma taxa de degradação constante pode ser observada em função da concentração (CARP et al., 2004). A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele adsorve na superfície do TiO_2 . Em particular, se o poluente é um grande absorvedor de UV, quando sua concentração for aumentada ele vai agir como um filtro, impedindo que a luz atinja a superfície do catalisador. Uma alta concentração inicial renderá uma alta concentração de intermediários adsorvidos, que irão afetar a taxa global (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Deve ser lembrado que a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece que no controle das condições de lançamento, é vedada, para fins de diluição, a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade, tais como as águas de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação.

4. Dosagem de catalisador

O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores, como: o catalisador propriamente dito, sua concentração, se está disperso ou fixado, dopagem, etc. Além disso, algumas características consideradas vantajosas em catalisadores são: alta área superficial específica, distribuição uniforme do tamanho da partícula e forma esférica da partícula. Geralmente a decomposição aumenta com o teor de catalisador devido ao aumento da área superficial específica disponível para a adsorção e a degradação. Há um valor ótimo: acima dessa concentração a opacidade aumenta (devido ao aumento do espalhamento de luz pelas partículas) causando uma redução da penetração da luz na solução e diminuição da degradação. A dosagem ótima de catalisador ou a penetração ótica efetiva, sob dadas condições, é muito importante no projeto do reator para um efetivo uso do reator e do catalisador. Se a camada da solução excede a profundidade de penetração dos fótons para uma dada intensidade luminosa e concentração de cata-

lisador, o fotorreator será subutilizado. Como os radicais $\text{HO}^\cdot$ são produzidos na superfície do catalisador, espera-se que um aumento da área superficial específica ocasione maior produção de radicais, resultando em taxas de degradação maiores. Isso realmente acontece, entretanto só até um valor limite, sugestionando que há uma área superficial específica ótima, que resulta numa remoção de orgânicos máxima (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Para sistemas de TiO_2 imobilizado, há uma espessura ótima do filme de catalisador. A área interfacial é proporcional à espessura do catalisador, pelo filme ser poroso. Desse modo, a espessura do filme favorece a oxidação catalítica. Por outro lado, aumenta a resistência interna à transferência de massa para as espécies orgânicas e a geração dos pares e^-/h^+ com o aumento da espessura e/ou porosidade, além do aumento da possibilidade de recombinação dos pares e^-/h^+ (CARP et al., 2004).

5. Temperatura

A taxa de oxidação fotocatalítica não é muito afetada por pequenas mudanças de temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Esta fraca dependência é refletida pela baixa energia de ativação comparada com as reações térmicas. Essa energia de ativação (0,026 eV à temperatura ambiente) é próxima à de formação do radical hidroxila, sugerindo que a fotodegradação destes orgânicos é governada pelas reações do radical hidroxila. O efeito da temperatura na taxa de oxidação pode ser dominante na taxa de transferência de elétrons para o oxigênio. Alternativamente, uma maior dessorção de substratos e intermediários a altas temperaturas é provavelmente um fator adicional, conduzindo a uma maior área superficial específica efetiva para a reação. Em baixas temperaturas, a dessorção se torna a etapa limitante do processo (CARP et al., 2004).

6. pH

As partículas dos óxidos metálicos suspensas em água são reconhecidamente anfotéricas. O principal grupo de superficial é o titanol TiOH. Esses estão sujeitos aos seguintes equilíbrios ácido/base (LEGRINI et al., 1993; HOFFMANN et al., 1995):

O pH de carga zero, pH_{zc} é dado pela metade da soma dos pKs (no caso de substâncias anfotéricas):

$$\text{pH}_{\text{zc}} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}}) \quad (3)$$

No caso do dióxido de titânio as constantes são $\text{pK}_{\text{a1}} = 4,5$; $\text{pK}_{\text{a2}} = 8,0$ e $\text{pH}_{\text{zc}} = 6,25$. Em termos simples, isso significa que com doadores/aceptores catiônicos de elétrons, estes serão favorecidos em condições de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zc}}$, enquanto que para doadores/aceptores de elétrons aniônicos, estes serão favorecidos em condições de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zc}}$ (HOFFMANN et al., 1995).

7. Interferentes.

Alguns ânions inorgânicos como cloretos, sulfatos e fosfatos podem inibir o processo, competindo pela adsorção do contaminante. Íons como HCO_3^- e CO_3^{2-} diminuem a eficiência do processo, pois agem como sequestrantes dos radicais hidroxila (LEGRINI et al., 1993).

III Objetivo

Estudar, em escala laboratorial, a aplicação do processo TiO_2/UV na mineralização dos compostos presentes nas águas de lavagem provenientes da produção de biodiesel.

III. 1. Objetivos Específicos

- i. Estudar o efeito dos parâmetros reacionais (através de planejamento experimental) sobre o desempenho do tratamento. Os parâmetros estudados foram: pH, temperatura e teor inicial de TiO_2 .
- ii. Avaliar a remoção de DQO, DBO, COD, ecotoxicidade, o aumento da biodegradabilidade do efluente pela relação DBO/DQO e o número médio de oxidação de carbono antes e após o tratamento, além do espectro de absorção do efluente após o tratamento proposto.
- iii. Propor um modelo mecanístico que justifique, aproximadamente, a mineralização observada.

IV Materiais e Métodos

IV.1 Planejamento Experimental

Em um experimento multivariado, a maior dificuldade está em avaliar corretamente o efeito isolado de cada variável e das prováveis interações entre elas.

Portanto, a técnica estatística de planejamento de experimentos é uma ferramenta necessária para solucionar este problema, a qual tem como finalidade retirar o maior número possível de informações sobre o sistema, realizando um número mínimo de experimentos (BARROS NETO et al., 2007).

IV.1.1 Planejamento Fatorial (2^3)

Para executar um planejamento fatorial, deve-se estipular, primeiramente, quais variáveis ou fatores serão avaliados e em quais níveis, ou seja, quais os valores para cada variável.

Para uma avaliação preliminar do comportamento do sistema, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, gerado pelo software Statistica[®] 7.0 conforme apresentado em Barros Neto et al. (2007). Isto exigiu a realização de 9 ensaios distintos. Os fatores, cujas influências no rendimento da reação foram determinados, foram: pH (3,3; 6,3; 9,3), temperatura (20, 30, 40°C) e teor de fotocatalisador TiO₂ (0,1; 0,5; 0,9 g L⁻¹). Os níveis de cada fator foram escolhidos com base na literatura existente (EGERTON; CHRISTENSEN, 2004; TEIXEIRA; JARDIM, 2002; PICHAT et al., 1995; PASCOAL et al., 2007; FERREIRA; DANIEL, 2004; GUNLAZUARDI; LINDU, 2005).

Na Tabela 4 está representada a matriz do planejamento, que lista as combinações das três variáveis.

Tabela 4 – Planejamento Fatorial 2^3 com triplicata no ponto central

Ensaio	Fatores								
	pH			Temperatura (°C)			Teor de TiO_2 (g L ⁻¹)		
	3,3	6,3	9,3	20	30	40	0,1	0,5	0,9
	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1
1		-1			-1			-1	
2		+1			-1			-1	
3		-1			+1			-1	
4		+1			+1			-1	
5		-1			-1			+1	
6		+1			-1			+1	
7		-1			+1			+1	
8		+1			+1			+1	
9		0			0			0	
10		0			0			0	
11		0			0			0	

As variáveis independentes foram codificadas conforme a Equação 4, na qual: x_i corresponde ao valor codificado da variável (+1; 0; -1); X_i ao nível máximo ou mínimo da variável original; X_{i0} ao valor médio entre os níveis estudados; e $A/2$ à metade da amplitude da variação, que corresponde à diferença entre o nível superior e inferior.

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{A/2} \quad (4)$$

Esse procedimento tem como finalidade padronizar todos os valores dos níveis de cada variável, possibilitando assim que todas tenham o mesmo “peso” no tratamento estatístico dos dados.

A intensidade luminosa foi fixada de modo que saturasse a formação de pares elétron/lacuna no catalisador e ar foi injetado continuamente para garantir um constante suprimento de oxigênio. Os erros sistemáticos foram minimizados por meio da realização aleatória dos experimentos.

A variável-resposta utilizada para verificar a eficiência do processo durante o planejamento fatorial foi à redução de Demanda Química de Oxigênio.

Na segunda etapa do estudo, fixaram-se os valores das variáveis que demonstraram os melhores rendimentos de remoção de DQO e variou-se o tempo de reação de 30 a 240 minutos.

IV.2 Unidade Reacional

Os experimentos foram realizados em um reator de Pyrex[®] cilíndrico, termostatizado, com volume útil de 250 mL. Irradiou-se o meio reacional (50 mL) com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão Philips HPL-N de 250 W, na qual o bulbo externo se encontra removido. A lâmpada foi posicionada a 12 cm acima da superfície da lâmina de líquido (Figura 7).

O catalisador utilizado em todos os experimentos foi o dióxido de titânio TiO_2 , Degussa P25 sendo removido após a reação por filtração a vácuo com membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm .

Figura 7 – Unidade reacional utilizada no estudo.

IV.3 Análises

O monitoramento da evolução de CO_2 em águas residuais fornece somente uma estimativa global do resultado do tratamento sem fornecer informações sobre a diminuição real do contaminante. Em muitos casos, os testes de redução do espectro ultravioleta, demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total, número de oxidação médio de carbono e ecotoxicidade da solução podem ser usadas para monitorar a reação de mineralização (TEIXEIRA; JARDIM, 2002; CARP et. al., 2004).

IV.3.1 Redução do Espectro Ultravioleta

A redução do espectro de absorção ultravioleta do efluente foi acompanhada por espectrofotometria na região do ultravioleta. As amostras foram varridas de 200 a 350 nanômetros utilizando-se um espectrofotômetro CaryWin UV ScanApplication da VARIAN.

IV.3.2 DBO/DQO

A variação da biodegradabilidade das amostras foi determinada através da realização da DQO e da $\text{DBO}_{5,20}$, a partir das quais foi calculada a razão DBO/DQO e usado como parâmetro de acompanhamento.

IV.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido

Acompanhou-se a mineralização da matéria orgânica por meio de análises de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) realizadas em um analisador de carbono TOC-Vcph da marca Shimadzu.

IV.3.4 Número de oxidação Médio de Carbono (MOC)

Com os resultados obtidos das análises de DQO e COD é possível estimar o número médio de oxidação do carbono, conhecido pela sigla MOC (Mean Oxidation Number of Carbon), que varia de -4 (equivalente ao CH_4) a $+4$ (equivalente ao CO_2).

De acordo com Vogel et al. (2000), o MOC é calculado a partir da Equação 5.

$$MOC = 4 - 1,5 \frac{DQO}{TOC} \quad (5)$$

IV.3.5 Ecotoxicidade

A fim de se verificar a ecotoxicidade do efluente bruto e dos submetidos ao tratamento fotocatalítico e fotolítico, realizaram-se testes utilizando-se como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*).

As sementes foram previamente lavadas com uma solução de hipoclorito de sódio 0,1% por 20 minutos, seguida de três lavagens com água mineral de 10 minutos cada. As amostras foram utilizadas como soluções-teste e a água mineral como controle.

Efetuaram-se cinco diluições, tanto do efluente bruto, quanto do tratado (10, 30, 50, 70 e 100%), sendo cada uma realizada em quintuplicata. Em uma placa de Petri, depositaram-se sobre um papel de filtro com 2,0 mL da solução-teste, 10 sementes do organismo-teste utilizado. As amostras foram mantidas por cinco dias em uma incubadora a $24 \pm 1^\circ\text{C}$. O mesmo procedimento foi efetuado para o controle.

Ao término do período de incubação, mediu-se o hipocótilo (é a parte do eixo ou caule do embrião ou plântula situada entre o ponto de inserção dos cotilédones e aquele em que tem início a radícula) das sementes que germinaram, calculando-se o Índice de Germinação (%), que foi então utilizado como variável-resposta, conforme a Equação 6, na qual G_a é o número de sementes que germinaram; L_a é o com-

primento, em mm, dos hipocótilos das amostras; G_c é o número de sementes que germinaram no controle; e L_c é o comprimento, em mm, dos hipocótilos do controle (ORTEGA et al., 1996; ROSSI; BELTRAMI, 1998).

$$IG(\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (6)$$

A ecotoxicidade foi avaliada em termos da EC_{50} em 120 horas, utilizando-se para isso o método de Spearman-Kärber ajustado (HAMILTON et al., 1977).

IV.3.6 Determinação das constantes cinéticas

Com base nos resultados obtidos, propôs-se um modelo cinético com três etapas e as correspondentes constantes de velocidade. As constantes cinéticas aparentes da degradação foram estimadas através do ajuste de modelos de ordem zero e um aos dados experimentais.

V Resultados e Discussão

V.1 Características do Efluente Estudado

A amostra da água de lavagem utilizada neste experimento foi produzida no Núcleo de Biodiesel da Universidade Federal do Maranhão, UFMA. O biodiesel foi produzido por transesterificação alcalina com KOH e metanol. A lavagem do biodiesel produzido foi realizada em duas etapas, sendo que a primeira consistiu em uma lavagem com HCl 0,1% m/m e a segunda somente com água. A primeira e a segunda “águas” foram então misturadas, na proporção aproximada de 2:1 respectivamente, e então denominadas apenas “água de lavagem”. O pH resultante foi de 3,5. A DQO e a DBO foram de, respectivamente, 7.600 e 6.415 mg O₂ L⁻¹. A água de lavagem não apresentou cor aparente nem ecotoxicidade a sementes de *Lactuca sativa*. A amostra foi armazenada sob refrigeração.

V.2 Planejamento Fatorial 2³

A condução do planejamento fatorial 2³, bem como seu resultado encontra-se reproduzido na Tabela 5. As respostas da avaliação preliminar pelo planejamento fatorial 2³ foram quantificadas por remoção DQO em 60 min.

Em seguida, as eficiências (em % de remoção de DQO) foram graficamente analisadas (Figura 8).

Nessas condições poder-se-ia afirmar que no pH 9,3, a 40°C e 0,9 g TiO₂ L⁻¹ obteve-se o melhor rendimento (58,0%). Pode-se notar uma tendência geral de aumento da remoção de DQO quando se aumenta a temperatura. Esse fato foi corroborado pelo gráfico de Pareto obtido (Figura 9), que indicou um efeito estatisticamente muito significativo da temperatura.

Segundo BILA et al. (2008), não é esperado que a temperatura exerça grande influência sobre o processo fotocatalítico visto que o TiO₂ possui baixa energia de

ativação, em torno de 0,026 eV à temperatura ambiente. O que de fato constatou-se foi que havia, nas temperaturas de 30 e 40°C, perda de compostos voláteis.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios do planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	Fatores			% Remoção DQO	
	pH	Temperatura (°C)	TiO ₂ (g L ⁻¹)	Fotocatálise	Fotólise
1	3,3	20	0,1	46,1	19,0
2	9,3	20	0,1	24,4	19,0
3	3,3	40	0,1	49,2	19,6
4	9,3	40	0,1	45,2	19,6
5	3,3	20	0,9	28,6	45,9
6	9,3	20	0,9	18,9	45,9
7	3,3	40	0,9	49,9	42,9
8	9,3	40	0,9	58,0	42,9
9	6,3	30	0,5	37,6	32,9
10	6,3	30	0,5	38,0	32,9
11	6,3	30	0,5	35,7	32,9

Figura 8 – Distribuição das eficiências de remoção de DQO do efluente de acordo com a variação dos níveis dos fatores.

Figura 9 – Gráfico de Pareto mostrando a influência dos fatores sobre o processo.

Já em pH 3,3, a 20°C e 0,1 g $\text{TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ houve a maior redução de DQO (46,1%) nesta temperatura (Figura 8), a qual não ocasiona perdas significativas por volatilização, que ocorria nas temperaturas de 30 e 40°C. Como uma explicação para esse fato, Chen et al. (1999) sugerem que a oxidação fotocatalítica do metanol ocorre principalmente via reações de superfície do que via reações de radicais livres na fase líquida, sendo a adsorção do álcool na superfície da partícula de TiO_2 facilitada em condições de baixo pH e baixa temperatura. De fato, se observar-se a Figura 8, um aumento de pH ocasionou, com somente uma exceção (de 58,0 para 49,9%), uma diminuição na eficiência na remoção de DQO. Considerando somente a temperatura de 20°C, um aumento no teor de TiO_2 , com o intuito de aumentar os sítios ativos para adsorção, ocasionou uma diminuição na degradação, provavelmente pelo aumento da opacidade da solução.

Portanto nessa etapa concluiu-se que o pH 3,3, a temperatura 20°C e 0,1 g $\text{TiO}_2 \text{ L}^{-1}$ é a melhor condição para a remoção de DQO. Fixando-se esses valores, a segunda etapa do estudo foi o aumento do tempo de reação até 240 minutos.

Durante os ensaios cinéticos, não se coletaram alíquotas do reator por se tratar de uma suspensão de TiO_2 em água, e não uma solução. Assim, não há garantias de homogeneidade da alíquota e, além disso, a lâmina d'água iria diminuir, aumentando a penetração de fótons e, por conseguinte, a taxa da reação. Portanto, para cada tempo analisado, uma nova solução contendo o efluente e o TiO_2 era colocada na unidade reacional. Os ensaios foram feitos em triplicata.

V.3 Redução do Espectro Ultravioleta

Houve significativa redução da absorbância (pico em 222 nm) logo nos primeiros 30 minutos de reação, tanto para a fotocatalise quanto para a fotólise (Figuras 10 e 11). Isso demonstra que o processo é eficiente na degradação dos compostos aromáticos provavelmente presentes no efluente, já que esse $\lambda_{\text{máx}}$ normalmente está associado a esse tipo de compostos.

Figura 10 – Redução do pico de absorbância (222 nm) de acordo com a variação do tempo de fotocatalise.

Figura 11 – Redução do pico de absorvância (222 nm) de acordo com a variação do tempo de fotólise.

Os resultados também podem ser expressos de acordo com a Tabela 6 e a Figura 12, na qual se percebe uma diferença pequena na degradação do efluente por fotocatalise e por fotólise após os 90 min de irradiação, embora os processos sejam claramente diferentes. Aparentemente, a fotólise seria uma melhor escolha do que a fotocatalise, pois propiciar degradações um pouco maiores sem a necessidade do fotocatalisador.

Tabela 6 – Redução da absorvância em 222 nm em função do tempo de fotocatalise e de fotólise.

Tempo (min)	Absorbância	
	Fotocatálise	Fotólise
0	2,45	2,45
30	1,09	1,03
60	0,90	0,86
90	0,72	0,65
120	0,70	0,42
150	0,58	0,28
180	0,60	0,24
210	0,54	0,23
240	0,50	0,24

Figura 12 – Redução da absorbância em 222 nm em função do tempo de fotocatalise e de fotólise.

V.4 Biodegradabilidade (DBO/DQO)

Obteve-se a redução de DQO conforme o tempo de reação, conforme a Tabela 7. Optou-se por não realizar a contribuição da fotólise sobre a redução de DQO, pois apesar da significativa redução de absorbância, o efluente tratado por fotólise apresentou aumento na ecotoxicidade, como será apresentado no item V.7. Portanto, optou-se por abandonar a avaliação da fotólise pela sua inviabilidade.

Tabela 7 – Redução da DQO conforme o tempo de fotocatalise.

Tempo (min)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)
0	7.605
30	6.055
60	3.855
90	3.355
120	2.905
150	2.405
180	1.930
210	1.630
240	1.530

Se visualizarmos esses valores graficamente (Figura 13) pode-se notar uma discrepância em 60 minutos onde pode-se observar uma redução de DQO maior do que a que seria esperada. Como a fotocatálise é realizada em sistema aberto, uma provável explicação seria a liberação acentuada de COV's no tempo de 60 minutos.

Figura 13 – Redução da DQO conforme a variação do tempo de reação de fotocatálise.

Em um ensaio preliminar no qual somente foi realizada a aeração do efluente por 60 min, no mesmo pH e concentração de TiO₂ utilizados na obtenção dos dados da Figura 13, houve uma redução de aproximadamente 19% de DQO. Essa redução foi atribuída à liberação de COVs. Em um segundo ensaio preliminar, agora com a presença do fotocatalisador, por 60 min, houve uma redução de DQO de aproximadamente 9,5%.

A diferença é provavelmente devida à adsorção de parte dos COVs nas partículas de TiO₂, diminuindo o montante que seria normalmente liberado, embora não o suficiente para que não houvesse ainda uma significativa redução de DQO.

Imaginando-se que o mesmo aconteceu na obtenção dos dados da Figura 13, calculou-se o equivalente a 9,5% de 7.605 mg O₂ L⁻¹ (DQO inicial), que é aproximadamente 722 mg O₂ L⁻¹. Se uma quantidade de COVs equivalente a 722 mg O₂ L⁻¹ foi volatilizada ao invés de ser degradada, o valor correto da DQO em 60 min seria

722 + 3.855, ou seja, 4.577 mg O₂ L⁻¹. Fazendo-se essa correção, obtém-se a Figura 14.

Figura 14 – Redução da DQO conforme a variação do tempo de reação de fotocatalise com o valor esperado em 60 minutos.

A análise de Demanda Biológica de Oxigênio revelou significativa redução após 240 min de tratamento por fotocatalise e fotólise, como pode ser observado na tabela 8.

Tabela 8 – Redução da DBO em 240 min de fotocatalise.

Tratamento	DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	% de Redução
Efluente Bruto	6.415	0
Fotocatalise	1.425	77,8

A relação DBO/DQO mostrou que o efluente já é bastante biodegradável e que se obteve uma melhora marginal na biodegradabilidade após a fotocatalise. O valor da relação para o efluente bruto foi de 0,84 e passou para 0,93 após 240 minutos de fotocatalise.

V.5 Carbono Orgânico Dissolvido

Observando a Tabela 9 e a Figura 15, propõem-se que o tratamento fotocatalítico aja em três etapas: nos primeiros 60 min (primeira etapa), transformando mais ou menos rapidamente moléculas iniciais em outras mais simples e recalcitrantes, o que diminui consideravelmente a taxa da reação nos 60 min seguintes (segunda etapa), ambas as etapas com um comportamento linear em função do tempo; e nos últimos 90 min (terceira etapa), a taxa volta a crescer, agora com um comportamento exponencial.

Outro ponto importante de ser mencionado é a determinação do erro experimental, já que a fotocatalise foi realizada em triplicata. As respectivas barras de erro podem se observadas na Figura 15. Percebe-se que elas são desprezíveis frente à magnitude dos valores de COD.

Tabela 9 – Redução do COD, em mg C L^{-1} , em função do tempo de fotocatalise.

Tempo de Reação (min)	Fotocatálise
0	1.939
30	1.636
60	1.355
90	1.149
120	1.121
150	1.074
180	936
210	811
240	755

Figura 15 – Redução do COD em função do tempo de fotocatalise.

V.6 Número de oxidação Médio de Carbono (MOC)

Com os valores de DQO, COD e a Equação 5, construiu-se o gráfico referente ao número de oxidação médio do carbono em função do tempo de tratamento fotocatalítico, mostrado na Figura 16. Pode-se observar que houve significativa mudança ao longo do tratamento, variando o MOC de, aproximadamente, -2 a +1, corroborando o caráter oxidativo da fotocatalise.

Figura 16 – Gráfico de MOC ao longo de 240 minutos de tratamento fotocatalítico.

V.7. Ecotoxicidade

A água de lavagem bruta não apresentou toxicidade em relação à *Lactuca sativa*; tão pouco após 240 min de tratamento por fotocatálise. No entanto, a fotólise, durante os mesmos 240 min, tornou o efluente tóxico, com uma CE_{50} em 120 h de $37,0^{+8,0}_{-6,5}$ %, indicando que pode ter havido a formação de compostos de degradação tóxicos quando somente a luz ultravioleta foi utilizada. Isso mostra que apesar da eficiência da fotólise em degradar os compostos que absorvem na região do ultravioleta, a geração de toxicidade não a torna conveniente frente à fotocatálise.

V.8. Determinação das constantes cinéticas

Com base no exposto no item V.5, propõem-se o esquema cinético das Equações 7 e 8. Nele, a família inicial A se transforma (k_1) na família de intermediários I_1 (difíceis de serem fotocatalisados e/ou fotolisados). Em paralelo, a família inicial B se transforma (k_2) na família de intermediários I_2 (mais fáceis de serem fotocatalisados e/ou fotolisados) que, por fim, se transforma (k_3) na família C.

Como o perfil de variação do COD em função do tempo de irradiação é linear nos dois primeiros trechos da Figura 15 e exponencial no terceiro, postula-se que k_1 e k_2 são constantes de ordem zero, enquanto k_3 é de primeira ordem.

Neste processo, pode-se identificar dois mecanismos principais para a redução da DQO e do COD: a fotocatálise e a volatilização de COVs. Logo, a cinética do processo apresenta constantes aparentes, e não, reais.

Ajustando-se os tempos de 0 a 120 min a duas retas e os demais a uma exponencial, obtêm-se os valores das constantes cinéticas listadas na Tabela 10. A Figura 17 mostra os modelos ajustados aos pontos experimentais.

Tabela 10 – Constantes cinéticas estimadas para a redução de COD (mg C L⁻¹).

Constante	Valor Estimado	Unidades	R ²
k_1	$9,8 \times 10^0$	mg C L ⁻¹ min ⁻¹	0,999
k_2	$9,2 \times 10^{-1}$	mg C L ⁻¹ min ⁻¹	1
k_3	$4,0 \times 10^{-3}$	min ⁻¹	0,981

Figura 17 – Modelos ajustados à redução de COD (mg C L⁻¹).

Verifica-se que a segunda parte da degradação é aproximadamente dez vezes mais lenta que a primeira, refletindo talvez a recalcitrância da família B em relação à A. Embora não se possa comparar diretamente k_3 com k_1 e k_2 por serem de ordens diferentes, pode-se observar que a velocidade inicial do terceiro trecho é comparável com a do primeiro.

VI Conclusões

A partir dos dados obtidos, pode-se concluir que o ponto ótimo obtido no planejamento de experimentos corresponde aos valores de pH 3,3, temperatura de 20°C e 0,1 g TiO₂ L⁻¹. Essa condição de tratamento é viável, pois o pH é próximo ao do efluente bruto, a temperatura é próxima à ambiente e a quantidade adicionada de fotocatalisador é baixa. Sendo assim, os custos de tratamento seriam sobremaneira reduzidos.

Tanto a fotocatalise quanto a fotólise são eficazes na degradação de compostos presentes no efluente. No entanto, a fotólise tornou o efluente tóxico, o que não aconteceu com a fotocatalise. Portanto, a fotólise não é um processo de tratamento recomendável.

Em 240 min, obteve-se aproximadamente 80, 80, 78 e 61% de remoção de Abs222 nm, DQO, DBO e COD, respectivamente. A diferença significativa entre a remoção de DQO e COD demonstra a presença inicial ou a formação de compostos de difícil mineralização. Já a semelhança entre a DQO e a DBO (e a consequente alta razão DBO/DQO) indica que a matéria orgânica remanescente após o tratamento é iminentemente biodegradável.

Como a fotocatalise também não torna o efluente tratado tóxico, neutralizando-se o pH (o que teria de ser feito de qualquer forma para o descarte do efluente) e removendo-se as partículas do fotocatalisador, deixaria o efluente em condições de ser enviado a um tratamento biológico para a remoção da matéria orgânica residual.

O número médio de oxidação de carbono se mostrou uma ferramenta útil para se acompanhar o grau de tratamento do efluente, já que está se usando um processo oxidativo.

VII Sugestões para Trabalhos Futuros

Para que se possa complementar este trabalho, seria recomendável:

- Aplicação de outros Processos Oxidativos Avançados de forma a se determinar qual seria o mais indicado para as águas ácidas de lavagem de biodiesel;
- Estudo da realização da fotocatalise em sistema fechado, para não se ter a emissão de COV (já que em uma aplicação real, tais emissões não seriam permitidas pela legislação ambiental vigente);
- Identificação dos compostos iniciais, intermediários e produtos finais, o que permitiria a proposição de um mecanismo mais próximo do real; e
- Emprego de reatores solares, que usariam então o Sol como forma alternativa de energia à radiação UV, diminuindo muito os custos do tratamento, já que o custo de energia elétrica é o principal da fotocatalise.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Gás natural e biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 20 abr. 2010.

ÁVILA FILHO, S.; MACHADO, A. S.; SANTOS, E. P. **Purificação da glicerina bruta vegetal**. Lauro de Freitas: SENAI, 2005. 23 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. São Paulo: Unicamp, 2007. 480p.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BILA, D. M.; AZEVEDO, E. B.; DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. In: DEZOTTI, M (Org.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. p. 243-308.

BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>>. Acesso em: 23 mar. 2010.

BRASIL. Ministério da Justiça. Ministério de Minas e Energia. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 14 de janeiro de 2005. p. 8.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2005. p. 58-63.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 661-668, 1999.

CYSNEIROS, D. O. **Tratamento termofílico do metanol em reatores anaeróbios**. 2002. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

DE BONI, L. A. B. **Tratamento da glicerina bruta e subprodutos obtidos da reação de transesterificação de sebo bovino utilizada para a produção de biodiesel**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.

DE BONI, L.A.B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C.D.; DOS SANTOS, F. A. Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. **Periodico Tchê Química**, v. 4, n. 7, p. 41-50, 2007.

DE BRITO, J. M. **Toxicidade cardiovascular e inflamatória aguda induzida pela inalação de partículas dos combustíveis diesel e biodiesel**. 2009. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

EGERTON, T. A.; CHRISTENSEN, P. A. Photoelectrocatalysis processes. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA, 2004, p. 167-184.

FAIRBANKS, M. Glicerina. **Revista Química e Derivados**, n. 487, 2009. Disponível em: <<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/GlicerinaQuim&Deriv.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2012.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FINCH, G. L.; HOBBS, C. H.; BLAIR, L. F.; BARR, E. B.; HAHN, F. F.; JARAMILLO, R. J.; KUBATKO, J. E.; MARCH, T. H.; WHITE, R. K.; KRONE, J. R.; MÉNACHE, M. G.; NIKULA, K. J.; MAUDERLY, J. L. Effects of subchronic inhalation exposure of rats to emissions from a diesel engine burning soybean oil-derived biodiesel fuel. **Inhalation Toxicology**, n. 14, p. 1017-1048, 2002.

GLYCERINE. Disponível em: <http://journeytoforever.org/biodiesel_glycerin.html>. Acesso em: 15 jun. 2010.

GRUPO DE TRABALHO INTERMINISTERIAL (GTI). **Relatório final do Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal – Biodiesel como fonte alternativa de energia**. Brasília: Câmara de Políticas de Infra-Estrutura, 2003. 15 p. (Relatório Técnico).

GUNLAZUARDI, J.; LINDU, W. A. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution employing immobilized TiO₂ supported on titanium metal. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 173, n. 1, 2005.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärner method for estimating lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 7, p. 714-719, 1977.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HOLANDA, A.; GOMES, E.; VILELA, L.; PROENÇA, N. O Biodiesel e a inclusão social. **Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações**, n. 1, p. 24, 2003.

KOBAYASHI, T.; YONEYAMA, H.; TAMURA, H. Role of Pt overlayers on TiO₂ electrodes in enhancement of the rate of cathodic processes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 8, p. 1706-1711, 1983.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JUNIOR, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for waters treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

MA, F. R.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

MILLS, A.; LEE, S. K. Semiconductor photocatalysis. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. p. 137-166.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. **Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar**. Campinas: UNICAMP/IQ, 2005. v. 4. (Caderno Temático).

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 229 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. 8. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 1639 p.

NACHILUK, K.; DE FREITAS, S. M. Evolução da capacidade instalada para produção de biodiesel no Brasil e auto abastecimento regional. **Análise e indicadores do agronegócio**, v. 4, n. 5, 2009. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=10378>>. Acesso em: 15 abr. 2010.

NACHILUK, K.; DE FREITAS, S. M. Desempenho da produção brasileira de biodiesel em 2008. **Análise e Indicadores do Agronegócio**, v. 4, n. 2, 2009. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=10115>>. Acesso em: 15 abr. 2010.

NAGOMI, G. Investigation of photocatalytic decomposition mechanism of organic compounds on platinized semiconductor catalyst by rotating ring disk electrode technique. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 12, p. 3415-3421, 1992.

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

NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA (NAE). Brasília: Secretária de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2004. 234 p. (Caderno NAE, 2).

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M. T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turae**, v. 66, n. 1–2, p. 125–132, 1996.

PASCOAL, S. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1082-1087, 2007.

PARSONS, S.; WILLIAMS, M. Introduction. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA, 2004. p. 1-6.

PEREIRA, S. A.; VÉRAS, T. F.; NASCIMENTO, I. A.; LEITE, M. B. N.; CRUZ, A. C.; BARROS, D. A.; SANTOS, J. M.; ARAÚJO, V. Q. **Avaliação da toxicidade de biodiesel e óleos vegetais sobre o crescimento da microalga marinha *Tetraselmis***. Salvador: Universidade Federal da Bahia - Instituto de Biologia, 2007. 16 p.

PETROBIO. **Tecnologia em biodiesel**. Disponível em: <<http://www.petrobio.com.br>>. Acesso em: 22 mar. 2010.

PICHAT, P.; GUILLARD, C.; AMALRIC, L.; RENARD, A. C.; PLAIDY, O. Assessment of the importance of the role of H₂O₂ and O₂ in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1-4, p. 391-399, 1995.

PORTAL DO BIODIESEL. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 22 mar. 2010.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: In situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885-2894, 1998.

SEBRAE. **Biodiesel**: cartilha. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/informacoes.html>>. Acesso em: 20 mar. 2010.

SIGMA ALDRICH. **Cotação de glicerina > 99,5% pureza**. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=G7893|SIAL&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC>. Acesso em: 07 jan. 2012.

TAROZO, R. **Processo fotoquímico na degradação de combustível fóssil e biodiesel**. 2005. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002. 191 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP/IQ, 2004. v. 3. (Caderno Temático)

US ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Handbook on advanced photochemical oxidation processes**. Cincinnati: Center for Environmental Research Information, 1998. 97 p.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. **Bio-diesel production technology**. Colorado: U.S. Department of Energy, 2004. 110 p.

VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, F.; ROHR, P. R. V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation process. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

YONEYAMA, H.; TAKAO, T.; TAMURA, H.; BARD, A. J. Factors influencing product distribution in photo-catalytic decomposition of aqueous acetic acid on platinized TiO₂. **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 8, p. 1417-1422, 1983.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1988.