

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**MARIA PIA ROSSLER**  
**THAÍS FORATO RODRIGUES**

**TRATAMENTO DA ÁGUA DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE**  
**BIODIESEL UTILIZANDO FOTOCATALISADOR (TiO<sub>2</sub>/UV)**  
**IMOBILIZADO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2017**

**MARIA PIA ROSSLER  
THAÍS FORATO RODRIGUES**

**TRATAMENTO DA ÁGUA DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE  
BIODIESEL UTILIZANDO FOTOCATALISADOR (TiO<sub>2</sub>/UV)  
IMOBILIZADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título Bacharel, em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr. Giane Gonçalves Lenzi

**PONTA GROSSA**

**2017**



---

## TERMO DE APROVAÇÃO<sup>1</sup>

Tratamento da água do processo de purificação de biodiesel utilizando fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>/UV) imobilizado.

por

Maria Pia Rossler e Thaís Forato Rodrigues

Monografia apresentada no dia 01 de junho de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Ciro Maurício Zimmermann  
(UTFPR)

---

Diogo Ingles Zarpellon  
(Sanepar)

---

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi  
(UTFPR)  
Orientador

---

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

<sup>1</sup>A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química

## **AGRADECIMENTOS**

Depois de finalizar este trabalho tão desafiador, gostaríamos de agradecer a todos que realmente nos ajudaram nesta jornada.

Agradecemos primeiro a Deus, por nos iluminar e guiar em toda nossa caminhada.

Aos nossos pais e familiares, por sempre estarem presentes, nas horas fáceis e difíceis, por sempre oferecer palavras de alento e de superação. Desde o fundo do nosso coração, somos eternamente gratas a vocês.

À nossa orientadora, Prof. Dra. Giane, obrigada por tudo! Sua ajuda, cooperação e conhecimento foram indispensáveis para o nosso trabalho.

Agradecemos também ao Diogo, da Sanepar, por nos auxiliar na leitura dos resultados.

Aos nossos amigos e companheiros, o nosso também muito obrigada, sem vocês nada disso teria sido possível.

## RESUMO

ROSSLER, Maria Pia e RODRIGUES, Thaís Forato. **Tratamento da água do processo de purificação de biodiesel utilizando fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>/UV) imobilizado**. 2017. 46 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Neste trabalho, foi utilizado o processo fotocatalítico para o tratamento da água do processo de lavagem do biodiesel gerada a partir de diferentes matérias-primas, fazendo uso do catalisador imobilizado e em suspensão. Os parâmetros experimentais de pH e quantidade de catalisador foram analisados para determinar a eficiência e viabilidade do processo. Os resultados foram acompanhados por meio de ensaios de redução de DQO, obtidas pela análise colorimétrica utilizando um espectrofotômetro. Concluiu-se que os parâmetros testados influenciaram no tratamento das matrizes utilizadas, apresentando uma redução de 13% na degradação dos compostos na concentração de catalisador de 1 g.L<sup>-1</sup>, 65,5% de degradação para o parâmetro de pH 3 e 77% na matriz produzida no laboratório. Alguns ensaios tiveram uma variação de DQO em função do tempo, possivelmente por formação de compostos intermediários ao longo do tratamento.

**Palavras-chave:** Fotocatálise. Biodiesel. Imobilizado. DQO.

## ABSTRACT

ROSSLER, Maria Pia e RODRIGUES, Thaís Forato. **Treatment of water from the biodiesel purification process using immobilized photocatalyst (TiO<sub>2</sub> / UV).** 2017. 46 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

In this work, the photocatalytic process was used to treat the water from the biodiesel washing process generated from different raw materials, using the immobilized and suspended catalyst. The experimental parameters of pH and amount of catalyst were analyzed to determine the efficiency and viability of the process. The results were monitored by means of COD reduction tests, obtained by colorimetric analysis using a spectrophotometer. It was concluded that the parameters tested influenced the treatment of the matrices used, presenting a 13% reduction in the degradation of the compounds in the catalyst concentration of 1 g.L<sup>-1</sup>, 65,5% degradation for pH 3 and 77% in matrix produced in the laboratory. Some assays had a COD variation as a function of time, possibly by formation of intermediate compounds throughout the treatment.

**Keywords:** Photocatalysis. Biodiesel. Immobilized. COD.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção biodiesel acumulada por mês entre os anos de 2012 e 2016.....	5
Figura 2 -Distribuição do uso de matérias-primas entre os anos de 2008 e até agosto de 2016. ....	6
Figura 3 - Reação de Transesterificação. ....	6
Figura 4 - Fluxograma do processo de transesterificação do biodiesel.....	8
Figura 5- Fotoativação do catalisador .....	15
Figura 6 - Blocos de ácido manurônico (M), ácido gulurônico (G) e blocos heteropoliméricos (MG).....	20
Figura 7 - Sistema para imobilização do catalisador: a)- Bomba; b)-Mangueira; c)- Solução de cloreto de cálcio; d)- Banho de gelo. ....	24
Figura 8 - Fotocatalisador TiO <sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato. ....	24
Figura 9 - Água de biodiesel industrial. ....	25
Figura 10 - Água de biodiesel laboratório .....	26
Figura 11 - Banho Ultratermostático.....	28
Figura 12 - Sistema para fotocatalise: a)-Lâmpada; b)- agitador magnético; c)- mangueira para temperatura; d)- mangueira para aeração; e) reator. ....	28

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Sistema de processos oxidativos avançados.....	13
---	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de potencial redox para alguns oxidantes.....	11
--	----

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Efetividade na degradação da DQO de diferentes cargas de catalisador.	31
Gráfico 2- Degradação de DQO em diferentes pHs .....	33
Gráfico 3 - Comparação da degradação de DQO em suspensão e imobilizada. ....	34
Gráfico 4 - Taxa degradação da DQO do efluente proveniente do laboratório. ....	36

## **LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS**

### **LISTA DE ABREVIATURAS**

POA's	Processos Oxidativos Avançados
DQO	Demanda Química de Oxigênio

### **LISTA DE ACRÔNIMOS**

UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
-------	--

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 OBJETIVOS .....	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos .....	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1 BIODIESEL.....	4
2.1.1 Processos de Produção de Biodiesel .....	6
2.1.1.1 Etapa de lavagem do biodiesel .....	9
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs) PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	10
2.2.1 Sistemas Homogêneos .....	13
2.2.2 Sistemas Heterogêneos .....	14
2.2.2.1 Dióxido de titânio .....	16
2.2.2.2 Parâmetros operacionais da fotocatalise .....	16
2.2.2.3 Imobilização do fotocatalisador.....	18
2.2.2.3.1 <i>Imobilização do fotocatalisador em esferas de alginato</i> .....	19
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	22
3.1 MATERIAIS .....	22
3.1.1 Vidrarias e utensílios laboratoriais.....	22
3.1.2 Equipamentos e Instrumentação em geral .....	22
3.1.3 Reagentes e Solventes .....	22
3.2 MÉTODOS .....	23
3.2.1 Imobilização do TiO <sub>2</sub> em Esferas .....	23
3.2.2 Efluentes .....	25
3.2.2.1 Efluente industrial .....	25
3.2.2.2 Efluente gerado no laboratório.....	25
3.2.3 Testes de Fotocatálise com TiO <sub>2</sub> em Suspensão .....	26
3.2.3.1 Testes de fotocatalise para otimização da carga de catalisador .....	26
3.2.3.2 Testes fotocatalíticos para otimização do pH.....	27
3.2.4 Calcinação das Esferas.....	29
3.2.5 Testes Fotocatalíticos com TiO <sub>2</sub> imobilizado .....	29

3.2.6 Testes Fotocatalíticos com a Água de Lavagem de Biodiesel Produzida no Laboratório .....	29
3.2.7 Análises .....	30
3.2.7.1 Demanda química de oxigênio (DQO).....	30
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>31</b>
4.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS SOBRE O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE EM SUSPENSÃO .....	31
4.1.1 Influência da Carga do Catalisador.....	31
4.1.2 Influência do pH.....	32
4.2TESTES DE FOTOCATÁLISE.....	34
4.3TESTE DE FOTOCATÁLISE EM SUSPENSÃO COM EFLUENTE PROVENIENTE DE LABORATÓRIO.....	35
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>39</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável gerado por processos de craqueamento, esterificação ou transesterificação, a partir de recursos renováveis. Surge como uma alternativa para a substituição parcial ou total do óleo diesel proveniente do petróleo, uma vez que possui menor composição de óxido de enxofre e gases que promovem contaminação e o efeito estufa. Pode ser utilizado tanto como combustível puro como em mistura, facilitando sua logística de comercialização (CÁNEPA, 2004; MME, 2016; LIMA, SOGABE, CALARGE, 2008).

No Brasil, em 2015, entre os meses de janeiro a novembro, foram produzidos 3624 mil m<sup>3</sup> de biodiesel, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (MME, 2015). De Boni (2008), afirma em seu artigo que para o processo de produção deste biocombustível, é necessária uma etapa de purificação do mesmo, utilizando-se, tradicionalmente, um processo de lavagem com água. Essa fase de lavagem gera um efluente rico em resíduos de glicerina, sabões, álcoois, entre outros compostos contaminantes. Nesse contexto, surge o problema de como tratar esses efluentes residuais, a fim de que sejam descartados de forma adequada dentro dos parâmetros da legislação.

Atualmente, o processo biológico é o mais empregado para o tratamento destes resíduos, entretanto são demorados e geram uma importante quantidade de biomassa depois de utilizado (TANG, 2003 *apud* SILVA, 2007). Os processos oxidativos avançados (POA's) surgem como alternativa para o tratamento de efluentes e sua consequente descontaminação ambiental. Estes processos têm como maior instigação o fato de produzirem radicais extremamente oxidantes, que possibilitam a degradação de uma enorme variedade de compostos químicos orgânicos (GAYA e ABDULLAH, 2008). Apresentam também alta eficiência, pois além de serem sustentáveis em longo prazo, geram uma mineralização dos resíduos (SIRTORI *et al.*, 2012; BILA *et al.*, 2008).

Dentro dos diferentes POA's, o processo de fotocatalise heterogênea tem sido amplamente utilizado e estudado. Trata-se de um procedimento no qual emprega-se radiação ultravioleta (UV) e um semicondutor fotocatalítico, e este estará presente em solução na configuração de pequenas partículas suspensas, sendo que o poluente é totalmente mineralizado (DALPONTE, 2015).

O fotocatalisador mais usado nesse processo é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Apresenta como características vantajosas o fato de ser economicamente acessível, não possuir natureza tóxica, possuir alto poder oxidativo e foto estabilidade (HARIKUMAR, JOSEPH e DHANYA, 2013; GAYA e ABDULLAH, 2008).

A grande dificuldade em empregar o dióxido de titânio em escala industrial está em sua separação, reciclagem e reutilização após ser realizado o tratamento, o que torna o processo longo e custoso. Este trabalho direcionará seu estudo utilizando-se da imobilização do  $\text{TiO}_2$  em um suporte sólido (SARKAR, CHAKRABORTY e BHATTACHARJEE, 2015).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Empregar o processo de fotocatalise heterogênea, utilizando  $\text{TiO}_2$  imobilizado, no tratamento de água de purificação do biodiesel.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Imobilizar o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  em esferas de alginato;
- Otimizar as condições experimentais do processo (pH, quantidade de catalisador);
- Estudar a aplicabilidade e eficiência no processo fotocatalítico utilizado para tratamento da água de purificação do biodiesel;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIODIESEL

Um dos problemas ambientais enfrentados atualmente é o efeito estufa e o consequente aquecimento global do planeta. Seu principal causador é o gás carbônico, que juntamente com outros gases poluentes, pode ser gerado a partir da queima de combustíveis derivados do petróleo, como o óleo diesel. Associado às projeções de esgotamento destas reservas de combustíveis fósseis, os biocombustíveis surgem como uma possível solução (BIODIESELBR, 2006; LIMA, SOGABE, CALARGE, 2008).

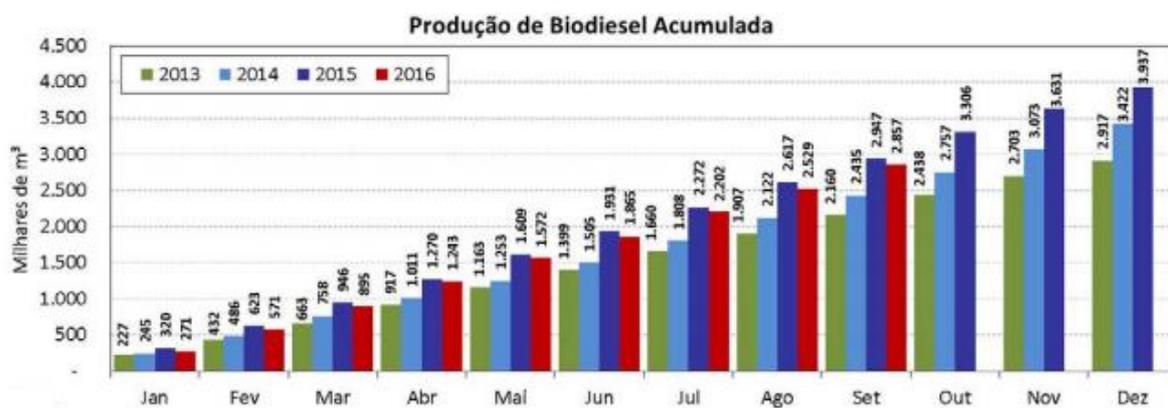
O biodiesel é um biocombustível oriundo de fontes renováveis biológicas, conhecidas como biomassa. Essas podem ser óleos vegetais ou gorduras animais (DE BONI, 2008; MA e HANNA, 1999). Possui baixa toxicidade e alta biodegradabilidade (KRAWCZYK, 1996). Segundo Tarozo (2005), o biodiesel é degradado quatro vezes mais rápido do que o óleo diesel, além de reduzir a emissão de poluentes, já que não possui enxofre e compostos aromáticos em sua composição. Diminui a liberação de gás carbônico na atmosfera durante a sua combustão em até 78% (HOLANDA, 2004), considerando que as plantas reabsorvem uma parte deste.

A elaboração de uma política de biodiesel no Brasil teve início no ano de 2004, com a criação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (MME, 2016). Com isso, incorporou-se esse biocombustível na matriz energética do país e pelo artigo 4 da lei 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, foi definido como:

Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

O emprego do biodiesel pode ocorrer em sua forma pura, conhecida como B100, ou na forma de mistura, com o óleo diesel proveniente do petróleo, conhecida como BX. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) regulamentou que

todo o diesel comercializado no país deve conter 7% de biodiesel em sua composição, o que demonstra a capacidade de produção em larga escala e a experiência que o Brasil ganhou em relação ao uso e aplicabilidade deste combustível renovável (ANP, 2014). Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel até o mês de novembro de 2015 foi de 3624 mil m<sup>3</sup> (figura 1), com uma capacidade instalada de 7306 mil m<sup>3</sup>/ano e com 51 usinas operando com a regulamentação correta, a maioria concentrada nas regiões Centro-Oeste e Sul (MME, 2015). O Brasil possui condições propícias para a produção de biocombustíveis, já que apresenta uma grande capacidade de cultivo (CHING e RODRIGUES, 2010), dando origem a diversas fontes de biomassa. As principais matérias-primas utilizadas durante o período de janeiro a novembro de 2015 (figura 2), de acordo com o Ministério de Minas e Energia, foram óleo de soja, gordura bovina e óleo de algodão.



**Figura 1 – Produção biodiesel acumulada por mês entre os anos de 2012 e 2016**  
**Fonte: Ministério de Minas e Energia (2016)**

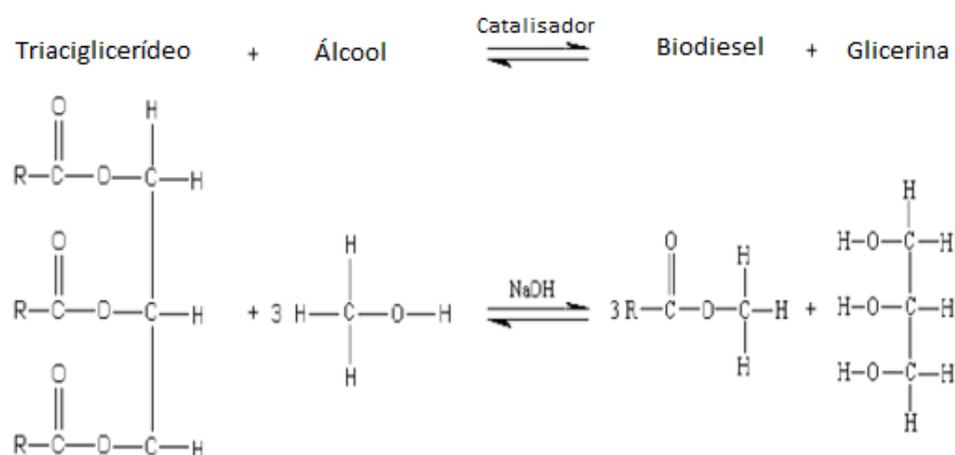


**Figura 2 – Distribuição do uso de matérias-primas entre os anos de 2008 e até agosto de 2016**

Fonte: Ministério de Minas e Energia (2016)

### 2.1.1 Processos De Produção Do Biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir das rotas de craqueamento, esterificação e transesterificação, sendo a última a mais empregada (MME, 2016). Essa, consiste na reação entre um óleo e/ou gordura e um álcool de cadeia curta, que na presença de um catalisador forma ésteres monoalquílicos (biodiesel), glicerina como subproduto e impurezas (figura 3) (MA e HANNA, 1999; BOCCARDO, 2004 *apud* DE BONI et al., 2007).



**Figura 3 – Reação de Transesterificação**

Fonte: De Boni et al. (2007)

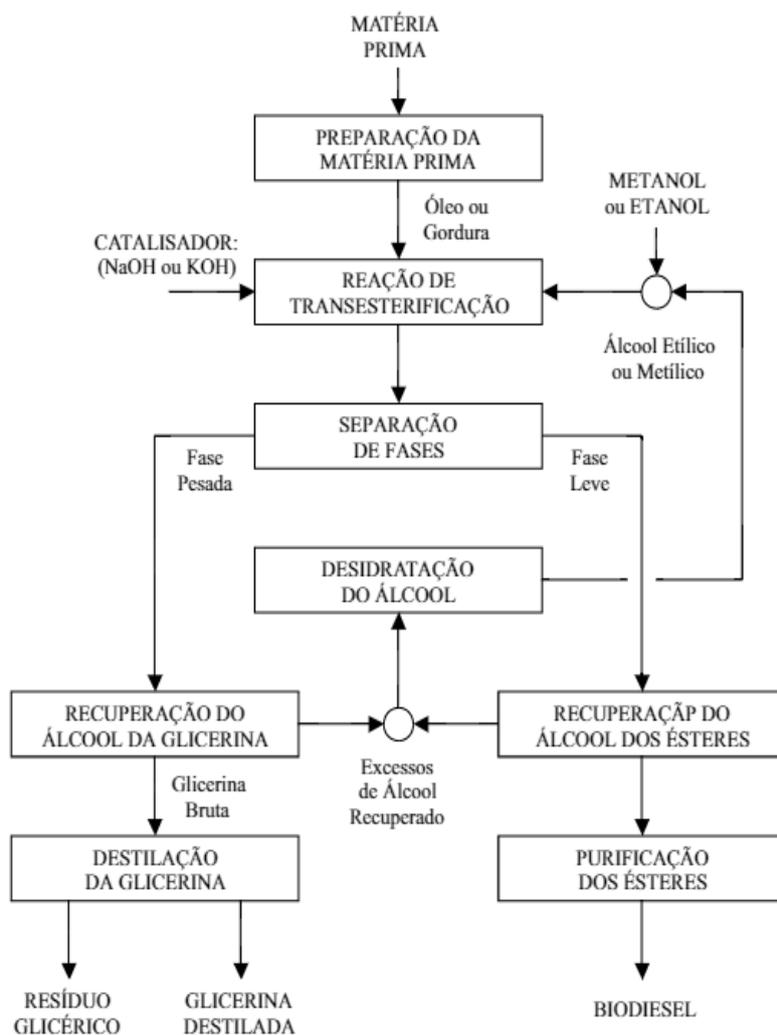
A reação de transesterificação tem por finalidade produzir um óleo mais fino e menos viscoso pela substituição da glicerina por um álcool de cadeia menor, que

lhe confere características próximas ao diesel mineral, evitando possíveis entupimentos dos filtros ou baixa qualidade de injeção (ARAUJO, 2005 *apud* DE BONI, 2008; MA e HANNA, 1999; DE BONI et al., 2007). Por apresentar caráter reversível, o álcool é adicionado em excesso no sistema para favorecer a produção do produto. Segundo Costa Neto e Rossi (1999) para reações em escala industrial à proporção da razão molar óleo: álcool é de 1/6.

Conforme Felizardo (2003), o álcool mais utilizado industrialmente é o metanol, devido sua cadeia curta e sua maior polaridade, propriedades que facilitam a separação entre a glicerina e o biodiesel. Entretanto este possui desvantagens por possuir uma elevada toxicidade e ser proveniente de fontes não renováveis. Além disso, o Brasil não possui autossuficiência na produção desse composto, tendo que importar cerca de 1,5 milhões de toneladas por ano. Estima-se que para cada litro de biodiesel utiliza-se cerca de 12% de metanol (GASPARONE, 2016).

Como alternativa, surge a possibilidade da utilização do etanol anidro, que apesar de possuir menor capacidade de separação dos compostos em relação ao metanol, possui uma grande oferta no território nacional (BRANDÃO et al., 2017).

A matéria prima utilizada para a reação de transesterificação deve possuir baixos índices de acidez e umidade, a fim de se obter uma conversão mais eficiente (GRANGEIRO, 2009). Quando apresentam uma qualidade inferior, com elevada acidez e excesso de ácidos graxos livres, a reação ocorre por via ácida, já quando suas características se adequam aos parâmetros, a reação ocorre por via alcalina clássica (DE BONI e GOLDANI, 2006 *apud* DE BONI et al., 2007). Em geral, a via alcalina é a mais empregada industrialmente uma vez que não é preciso o uso de temperaturas ou pressões elevadas, além de apresentar uma conversão mais rápida e menores corrosões nos equipamentos. Para as duas, no final do processo realiza-se uma reação de neutralização (DE BONI, 2008; ZANIER e JAKIE, 1996 *apud* GRANGEIRO, 2009). O fluxograma do processo é demonstrado na figura 4.



**Figura 4 – Fluxograma do processo de transesterificação do biodiesel**  
**Fonte: Parente (2003)**

A conversão do óleo produz duas fases com densidades diferentes, ambas contendo resíduos que precisam passar por um tratamento de purificação (DE BONI, 2008). A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, excedentes de álcool, água e inertes (impurezas), e a mais leve, por uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos, álcool e impurezas impregnadas (PARENTE, 2003).

A purificação do biodiesel é constituída de três etapas: decantação, lavagem e secagem. Na etapa de lavagem, a água, aquecida a uma temperatura de 48 a 60° C, é adicionada ligeiramente acidificada (no caso do biodiesel proveniente da rota alcalina) a fim de neutralizar o catalisador e impedir a precipitação dos ésteres (DE BONI, 2008). Esse agente de purificação é responsável pela retirada das impurezas como o catalisador, excesso de álcool, glicerina, sais de ácidos graxos e tri, di ou monoglicerídeos (SABUDAK e YILDIZ, 2010). O glicerol pode ser removido pela

diferença de densidade em relação aos ésteres de biodiesel (VAN GERPEN et al., 2004).

A remoção desses componentes necessita ser realizada para que a qualidade do combustível não seja afetada (FACCINI et al., 2011). O glicerol, embora pouco solúvel, é encontrado disperso em pequenas quantidades, o que pode causar problemas durante a estocagem, devidos sua separação, formação de depósitos e aumento na emissão de aldeídos (BONDIOLI et al., 2005 apud FACCINI et al., 2011; BIORRESOL ,1996 apud FACCINI et al., 2011). A presença de água, sabões e ácidos graxos livres podem causar corrosões e deterioração dos motores (PREDOJEVIC e FUEL, 2008 apud FACCINI et al., 2011).

#### 2.1.1.1 Etapa de lavagem do biodiesel

Segundo De Boni et al.(2007), a etapa de lavagem de purificação do biodiesel é uma das mais relevantes e críticas do processo, assim deve-se considerar a quantidade de efluente utilizado, as formas de tratamento e reaproveitamento. Estima-se que para cada litro de biodiesel produzido pelos métodos tradicionais sejam gastos aproximadamente três litros de água. De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (2006) esse resíduo possui elevados valores de Demanda Biológica de Oxigênio (3000 a 4000 mg/L) e Demanda Química de Oxigênio (60000 a 80000 mg/L), os quais são inadequados segundo os artigos 3,7 e 27 da resolução CONAMA 430/2011:

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.

O órgão ambiental competente deverá, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos, listadas ou não no art. 16 desta Resolução, de modo a não comprometer as metas progressivas obrigatórias, intermediárias e final, estabelecidas para enquadramento do corpo receptor.

As fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, proceder à reutilização (BRASIL, 2011).

Existem diversos meios para o tratamento da água de lavagem de biodiesel, dentre os quais se destacam os métodos eletrolíticos, biológicos, físico-químicos e os tratamentos combinados (VALVERDE et al., 2014). A purificação do biodiesel por via seca, utilizando adsorventes, e o efeito da temperatura na degradação não se mostraram competentes e acessíveis para aplicação em escala industrial. A utilização da eletrofloculação (BRITO et al., 2012) para esse tipo de efluente se mostrou eficiente, pois a água pode ser reutilizada no processo, reduzindo o custo. Ainda assim a quantidade de resíduos secundários gerados, é significativa, precisando passar por outro tipo de tratamento.

## 2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs) PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os efluentes orgânicos são caracterizados por possuírem poluentes, na maior parte, altamente estabilizados e difíceis de mineralizar. Por isso, é necessário estudar qual o melhor método de tratamento para esse, devendo ser eficiente, acessível e que promova a destruição total do contaminante (KONSTANTINOU e ALBINIS, 2004; ABREU, 2008; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Processos tradicionais de tratamentos físicos como decantação, filtração, sedimentação, “air-stripping” e adsorção, conseguem purificar o efluente, mas apenas transferem de fase o contaminante, ocasionando problemas para armazená-lo e necessitando de procedimentos posteriores para tratá-lo, tornando a metodologia cara e laboriosa (FREIRE et al., 2000; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Entre os processos mais comumente utilizados nas indústrias para a degradação do poluente, estão a incineração e o tratamento biológico (NOGUEIRA e JARDIM, 1997). Ambos possuem alta eficiência na mineralização dos agentes poluidores, mas apresentam desvantagens importantes. No caso da incineração, é necessária uma alta quantidade de energia para realizar a vaporização de resíduos aquosos, o que torna o processo custoso e difícil, além de propiciar a formação de materiais tóxicos, como dioxinas. Em relação ao tratamento biológico, embora o desenvolvimento da microbiologia tenha possibilitado a melhoria do processo, esse produz uma considerável quantidade de biomassa ao final da metodologia (WOODS et al., 1989 *apud* TEIXEIRA e JARDIM, 2004), além de precisar de longos períodos

de tempo para tratar volumes elevados de efluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1997; TEIXEIRA e JARDIM, 2002).

Os chamados processos oxidativos avançados (POAs) tornam-se interessantes para o tratamento de efluentes com contaminantes, por serem sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA e JARDIM, 1997). Esses procedimentos baseiam-se na formação de radicais livres hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), que possuem alta capacidade oxidante e pouca seletividade (NOGUEIRA et al., 2009). Apresentam um maior potencial de oxidação, menor apenas que o do flúor, em relação aos demais agentes oxidantes (DOMÉNECH et al., 2001), conforme dados apresentados na tabela 1. O radical hidroxila interage com as moléculas orgânicas do poluente, promovendo reações de oxidação e mineralizando totalmente os contaminantes, gerando moléculas de gás carbônico, água e ânions inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1997; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; SOTTORIVA, 2002).

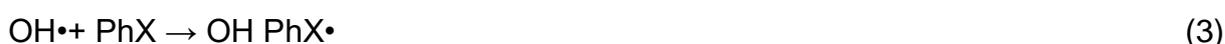
A pouca especificidade desses processos propicia a degradação de substratos de inúmeras espécies químicas (SCOTT e OLLIS, 1995). Podem tratar contaminantes a concentrações muito baixas, a nível de ppb, e na maioria dos casos, sem gerar resíduos (DOMÉNECH et al., 2001). Os limites da sua aplicabilidade estão associados a seu custo elevado de consumo de energia, ocorrência em alguns casos de subprodutos de reação tóxicos, aumento de escala e alta concentração de composto poluente (DOMÉNECH et al., 2001; GOGATE e PANDIT, 2004).

**Tabela 1 – Valores de potencial redox para alguns oxidantes**

<b>Espécie</b>	<b>Potencial redox (V)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Cloro	1,36
Iodo	0,54

**Fonte: Teixeira e Jardim (2004)**

Segundo Moraes (2005), o radical hidroxila pode reagir com compostos orgânicos e causar sua degradação por meio de três mecanismos: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar, sendo as reações representadas pelas equações 1, 2 e 3, respectivamente. Dependendo da concentração do substrato orgânico, assim como de sua recalcitrância, irá favorecer a dominância de um dos tipos de mecanismos (SANTANA et al., 2003).



Por ser extremamente reativo, Sottoriva (2002) cita em seu trabalho que o radical hidroxila deve ser formado no meio onde irá ocorrer o tratamento do resíduo. A geração do radical pode ocorrer por várias vias e são essas as que caracterizam os diferentes tipos de POAs. Huang et al. (1993) afirma que a maioria dos sistemas de processos oxidativos avançados utilizam da combinação de agentes oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio e ozônio; de catalisadores como fotocatalisadores e íons de metais de transição; e de irradiação, como ultravioleta, ultrassom e feixe de elétrons. As diversas variações desse processo estão listadas no Quadro 1.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
US	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SC*/O <sub>2</sub> /UV	Eletro-Fenton
UV/US	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	SC*/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV			
O <sub>3</sub> /UV			
Feixe de elétrons			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> /UV			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> /UV		*Semicondutor	

**Quadro 1 – Sistema de processos oxidativos avançados**  
**Fonte: Huang et al. (1993).**

Os POAs se dividem em dois grupos, o que possui a presença de catalisador é conhecido como sistema heterogêneo, e o sistema que não apresenta o catalisador é o homogêneo. Ambos podem ou não utilizar a irradiação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

### 2.2.1 Sistemas Homogêneos

Para um sistema homogêneo, a destruição do contaminante pode ocorrer por fotólise direta com irradiação de ultravioleta. A luz gera na molécula do composto instabilidade, podendo quebrar a ligação química (SHU *et al.*, 2013). Segundo Teixeira e Jardim (2004), esse processo possui baixa eficiência na degradação de compostos se comparada aos outros POAs que contém radical hidroxila. Por isso, o processo homogêneo é sempre estudado com a presença de agentes oxidantes.

### 2.2.2 Sistemas Heterogêneos

A fotocatalise heterogênea apresenta-se como uma boa opção para o tratamento de efluentes, já que em comparação com os outros processos de degradação do poluente, pode haver reaproveitamento do catalisador (GAYA e ABDULLAH, 2008), a reação não envolve transferência de massa e pode ocorrer com a presença de O<sub>2</sub> da atmosfera como oxidante (KHATAEE e KASIRI, 2010), além de não gerar lodo durante o processo (HERRMAN, 1999).

Essencialmente, a fotocatalise heterogênea consiste na fotoativação de um semicondutor, que exerce como catalisador, por luz natural ou artificial. Davis et al. (1989) afirma que esses possuem uma região chamada banda de valência (BV), que é caracterizada por ser de energia mais baixa e elétrons não se movimentam livremente; e uma outra região chamada de banda de condução, que possui maior energia e onde os elétrons se movimentam livremente por entre o cristal, conduzindo corrente elétrica. Separada por essas duas regiões, encontra-se a zona de *bandgap*. Ao ser irradiado com energia igual ou superior à energia de *bandgap*, o semicondutor transfere um elétron da banda de valência para a banda de condução, originando um par elétron-lacuna ( $e^-_{BC} + h^+_{BV}$ ), conforme equação 4. O potencial gerado é suficiente para formar radicais hidroxila a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície, como pode se ver na equação 5 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MORAES, 2010; ZIOLLI e JARDIM, 1998).



Esse par elétron-lacuna pode sofrer uma reação de recombinação, liberando energia na forma de calor (equação 6), ou pode migrar para a superfície da partícula do fotocatalisador utilizado. Quando se desloca para a superfície do semicondutor, pode reagir com oxigênio por uma reação de redução, formando o íon radical superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> (equação 7). A lacuna ( $h^+_{BV}$ ) pode reagir com o a hidroxila presente na superfície (equação 8), ou com a as moléculas de água adsorvidas (equação 9) (MATTHEWS, 1984; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



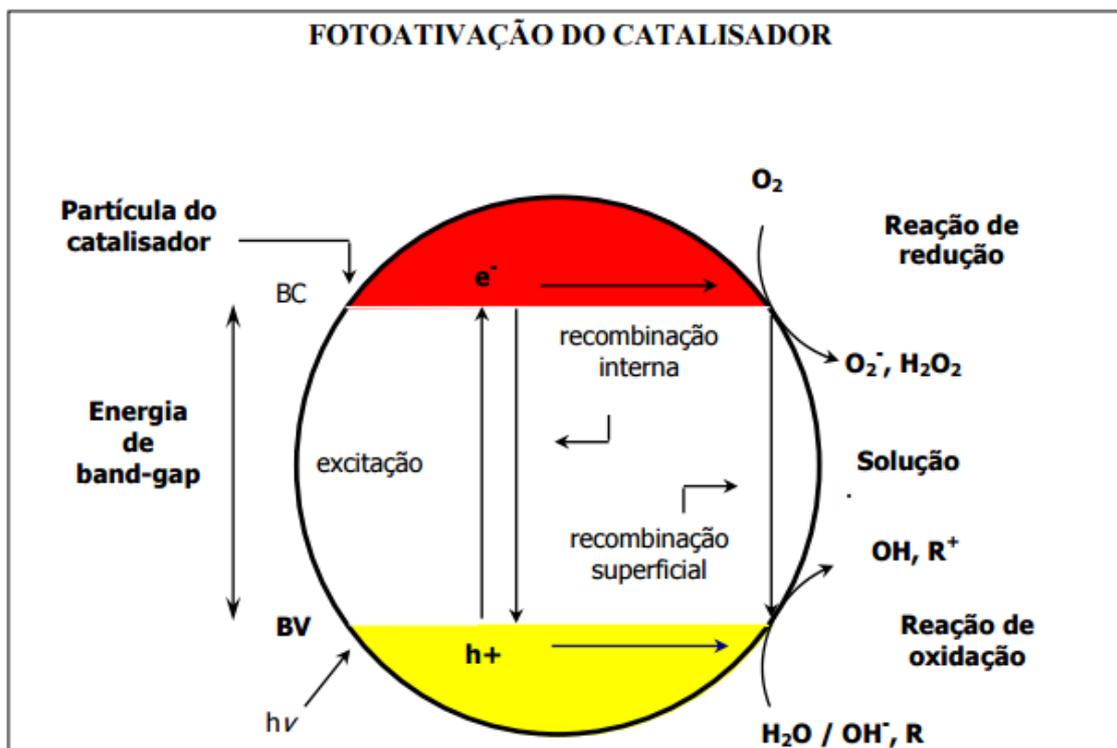
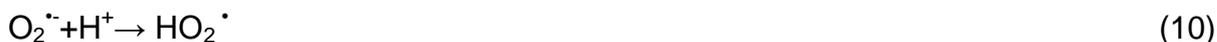


Figura 5 – Fotoativação do catalisador  
Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

A presença de oxigênio garante que o par elétron-lacuna não irá se recombinar, já que consome o elétron da banda de condução (OKAMOTO et al., 1985 apud MORAES, 2010). Outra forma de evitar seria utilizar o semiconductor como partículas microcristalinas ou nanocristalinas, num filme fino ou disperso no meio, pois assim diminui-se a distância a ser percorrida pelo elétron, minimizando as possibilidades da recombinação (LEGRINI *et al.*, 1993). Com a presença do íon radical superóxido e do  $H^+$ , favorece-se a formação de peróxido de hidrogênio, conforme equações 10, 11, 12 e 13. Novos radicais hidroxila serão gerados pela quebra do peróxido de hidrogênio a partir do íon radical superóxido e de elétrons da banda de condução, visto equações 14 e 15. Esses radicais hidroxila degradam os compostos orgânicos contaminantes do efluente (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)





Segundo Gálvez et al.(2001), para a eficiência de um processo de oxidação, o catalisador deve possuir uma elevada área superficial, tamanho de partícula uniforme, ausência de porosidade interna e formato regular na forma esférica.

#### 2.2.2.1 Dióxido de titânio

O semicondutor fotocatalítico mais utilizado é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Não possui toxicidade, é acessível, insolúvel em água, possui estabilidade química para uma ampla faixa de pH e pode ser imobilizado em suportes sólidos (FREIRE et al., 2000; NOGUEIRA e JARDIM, 1997). Apresenta três formas cristalinas: anatase, rutila e brookita, sendo que apenas as duas primeiras são citadas em estudos fotoquímicos. A que possui o maior valor como fotocatalisador é a forma anatase, já que absorve oxigênio molecular e seus derivados ionizados na presença de luz e possui baixa recombinação elétron-lacuna (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; NOGUEIRA e JARDIM, 1997). A energia necessária para a fotoativação deste óxido é de 3,2 eV. Esse valor corresponde a um comprimento de onda de radiação ultravioleta (UV) de aproximadamente 387 nm (FERREIRA, 2005).

Vários trabalhos foram realizados estudando a aplicabilidade do dióxido de titânio no processo da fotocatalise. Foram degradados compostos que dificilmente são tratados com os métodos convencionais, como fármacos (ALALM, TAWFIK, OOKAWARA, 2016; NOGUEIRA et al., 2008; SILVA, 2013), azo - compostos (GUPTA et al., 2012), aromáticos (ZHENG, 2014), além de materiais biológicos (FERREIRA; MORAES, 2005).

#### 2.2.2.2 Parâmetros operacionais da fotocatalise

Podem-se citar vários parâmetros necessários para a melhor efetividade do processo, como:

a) Oxigênio

Segundo Teixeira e Jardim (2004), o oxigênio molecular dissolvido é altamente eletrofílico, evitando a recombinação do par elétron-lacuna. Se a reação ocorrer na superfície do fotocatalisador, o oxigênio não irá reagir diretamente com o poluente, acontecerá em reações separadas (BARCELAR, 2012). Pode haver a formação de hidrocarbonetos, como benzeno e tolueno, na ausência de oxigênio, por isso a necessidade de se fornecer continuamente esse no processo (CARP et al., 2004). Esse fornecimento pode ser realizado por meio da aeração, que constitui uma fonte barata de oxigênio (GOGATE, 2004).

b) Concentração inicial do contaminante

Para altas concentrações de um substrato absorvedor de UV, pode ocorrer a competição com os produtos oxidantes por sítios ativos do fotocatalisador, diminuindo sua atividade fotocatalítica. Por isso, a concentração do contaminante deve ser, sempre que possível, otimizada antes de se iniciar o processo (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; FERREIRA, 2005).

c) pH

Hofstadler et al. (1994) cita em seu trabalho que a interface fotocatalisador/efluente pode sofrer alterações, modificando as propriedades de adsorção e dessorção e dos potenciais redox do semicondutor, quando há mudanças nos valores de pH. Há também estudos que vinculam pH com a tendência a flocular do catalisador (GÁLVEZ et al., 2001).

d) Projeto do reator

Uma das dificuldades da fotocatalise heterogênea é a distribuição inadequada de irradiação, que pode ser afetada por fenômenos de absorção pelo revestimento ou suporte do reator. Assim, é necessário otimizar e projetar o interior do reator, utilizando-se de materiais transparentes, como quartzo ou vidro borrossilicato, para que as reações aconteçam a taxas satisfatórias (BARCELAR, 2012; MILLS e LEE, 2004).

e) Intensidade luminosa

CARP et al. (2004) descreve que existem dois regimes de reação fotocatalítica que favorecem o fluxo de fótons UV: um regime de primeira ordem de fluxos até  $25 \text{ mW/ cm}^2$ , no qual os pares elétrons-lacuna são consumidos; e um regime de meia ordem para fluxos superiores, em que ocorre a tendência à recombinação desses pares, diminuindo a eficiência do processo.

#### f) Concentração do catalisador

Com o aumento do teor do catalisador, há maior área superficial específica para a reação, logo as taxas de degradação também aumentam, já que existem mais espaços disponíveis para adsorção e dessorção. Porém, há um valor ótimo para essa concentração. Acima desse acontecem fenômenos de opacidade, diminuindo a penetração da luz na solução e prejudicando a atividade fotocatalítica (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Para sistemas em que o fotocatalisador encontra-se imobilizado (CARP et al., 2004), o filme de catalisador deve possuir uma espessura característica para que o processo não seja prejudicado. Grandes espessuras de filme catalítico favorecem o processo de fotocatalise, porém, necessita-se de cuidados para que não haja aumento da recombinação de elétrons-lacunas, reduzindo a efetividade do tratamento.

#### 2.2.2.3 Imobilização do fotocatalisador

O emprego do  $\text{TiO}_2$  em processos envolvendo a foto oxidação de soluções aquosas contaminadas, em sua maioria, encontra-se em no estado suspenso, o que garante uma grande área superficial para a reação e um favorecimento na transferência de massa. Para elevar a atividade catalítica nesse sistema, as partículas precisam ser pequenas. Entretanto, esse processo apresenta dificuldades em sua recuperação, pois se assemelha a um pó fino e branco, necessitando de etapas adicionais e conseqüentemente aumentando os custos do processo e dificultando sua aplicação em escala industrial. Também há uma perda significativa do composto do final de cada reação (LEPORE et al., 1996 apud BORGES, 2015; SANTOS, FUJISHIMA et al., 2000 apud KONDO, 2006; SANTOS, FUJISHIMA et al., 1969 apud KONDO, 2006; BISPO JUNIOR, 2005 apud RODRIGUES, 2007; SILVA 2007).

Uma solução para o problema apresentado é imobilizar o  $\text{TiO}_2$  em suportes como vidro, quartzo, cerâmicas, aços inoxidáveis, carvão ativado, fibras inorgânicas, polímeros, biopolímeros, entre outros compostos (KUMAZAWA et al., 2003 apud BORGES, 2015). Para a escolha desses suportes deve-se observar características como a resistência à oxidação, transparência à radiação UV e facilidade de contato

entre o poluente e catalisador, que deve estar fixado ao suporte selecionado. Além de facilitar a recuperação, o fotocatalisador imobilizado possui a vantagem de um melhor aproveitamento da radiação, uma vez que em sistemas de suspensão a opacidade dificulta a penetração da radiação nas partículas catalisadoras que estão distantes da fonte (SILVA, 2007).

Para se obter êxito na imobilização considera-se a porosidade do suporte, rugosidade e concentração da suspensão como parâmetros importantes do processo. Esses parâmetros geram alta capacidade de adsorção, estabilidade térmica na transformação da fase cristalina, e redução da densidade do catalisador (POZZO, BALTANFIS, CASSANO, 1997 apud BORGES, 2015).

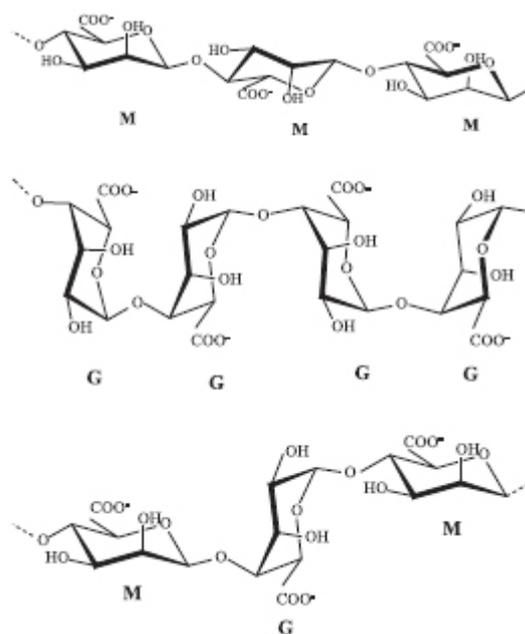
Uma vez imobilizado, o fotocatalisador pode ser utilizado na forma de anéis (FERNANDEZ, 2004 apud SILVA, 2007) malhas, esferas (PARCA, 2003 apud SILVA, 2007) dentre outros (NAKASHIMA e PHOTOCHEM, 2003 apud SILVA, 2007). Todavia, a imobilização ocasiona uma perda de eficiência em relação à forma suspensa (SILVA, 2007).

As técnicas utilizadas para a imobilização possuem poucas alterações entre elas, podendo ser pelo método de adsorção térmica, recobrimento pelo sol-gel, deposição química a vapor (CVD- chemical vapor deposition), deposição física de vapor (PVD- physical vapor deposition) (SILVA, 2007).

#### 2.2.2.3.1 Imobilização do fotocatalisador em esferas de alginato

O alginato de sódio é um polímero obtido majoritariamente a partir de algas marinhas castanhas, da classe das *Phaeophyceae* (PAINTER, 1983 apud SMIDSRØD et al., 2000), podendo ser produzido também por bactérias do solo, como as da espécie *Azotobacter vinelandii* (GORIN e SPENCER, 1966 apud SMIDSRØD et al., 2000).

Consiste em um copolímero com cadeias não ramificadas de resíduos dos ácidos  $\beta$ -1,4-D-manurônico e  $\alpha$ -1,4-L-gulurônico, conforme figura 6, sendo que esses possuem uma sequência alternada e em diferentes proporções na configuração de blocos de ácidos gulurônicos (bloco G), de ácidos manurônicos (bloco M) e heteropoliméricos (bloco MG) (GARCIA-CRUZ, 2008; SMIDSRØD et al., 2000).



**Figura 6 – Blocos de ácido manurônico (M), ácido gulurônico (G) e blocos heteropoliméricos (MG)**  
**Fonte: Garcia Cruz et al. (2008).**

O alginato é amplamente utilizado na área industrial devido a sua capacidade de reter água e de ser gelificante, formando hidrogéis estáveis (SMIDSRØD et al, 2000; PAPAGEORGIOU et al., 2012). Estes se formam na presença de íons bivalentes, encontrados entre os blocos de resíduos do ácido gulurônico e criam uma rede tridimensional, podendo adquirir características como porosidade, forma e tamanho pré-definidos. Aliado à sua propensão a imobilizar de forma simples diversos compostos químicos, a possibilidade de trabalhar em temperatura ambiente e sem a presença de solventes orgânicos, o alginato é um candidato comum na hora escolher um suporte para a imobilização de fotocatalisadores (DALPONTE 2015; PAPAGEORGIOU et al., 2012; GOMBOTZ et al., 1998 apud RODRIGUES et al., 2004 ).

Segundo Harikumar, Litty e Dhanya (2013), o alginato pode ser considerado uma matriz sustentável para imobilizar o  $\text{TiO}_2$  e tratar grandes quantidades de efluentes, já que é atóxico, biodegradável e não imunogênico. Além disso, citam em seu trabalho que reutilizaram o fotocatalisador imobilizado sem perder a eficiência no processo.

Existem diversas maneiras de se obter as esferas de alginato, dentre elas, estão o método de emulsificação, ligação cruzada com epicloridrina e pela gelificação iônica, sendo esse o processo de mais baixo custo e com alta simplicidade, além de proporcionar micropartículas com poros menores e superfície uniforme. Também conhecido como o método de gotejamento, consiste em gotejar uma solução de alginato de sódio com o material núcleo em uma solução catiônica com concentração já estabelecida (CULPI et al., 2010). O processo é instantâneo e irreversível, já que as esferas são formadas imediatamente após o contato da solução polimérica de alginato sobre a solução iônica. Como o íon  $\text{Ca}^{2+}$ , presente na solução catiônica, possui um tamanho menor comparado com a molécula polimérica, esse se difunde pelo interior da cadeia do alginato, que vai aumentando sua espessura conforme a migração dos cátions ao centro da gota, utilizando-se de ligações livres presentes no interior do bloco de resíduos do ácido gulurônico (bloco G) e assim, adquirindo a capacidade de formar um gel termoestável (FUNDUEANU et al., 1999 apud CULPI et al., 2010).

Em seu trabalho, CULPI et al. (2010) estabelece alguns parâmetros operacionais importantes de serem considerados quando o processo de gotejamento é utilizado. A altura e ângulo da seringa de gotejamento, assim como a velocidade de agitação e diferentes concentrações iniciais de solução de alginato, levam a diferenças na morfologia das micropartículas finais, assim como a distribuições divergentes do material núcleo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Vidrarias e Utensílios Laboratoriais

Os elementos frequentemente mais utilizados neste projeto foram:

- Béqueres e balões volumétricos;
- Micropipetas de volume variável e pipetas de Pasteur;
- Tubos Falcon de 15 mL;
- Placas de Petri;
- Bastão de vidro.

##### 3.1.2 Equipamentos e Instrumentação em Geral

Os itens frequentemente mais utilizados neste projeto foram:

- Balança analítica;
- Unidade reacional de fotocatalise;
- Centrifugadora
- Banho ultratermostático SL 152/10 da marca SOLAB Cientifica;
- Agitador magnético;
- Medidor de Ph HANNA<sup>®</sup>;
- Mufla QUIMIS<sup>®</sup>;
- Bomba peristáltica.

##### 3.1.3 Reagentes e Solventes:

Os reagentes e solventes mais utilizados para os ensaios deste trabalho foram:

- Óxido de titânio IV P.A TiO<sub>2</sub> (Dinâmica Química Contemporânea Ltda. LOTE: 78956);
- Alginato de Sódio (Sigma – Aldrich<sup>®</sup>. LOTE: #MKBX3379V);

- Solução de cloreto de cálcio 2%;
- Efluente industrial proveniente do processo de lavagem do biodiesel produzido pela empresa “X”;
- Efluente proveniente do processo de lavagem do biodiesel (matéria prima óleo de soja) produzido no laboratório da UTFPR- Campus Ponta Grossa;
- Ácido nítrico 0,1 mol. L<sup>-1</sup>;
- Ácido fórmico 1 mol. L<sup>-1</sup>;
- Kits teste para análise de DQO da HACH®;
- Água destilada e ultrapura.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Imobilização do TiO<sub>2</sub> em Esferas de Alginato

O método adotado para a elaboração da imobilização foi adaptado do procedimento seguido por Dalponte (2015). Preparou-se uma solução de alginato de sódio 2% (m/v) com água ultrapura e esta foi agitada com o auxílio de um bastão de vidro. O catalisador foi adicionado na proporção de 1g para cada 50ml da dispersão de alginato e permaneceu sob agitação durante 2 horas, para garantir uma minimização da resistência à transferência de massa externa (BLANDINO, MACÍAS e CANTERO, 1999 apud DALPONTE 2015).

O gel que se formou foi gotejado, por meio de um sistema contendo uma bomba peristáltica e uma mangueira, em uma solução de cloreto de cálcio 2% (m/m) imersa em banho de gelo (figura 7). A rotação da bomba peristáltica permaneceu em 3 rpm e a altura da ponteira à solução foi de 2,5 cm, condições otimizadas para o melhor desenvolvimento das esferas. Após a formação, essas continuaram imersas na solução por mais 5 horas, para maturação (figura 8).

Depois desse período, elas foram peneiradas e lavadas com água ultrapura para a retirada de material de cloreto de cálcio que não tenha incorporado na imobilização e guardadas em água destilada até a sua utilização.

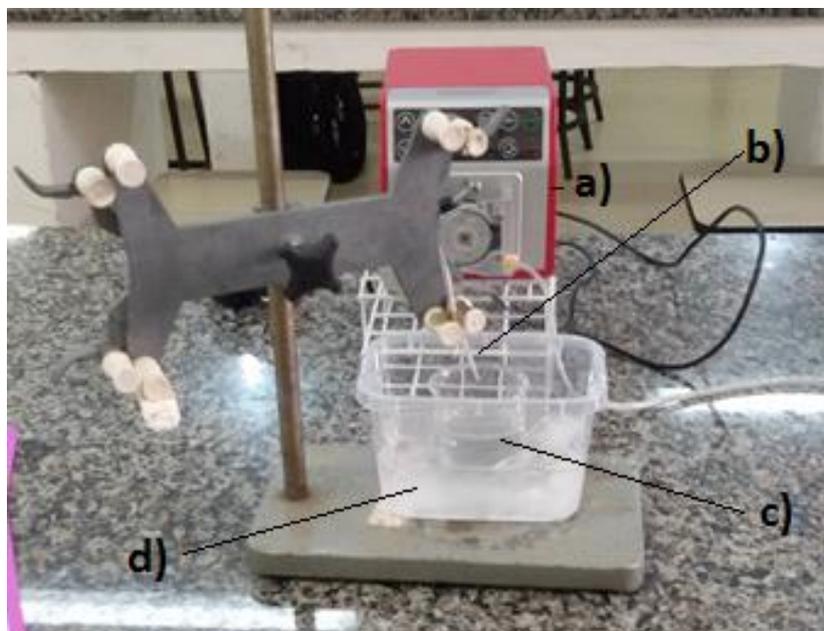


Figura 7 – Sistema para imobilização do catalisador: a)- Bomba; b)-Mangueira; c)-Solução de cloreto de cálcio; d)- Banho de gelo  
Fonte: Autoria própria (2017).



Figura 8 – Fotocatalisador TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato  
Fonte: Autoria própria (2017).

### 3.2.2 Efluente

#### 3.2.2.1 Efluente Industrial

O efluente utilizado para o tratamento foi a água proveniente do processo de purificação de biodiesel da empresa “X” (figura 9), produzido por meio da reação de transesterificação entre uma mistura de 60 % de óleo vegetal de soja degomado e 40% de gordura animal. O óleo utilizado passa por uma etapa de neutralização e a gordura passa por refino. O reagente utilizado pela empresa na produção do biodiesel é o metanol e o catalisador da reação é o metilato de sódio ( $\text{CH}_3\text{NaO}$ ).

#### 3.2.2.2 Efluente gerado no laboratório

Para fins comparativos, realizou-se também o tratamento da água proveniente do processo de purificação de biodiesel elaborado no Departamento de Engenharia Química (figura 10), na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ponta Grossa. Esse efluente foi produzido por meio da reação de transesterificação do óleo de soja e o etanol. A temperatura utilizada para a lavagem do biodiesel foi de 60°C.



**Figura 9 – Água de biodiesel industrial**  
**Fonte: A autoria própria (2017).**



**Figura 10 – Água de biodiesel laboratório**  
**Fonte: Autoria própria (2017)**

### 3.2.3 Testes Fotocatalíticos com $\text{TiO}_2$ em Suspensão

Foram realizados ensaios utilizando o catalisador em suspensão para a otimização dos parâmetros: carga de catalisador e pH.

#### 3.2.3.1 Testes fotocatalíticos para otimização da carga de catalisador

Foram realizados 3 experimentos fotocatalíticos variando a concentração do  $\text{TiO}_2$  na forma anatase a fim de estabelecer a quantidade de catalisador adequada para o processo. Para isso diluiu-se o efluente industrial de 1:2 e variou-se as concentrações do catalisador em 0,5 g/L, 1 g/L e 2 g/L. Os experimentos foram conduzidos em um reator de 1000 mL de vidro borossilicato equipado com uma mangueira externa para refrigeração por água e agitação, promovida por um agitador magnético, em duplicata.

Segundo o procedimento seguido por Barcelar (2012), a temperatura não exerce uma influência significativa no processo fotocatalítico, em razão de o dióxido de titânio possuir baixa energia de ativação à temperatura ambiente. Assim, a temperatura do reator foi mantida a 15° C utilizando um banho ultratermostático (figura 11) Modelo SP-152/10 e a radiação UV obtida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, a qual teve seu bulbo original de proteção removido. A altura entre a lâmpada e a solução foi de 13 centímetros.

A mistura reacional dentro da célula de reação (figura 12) foi mantida em suspensão por meio de agitação, na presença de  $O_2$  a  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$  em equilíbrio com a suspensão. As reações tiveram duração de 120 minutos e as alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempos regulares (estoque, 30, 60, 90, 120). As amostras retiradas foram centrifugadas e o sobrenadante diluído de 1:200 e analisado como descrito no item 3.2.7.1.

### 3.2.3.2 Testes fotocatalíticos para otimização do pH

Para realização desses testes, em duplicata, foi adicionado ao sistema (descrito no item 3.2.3.1) 1 ml do efluente industrial diluído com água destilada na proporção de 1:1000 e adicionado a concentração de  $1 \text{ g. L}^{-1}$  de catalisador. O pH das soluções foram acidificados de 6,5 até estabilizar em 5 com o ácido nítrico  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e em 3 com ácido fórmico  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . O pH era medido por meio do método potenciométrico, com ajuda do equipamento HANNA<sup>®</sup>. Estes valores de potencial hidrogeniônico foram escolhidos conforme os resultados obtidos nos trabalhos apresentados por Barcelar (2012) e Dalponte (2015). As reações tiveram duração de 120 minutos e alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempos regulares (estoque, 30, 60, 90 e 120 minutos). As amostras retiradas foram centrifugadas e o sobrenadante diluído de 1:10 e analisado como descrito no item 3.2.7.1.



**Figura 11 – Banho Ultratermostático**  
**Fonte: Autoria própria (2017)**



**Figura 12 – Sistema para fotocatalise: a)-Lâmpada; b)- agitador magnético; c)-mangueira para temperatura; d)- mangueira para aeração; e) reator**  
**Fonte: Autoria própria (2017)**

### 3.2.4 Calcinação das esferas

Para determinar a quantidade de catalisador imobilizado realizou-se a calcinação de 1 g das esferas em uma mufla QUIMIS<sup>®</sup> durante 4 horas a 550°C. A massa de anatase imobilizada foi determinada pela diferença da massa inicial e final das esferas, conforme equação 16:

$$\text{massa}_{\text{anatase imobilizada}} = \text{massa}_{\text{esferas antes calcinação}} - \text{massa}_{\text{esferas após calcinação}} \quad (16)$$

### 3.2.5 Testes fotocatalíticos com TiO<sub>2</sub> imobilizado

Para realização desse teste as esferas de alginato imobilizadas foram peneiradas e deixadas para secar naturalmente sob papel toalha por 3 horas. Foi adicionado ao sistema (descrito no item 4.2.3) 1 ml do efluente, 500 mL de água destilada e 8,4 gramas de esferas imobilizadas, massa essa determinada conforme o item 4.2.6. A solução foi acidificada com o ácido nítrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup> até estabilizar seu pH em 5. As reações tiveram duração de 120 minutos e alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempos regulares (estoque, 30, 60, 90 e 120 minutos). Ao fim do processo as esferas do sistema foram peneiradas. As amostras retiradas foram diluídas na proporção de 1:10 e analisadas como descrito no item 3.2.7.1.

### 3.2.6 Testes Fotocatalíticos com a Água de Lavagem de Biodiesel Produzida no Laboratório

Um teste fotocatalítico com o efluente gerado no laboratório do Departamento de Engenharia Química da UTFPR - campus Ponta Grossa foi realizado. Para isso utilizou-se 1 mL do efluente do laboratório com a diluição de 1:1000 e adicionado a concentração de catalisador em suspensão de 1g.L<sup>-1</sup>. O pH do efluente foi alterado de 6,3 para 5 com ácido nítrico 0,1mol. L<sup>-1</sup>; As reações tiveram duração de 120 minutos e alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempos regulares (estoque, 30, 60, 90 e 120 minutos). As amostras foram centrifugadas e o e analisado como descrito no item 3.2.7.1.

### 3.2.7 Análises

#### 3.2.7.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As análises para a monitoração das taxas de degradação acompanharam a redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Esses testes foram realizados com o auxílio de kits da HACH®. A metodologia consiste em acrescentar a amostra de lixiviado a uma mistura de ácido sulfúrico e dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e digeri-la em um termo reator a  $150^\circ C$  durante 2 horas. Os valores de DQO são determinados a partir da quantidade de  $Cr^{+3}$ , medidos por meio de análise colorimétrica utilizando um espectrofotômetro.

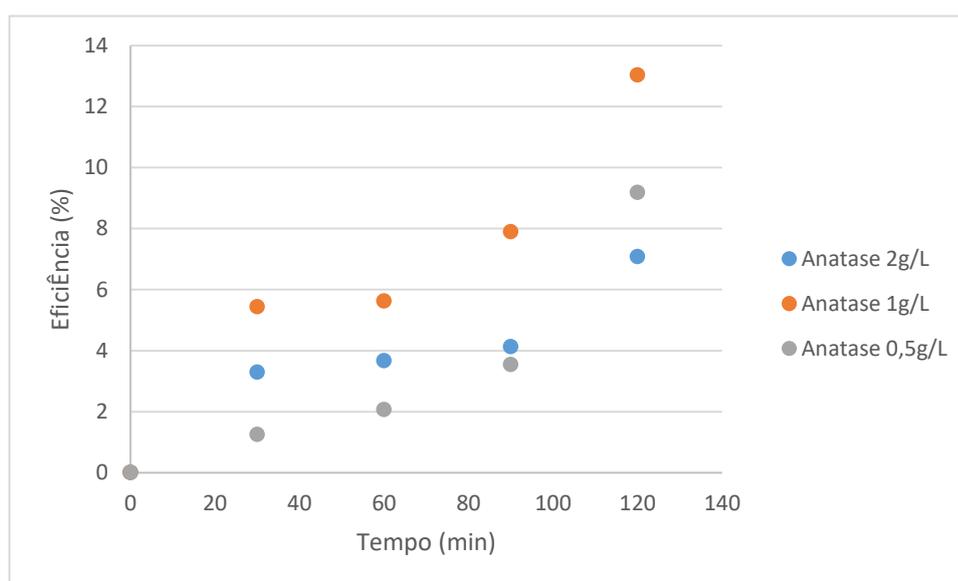
As medições de DQO foram realizadas na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE Verde) – Sanepar de Ponta Grossa.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS SOBRE O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE EM SUSPENSÃO

#### 4.1.1 Influência da Carga do Catalisador

No gráfico 1, são apresentados os dados da efetividade da degradação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) da amostra de água de lavagem do biodiesel industrial para diferentes concentrações de dióxido de titânio em função do tempo. Ensaio preliminares com o efluente concentrado demonstraram que não havia taxa significativa de degradação, além disso ultrapassava o limite de detecção do aparelho utilizado para a leitura da DQO, e desta forma, não foi possível obter a leitura das mesmas nessas condições. A partir destes dados, optou-se por fazer a diluição da amostra. Percebe-se que a melhor eficiência, em torno de 13 %, na degradação dos compostos foi na concentração de  $\text{TiO}_2$  de  $1\text{g.L}^{-1}$ .



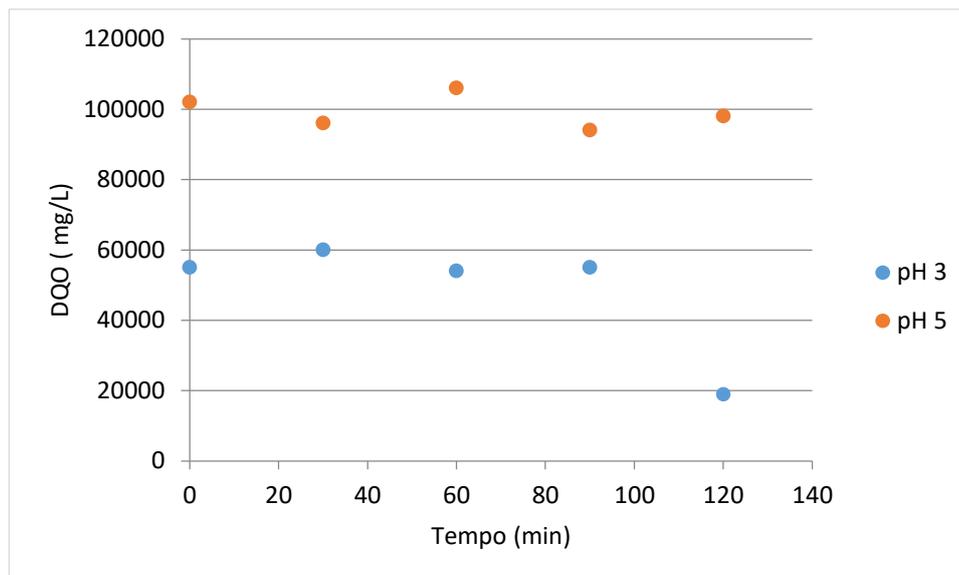
**Gráfico 1 –Efetividade na degradação da DQO de diferentes cargas de catalisador**  
**Fonte: Autoria própria (2017)**

Em seu trabalho, Freudenhämmer et al. (1997), cita que muitas vezes, recorre-se à diluição para otimizar a concentração inicial do efluente e conseqüentemente, do processo fotocatalítico, já que valores altos de concentração de contaminantes levam à diminuição da taxa de degradação. Isto está relacionado com a competição dos produtos de oxidação e/ou substratos por sítios ativos da superfície do catalisador, que assim, diminuem sua atividade e eficiência.

A concentração de dióxido de titânio de  $2\text{g.L}^{-1}$  foi a que menor eficiência (7,07%) teve na degradação dos compostos deste efluente. Este resultado é esperado, já que em valores muito elevados de concentração, há deposição do dióxido de titânio na superfície do efluente, diminuindo a taxa de reação fotocatalítica em decorrência do aumento da opacidade do meio, já que não há uma penetração efetiva de radiação (MELO, 2010). Já com valores de concentração menores do que os adequados para o tratamento deste efluente, ocorre o bloqueio do progresso da reação, já que não há  $\text{TiO}_2$  suficiente para absorver os fótons emitidos pela radiação e dar continuidade ao processo.

#### 4.1.2 Influência do pH

No gráfico 2, são apresentados os resultados da degradação do efluente em diferentes valores de pH, de 5 e de 3, com a concentração fixa de dióxido de titânio de  $1\text{g.L}^{-1}$ , já que esta foi a melhor concentração de catalisador, conforme resultados apresentados no gráfico 1 citado no item 4.1.1.



**Gráfico 2 – Degradação de DQO em diferentes pHs**  
**Fonte: Aatoria própria (2017)**

O pH é um dos fatores mais importantes de se levar em consideração para otimizar o processo de fotocatalise. Apesar deste tratamento poder ser realizado em qualquer faixa de pH, dependendo da composição do efluente, pode ser mais eficiente em meio ácido ou básico.

Nota-se que neste efluente, para o pH igual 3, houve uma degradação em relação à DQO inicial de 65,5%, enquanto para o pH igual a 5, houve instabilidade nos resultados, demonstrando não ser uma faixa de potencial hidrogeniônico adequada para o processo.

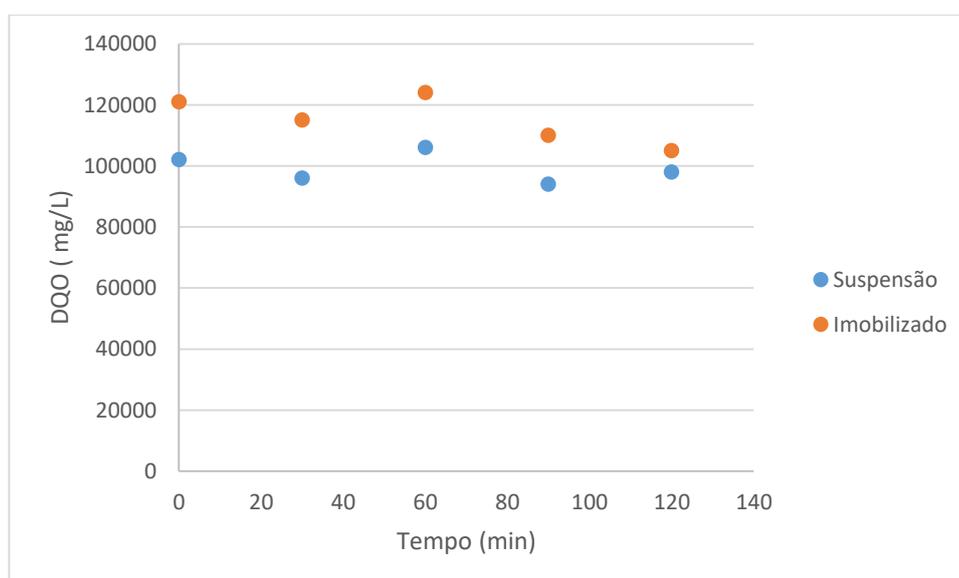
Barcelar (2012), também tratou a água proveniente do processo de lavagem de biodiesel, com resultados de maior eficiência na remoção da DQO no pH igual a 3. Para explicar este comportamento, Chen et al. (1999), em seu trabalho sobre a fotocatalização de álcoois e compostos organoclorados, afirma que o processo fotocatalítico do metanol é favorecido em condições de baixo pH e de baixa temperatura, já que ocorre melhor adsorção de álcool na superfície do dióxido de titânio.

Batista et al. (2014), estudando a descoloração e remoção da DQO dos percolados de aterro sanitário, também concluiu em seu artigo que se obtém melhores resultados de degradação no pH igual a 3, pois nos efluentes em geral, há a ocorrência de espécies aniônicas. Nesta faixa de pH, que está abaixo do ponto de carga zero, a superfície do dióxido de titânio está carregada positivamente,

favorecendo a adsorção. No caso de pH básico, o processo ocorre de maneira inversa. Neste sentido, para a degradação dos compostos gerados na produção do biodiesel (glicerol e resíduos), provenientes de uma matéria prima mista (de 60 % de óleo vegetal de soja degomado e 40% de gordura animal), ou seja, uma matriz complexa, pode ocorrer a formação de um efluente onde algumas espécies têm favorecimento de degradação em um baixo pH.

#### 4.2 TESTES DE FOTOCATÁLISE

Foram realizados experimentos de fotocatalise utilizando como fotocatalisador  $\text{TiO}_2$   $1\text{g. L}^{-1}$  imobilizado e os resultados comparados com o obtido com o ensaio realizado quando o fotocatalisador estava presente em suspensão. Estes experimentos foram realizados com o pH do efluente igual a 5, apesar de que foram alcançadas melhores taxas de degradação no pH igual 3. Isto é devido ao fato que, esta faixa de pH, não é um valor adequado para utilizar as esferas de alginato, já que se desintegram e perdem massa em meio muito ácido. No gráfico 3, estão presentes os valores de degradação dos compostos para os dois testes efetuados:



**Gráfico 3 – Comparação da degradação de DQO em suspensão e imobilizada.**  
**Fonte: Autoria própria (2017)**

Pode-se observar pelos valores que esta faixa de pH não é a ideal para o tratamento, pois ocorre uma instabilidade nos resultados obtidos, em função do tempo. Percebe-se este comportamento, ou seja, esta variação, ocorrendo tanto nos testes realizados para o tratamento do efluente utilizando o catalisador em suspensão quanto para o catalisador imobilizado, porém, a fotocatalise por suspensão do catalisador ainda apresenta menores quantidades de DQO do que a fotocatalise com o sistema imobilizado. Segundo Teixeira e Jardim (2004), este fato pode ser explicado ao relacionar o fotocatalisador em suspensão com a diminuição da resistência de massa entre os radicais  $\bullet\text{OH}$  e os contaminantes presentes no efluente.

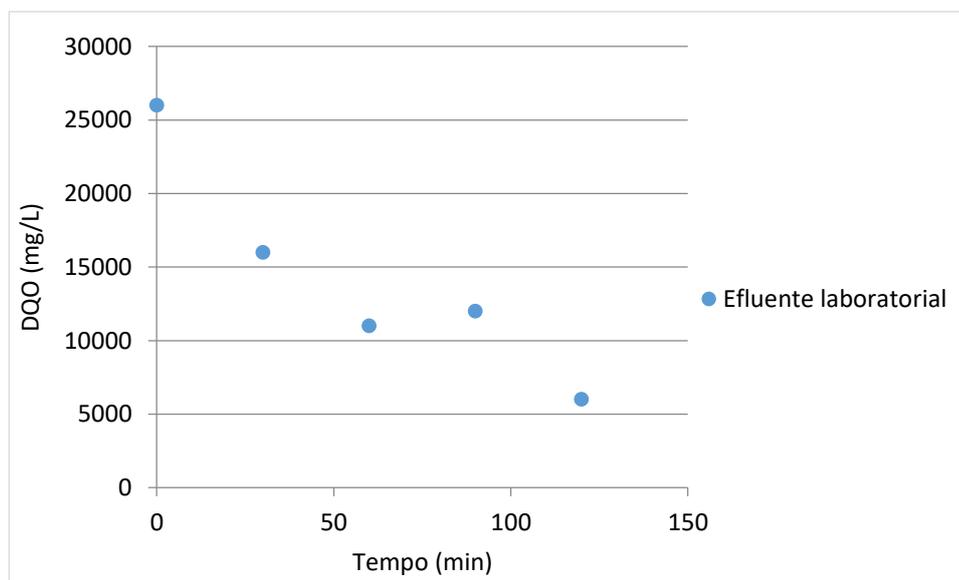
Com o catalisador imobilizado, apenas a quantidade deste, presente na superfície das esferas de alginato, consegue realizar a fotocatalise e assim, a área de contato efetiva entre o dióxido de titânio e o substrato é escassa. Nessas condições, a atividade fotocatalítica não é muito eficiente, já que não há muita formação de radicais com potencial degradativo (ALBARELLI et al., 2009 apud DALPONTE, 2015).

Alguns fatores, segundo Rincón e Pulgarín (2003), podem influenciar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio imobilizado, como a diminuição da superfície específica disponível à luz; limitação da difusão de oxigênio nas camadas mais profundas do catalisador imobilizado; a distância média entre o efluente e o  $\text{TiO}_2$  aumenta e causa uma diminuição na probabilidade do ataque do radical hidroxila ao substrato; o suporte utilizado para a imobilização pode favorecer a recombinação do par elétron/lacuna, diminuindo a atividade fotocatalítica. Após secas, as esferas podem adquirir opacidade, o que pode explicar a redução da eficiência do tratamento (POZZO, BALTANÁS e CASSANO, 1997 apud DALPONTE, 2015).

#### 4.3TESTE DE FOTOCATÁLISE EM SUSPENSÃO COM EFLUENTE PROVENIENTE DE LABORATÓRIO

Foram realizados experimentos com o efluente gerado no laboratório do Departamento de Engenharia Química da UTFPR- campus Ponta Grossa. Este efluente é resultado do processo de lavagem de biodiesel reagindo óleo de soja e etanol. Foi utilizado como fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  na concentração de  $1\text{g. L}^{-1}$  em

suspensão. Os resultados obtidos na degradação de DQO desse ensaio foram apresentadas no gráfico 4, demonstrando que há uma efetiva redução em relação ao ponto inicial, comprovando que o processo de fotocatalise pode ser utilizado para o tratamento do lixiviado gerado no laboratório.



**Gráfico 4 – Taxa degradação da DQO do efluente proveniente do laboratório.**  
**Fonte: Autoria própria (2017)**

Pode-se perceber uma significativa diferença entre os resultados de degradação de DQO obtidos neste ensaio, com este efluente e nos outros anteriores, com o efluente da empresa “X”. A água de laboratório apresentou uma taxa de efetividade de 76,923% em seu tratamento, já a de origem industrial apresentou uma instabilidade durante o processo, resultando na elevação, em alguns pontos, da Demanda Química de Oxigênio, quando submetidas às mesmas condições de processo. As diferenças também ocorrem nos valores iniciais das DQOs antes de passar pelo tratamento fotocatalítico. A DQO inicial do lixiviado gerado no laboratório foi de 26000 mg/L, enquanto que a do industrial foi de aproximadamente 90000 mg/L.

Essa disparidade nos resultados de DQO pode ser justificada pelas diferenças no processo de produção do biodiesel das amostras. O efluente gerado pela empresa “X” é produzido por meio de uma mistura de óleo vegetal e gordura animal, o que o torna uma matriz complexa, e dificulta o tratamento. A água gerada no laboratório do Departamento de Engenharia Química é produzida apenas com o

óleo de soja, por isso é mais fácil de ser tratada. Além desse fato, o resíduo industrial pode conter outros contaminantes, uma vez que essa água pode estar sendo reutilizada em outros processos dentro da empresa.

A coloração presente nesses efluentes também se apresentou com características muito distintas. A água proveniente do processo industrial possui tonalidade amarronzada, aproximando-se da cor de um óleo, enquanto que a água gerada no laboratório apresentou-se esbranquiçada. Outro fato que pode influenciar nos resultados é a presença de glicerina residual nas amostras, que no caso do laboratório, em que os ensaios são realizados em pequenos volumes, é mais fácil de ser removida.

## 5 CONCLUSÃO

O estudo do processo de fotocatalise heterogênea, para degradação da água de lavagem do biodiesel (efluente industrial), se mostrou possível. Os resultados obtidos, pela análise de DQO, indicaram que ocorre a influência do pH, escolha do catalisador (imobilizado e em suspensão), em particular, o tipo de matriz utilizada, na degradação do efluente.

O processo de degradação, em alguns ensaios, possivelmente foi influenciado pela formação de compostos intermediários, que vão se formando ao longo do processo. Com isto, ocorreu uma variação da DQO em função do tempo. Por outro lado, um processo de degradação uniforme ocorreu para o tratamento da água de lavagem do biodiesel produzido em laboratório, em condições específicas.

Desta forma, pode-se que o presente trabalho dê um direcionamento para futuras pesquisas visando o tema de tratamento fotocatalítico de efluentes com matrizes complexas, além de reforçadores para a imobilização poder ser utilizada em pH ácidos, para tornar o processo mais viável e efetiva.

## REFERÊNCIAS

ABREU, C.R.F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil: aplicação de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado dopado com metais de transição.**2008. Dissertação (Mestrado). Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 2008.

ALALM, M.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Solar photocatalytic degradation of phenol by TiO<sub>2</sub>/AC prepares by temperature impregnation method. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 2, p. 835-844, 2016.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural. Biodiesel- Introdução. Brasília: 2014. Disponível em:<  
<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1298477986937>>. Acesso em: 03 jun. 2016.

BARCELAR, A. da C. J. **Tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) de águas ácidas de lavagem de biodiesel.**2012. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

BATISTA, G.; et al. Fotocatálise aplicada no estudo da descoloração e remoção da DQO dos percolados de aterro sanitário. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.35, n.2, p. 121-130, 2014.

BILA, D.M.; AZEVEDO, E.B.; DEZOTTI, M. Ozonização e processos oxidativos avançados. In: DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers, p. 243-308, 2008.

BIODIESELBR. Destaques de 2006. Disponível em:<  
<http://www.biodieselbr.com/destaques/2006.htm> >. Acesso em: 14 maio 2016.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, p.9.

BORGES, S.S. **Imobilização de dióxido de titânio em diferentes suportes para a degradação fotocatalítica de fármacos.** 2015. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2015.

BRANDÃO, K. S. R.; et al. Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. **Biodiesel o novo combustível do Brasil.** Maranhão. p 141- 146, 2017.

BRITO, J. F.; et al. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Revista Química Nova** v.35, n.4 São Paulo, 2012.

CÁNEPA, D. L. **Alternativas de constituição da cadeia produtiva do biodiesel na perspectiva dos centros de P&D.** 2004. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Agronegócios, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid state chemistry**, v.32, n.1, p. 33-177, 2004.

CHEN, S.; et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, 113, p. 114-120, 2012.

CHING, W.H.; RODRIGUES, C.W. Cartilha biodiesel. São Paulo: 2010. Disponível em: <[https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116\\_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/NT00035116_000gihb7tn102wx5ok05vadr1szzvy3n.pdf)>. Acesso em: 25 mai. 2016.

CONAMA. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.** Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 de maio de 2011 nº 92, págs. 89. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 05 maio 2017.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S..Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja utilizado em frituras. **Revista Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537. 1999.

CULPI, T. A.; et al. Importância de parâmetros de controle na elaboração de micropartículas de Ca<sup>2+</sup> -Alginato. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 11, n. 1, 2010.

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato.** 2015. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

DE BONI, et al. Tratamento físico- químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. **Periódico Tchê Química**, Porto Alegre: 2007 v. 4, n. 7, ISSN 1806- 0374. 2007

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.

DOMÉNECH, X. A.; et al. TiO<sub>2</sub> photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.30, n.3, p.359-373, 2001.

FACCINI, C. S.; et al. Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. *J. Braz. Chem. Soc. São Paulo*, Mar. 2011 vol.22 n°.3.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura**. Relatório de estágio – QUERCUS; Centro de Informação de Resíduos, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2003.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Paulo. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Revista Química Nova**, v.23, n.4, p. 504-511, 2000.

FREUDENHAMMER, H. et al. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. **Water Science and Technology**, v.35, n.4, p. 149-56, 1997.

GÁLVEZ, J. B.; et al. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogênea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.

GARCIA-CRUZ, C.H., et al. Bacterial alginate: technological aspects, characteristics and production. **Revista Química Nova**, v.31, n.7, p.1800-1806, 2006.

GASPARONE, S. Avança projeto de indústria de metanol. *Tribuna do Pampa*. Candiota, 31 de jul. 2016.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.9, n. 1, p. 1-12, 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3, p. 501-551, 2004.

GRANGEIRO, Rosa V. G. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. 2009. 56 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

GUPTA, V.K.; et al.. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous suspensions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 1, p. 12-17, 2012.

HARIKUMAR P. S.; JOSEPH L.; DHANYA, A. Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Environmental Engineering & Ecological Science**, v. 2, n. 1, p. 2, 2013.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v.53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social. Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações, **Série Caderno de Altos Estudos**, v. 1, 2004.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste management**, v.13, n.15, p.361-377, 1993.

KHATAEE, A.R.; KASIRI, M.B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 328, n.1, p. 8-26, 2010.

KONSTANTINOU, I.K.; ALBANIS, T.A.. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. **Applies Catalysis B: Environmental**, v. 49, n.1, p.1-14, 2004.

KRAWCZYK, T. Biodiesel. Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. **United States Inform**, v. 7, n. 8, p.800-815, 1996.

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

LIMA, D.O.; SOGABE, V.P.; CALARGE, T.C.C. Uma análise sobre o mercado mundial do biodiesel. 2008. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/9/718.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2016.

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

MATTHEWS, R. W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. *Journal of the Chemical Society, Fraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v.80, n.2, p. 457-471, 1984.

MELO, M.B.S. Aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes de lavagem do biodiesel. Disponível em: <<http://aquimbrasil.org/congressos/2010/arquivos/T90.PDF>>. Acesso em: 16 mai. 2017.

MILLS, A.; LEE, S.K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial application. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 152, n. 1, p. 233-247, 2002.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Identificação das Alternativas Tecnológicas de Controle, Tratamento e Reuso de Resíduos Industriais. 2006. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa\\_pnla/\\_arquivos/item\\_8.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_8.pdf)>. Acesso em: 5 maio 2017.

MME. Ministério de Minas e Energia. Biodiesel: perguntas frequentes. Brasília: 2016 Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>. Acesso em: 14 maio 2016.

MME. Ministério de Minas e Energia. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel. Brasília: 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>>. Acesso em: 03 jun. 2016.

MME. Ministério de Minas e Energia. Boletim mensal dos combustíveis renováveis: outubro 2016. Brasília: 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/06-01-2016+-+Boletim+DCR+n%C2%BA+94+-+dezembrode+2015.pdf/0b7243ac-0043-4f08-8d2c-45a1ba97fb6f>>. Acesso em: 16 maio 2017.

MORAES, P. B. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. Tese (Pós Doutorado). Universidade Federal do Paraná, 2005.

MELO, R.F.P.; BAUTITZ, I.R.; MELO, S.A.S.; TROVÓ, A. G. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. *Revista Química Nova*, v.32, n.1, p.188-197, 2009.

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

PAPAGEORGIU, S. K.; et al. Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment process. **Water Research**, 46, p. 1858-1872, 2012.

PARENTE, E.J.S. BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. 2003. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/345692-Biodiesel-uma-aventura-tecnologica-num-pais-engracado.html>>. Acesso em: 15 abr. 2016.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous/intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.44, n.3, p.263-84, Aug. 2003.

RODRIGUES, M.B.; et al. Degradação fotocatalítica de TNT utilizando TiO<sub>2</sub> e ZnO suportado em esferas de alginato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. Florianópolis: ICTR, 2004. p.3164-3173.

RODRIGUES, M.M. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. 2007. Dissertação (Mestrado - Programa de pós-graduação em engenharia química.) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M.. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management** 30 799–803, 2010.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C.E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Revista Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811. 2003.

SANTOS, Valquíria Claret dos; KONDO, Márcia Matiko. Imobilização de TiO<sub>2</sub> em concreto: Fotodegradação de clorofórmio e fenol. **Revista Química Nova**, vol.29 n°.2 , São Paulo, Mar/Apr.2006.

SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 121, p. 263-270, 2015.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. **Environmental Progress**, v. 14, n. 2, p. 88-103, 1995.

SHU, Z.; BOLTON, J.R.; BELOSEVIC, M.; EL DIN, M.G. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Water research**, v. 47, n. 8, p. 2881-2889, 2013.

SILVA, L. P. **Modificação e Imobilização de TiO<sub>2</sub> visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea.** 2007. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

SIRTORI, C.; FREITAS A. M.; FUJIWARA S. T.; PERALTA-ZAMORA, P. Photocatalytic Degradation of Camphor by suspended and immobilized Photocatalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, 2012.

SMITH, B.C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Copyrighted Material, United States of America. Second Edition. 2011.

SMIDSROD O., Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry, Properties, Production and Patents. Chapter 1 – Alginates from Algae. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2000.

SOTTORIVA, P.R. da S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados.** 2002. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2002,

TAROZO, R. **Processo fotoquímico na degradação de combustível fóssil e biodiesel.** 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2005.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v.3, p.83, 2004.

VALVERDE et al. Efluente de biodiesel tratado por eletrofloculação: uma proposta do reuso da água. In. 54° Congresso Brasileiro de Química, Natal, Rio Grande do Norte, nov.2014. **Química e sociedade: motores da sustentabilidade.** Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/13/6205-18088.html>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

VAN GERPEN, J. et al. Biodiesel Production Technology. 2004. Subcontractor Report WREL/SR- 510- 36244, jul.2004.

WANG, K.H.; TSAI, H.H.; HSIEH, Y.H. The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO<sub>2</sub>supported on glass bead. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.17, n.1, p. 313-320, 1998

ZHENG, S.; JIANG, W.; CAI, Y.; DIONYSIOU, D.D.; O'SHEA, K.E. Adsorption and photocatalytic degradation of aromatic organoarsenic compounds in TiO<sub>2</sub> suspension. **Catalysis Today**, v. 224, p. 83-88, 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Revista Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.