



II-249 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA SOLAR DE EFLUENTES GERADOS EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alessandra dos Santos Silva ⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Libânia da Silva Ribeiro: Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Carlos Antônio Pereira de Lima

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (1993), Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Paraíba, UFPB (2002), Professor Doutor do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (1993), Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Paraíba, UFPB (2002), Professora Doutora do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

Fernando Fernandes Vieira

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB (1989), Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Paraíba, UFPB (2002), Professor Doutor do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, UEPB.

Endereço ⁽¹⁾: Rua João Maria Ribeiro, 70 A Liberdade – Campina Grande – PB – CEP:58105-253 – Brasil – Tel.: (83) 8833-6296 email: alessandrasantos11@gmail.com

RESUMO

Por ser uma alternativa barata e eficiente no combate ao efeito estufa e a outros problemas ambientais, o biodiesel esta cada vez mais ganhando espaço no mercado produtivo. Produzido através de fontes renováveis, substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores a diesel. Seu processo de fabricação envolve uma gama de compostos e por isso, após fabricado o biodiesel precisa ser lavado, afim de que seus contaminantes sejam diluídos e fique de acordo com as especificações do mercado. É essa lavagem (diluição) que gera o efluente. Por conter alto teor alcalino, além de sabão, resíduo de biodiesel e metanol, este efluente deve receber tratamento adequado antes de ser lançados no meio ambiente. Para tratamento de efluentes de difícil degradação a fotocatalise heterogênea tem se mostrado bastante eficiente, uma vez que essa técnica se baseia na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), capaz de oxidar e mineralizar compostos orgânicos e reduzir metais. O objetivo desta pesquisa é a aplicação da fotocatalise em efluentes gerados em processos de produção de biodiesel, visando reduzir sua carga poluidora. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba. O sistema experimental consiste em um reator do tipo calha parabólica, irradiado por luz solar. O efluente permaneceu no reator durante 4 horas sob recirculação. Durante o processo, amostras são retiradas a cada 30 minutos, para acompanhar a variação da DQO. Os resultados obtidos mostram reduções aproximadas de 49%, na carga poluidora do efluente, mostrando que o processo fotocatalítico apresenta eficiência na redução da carga poluidora deste efluente.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente de biodiesel, Fotocatalise heterogênea, Reator solar.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis sempre foram de grande importância para o mundo, porém as previsões mostram que eles estão em processo de extinção. Assim, se essas previsões se confirmarem, haverá sérias consequências políticas e econômicas para todo o planeta. Porém, o uso contínuo desses combustíveis fósseis também representa uma grave ameaça à atmosfera e ao meio ambiente, principalmente pelo lançamento no ar de grandes quantidades de gases poluentes. Assim, seja pela previsão de um esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, seja pela poluição do meio ambiente causada por sua queima, a necessidade de desenvolver novas alternativas de energia é vital.



Em função desta problemática, o mundo passa a investir em fontes de energia renováveis, as chamadas “fontes alternativas de energia” que ganham cada vez mais espaço, por não prejudicarem a natureza e por serem renováveis. Por isso, essas fontes de energia devem assumir papel crescente na matriz energética mundial com técnicas mais avançadas e preocupadas com o meio ambiente (MOTHÉ *et al.*, 2001).

Dentre as fontes de energia renováveis, os biocombustíveis vêm ganhando destaque em cenário mundial, por serem alternativas baratas e eficientes no combate ao efeito estufa e por sua produção utilizar matérias primas como: cana-de-açúcar, palma, plantas oleaginosas, biomassa florestal e resíduos agropecuários. São exemplos de biocombustíveis: etanol, biodiesel e carvão vegetal. Dentre estes, o biodiesel cada vez está ganhando espaço, no mercado produtivo.

Segundo Rohr (2002), o biodiesel apresenta como principais vantagens a redução proporcional da emissão de enxofre em 98%, de monóxido de carbono em 70%, de fuligem em 50%, de aromáticos em 30% e de gases do efeito estufa em até 100%. Trazendo uma série de benefícios associados à redução dos gases de efeito estufa, e de outros poluentes atmosféricos, além da redução do consumo de combustíveis fósseis.

O Biodiesel é um Combustível natural usado em motores diesel, produzido através de fontes renováveis, que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores a diesel. Ele pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Esta última mais utilizada consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador. Desse processo também se extrai a glicerina, empregada na fabricação de sabonetes e outros cosméticos.

O biodiesel após fabricado contém em sua formulação água, glicerina, álcool e metais. Todos esses componentes precisam ser diluídos para que o produto fique dentro das especificações comerciais. No processo tradicional essa diluição é feita em torres de lavagem, onde se aplica água e depois o produto é passado em uma centrifuga que separa água do biodiesel. Ao final do processo de obtenção do biodiesel, a fase mais densa é composta de glicerina bruta, impregnada com excesso de água e impurezas inerentes a matéria prima. A fase menos densa é formada de biodiesel. Dependendo do processo utilizado pode haver ou não efluente de lavagem do biodiesel.

Para processos que geram efluentes na lavagem, o tratamento é físico-químico com sistema de eletrólise. A Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) do efluente é na faixa de 3.000 a 4.000 ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$), enquanto que a Demanda Química de Oxigênio (DQO) é de 60.000 a 80.000 ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$). Os principais componentes do efluente de lavagem do biodiesel são ácidos, bases e sais. Para cada tonelada de biodiesel processado, 20% é efluente gerado (HOCEVAR, 2001).

Entre os processos existentes para tratamento de efluentes de difícil degradação, temos a fotocatalise heterogênea. Uma técnica recente, cujo princípio se baseia na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), devido à adsorção de fótons por um semicondutor, que age como um catalisador produzindo os radicais reativos, os quais são agentes altamente oxidantes, que podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos e reduzir metais. O uso dessa técnica necessita de uma fonte de energia para ativar o agente catalisador. A energia corresponde àquela transportada pela radiação ultravioleta curta de comprimento de onda de 388 nm ou menos (LIMA, 2002)

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba. O sistema experimental consiste em um reator fotocatalítico do tipo calha parabólica, irradiado por luz solar. O reator fabricado em alumínio possui dimensões de 70 x 50 cm. Sua forma parabólica foi definida com o objetivo de absorver o máximo de radiação solar. No foco da parábola encontra-se um tubo de vidro pirex transparente, por onde o efluente passa e absorve a luz solar (figura 1).

Para que a reação fotocatalítica ocorra é necessário a utilização de um semicondutor. O dióxido de titânio (TiO_2) em suspensão foi utilizado como fotocatalisador, permitindo o estudo da eficiência na degradação do efluente gerado em processos de produção de biodiesel. Essa redução ocorrerá sob a ação de diferentes cargas do catalisador, diferentes pH e diferentes vazões.



O efluente utilizado foi produzido sinteticamente em laboratório, a partir de uma caracterização bruta do efluente real. A este efluente foi adicionado glicerina, 0,1% de biodiesel (porção resultante da lavagem) e radicais do tipo Cl^- , Mg^+ , Ca^{2+} , $\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^- , Na^+ , OH^- , para que o efluente apresentasse cloretos, dureza e alcalinidade em concentrações semelhantes ao efluente real.

Em cada experimento foi utilizado 1500 mL do efluente e a esse adicionado diferentes cargas do catalisador dióxido de titânio (0,1 e 0,5 %), diferentes pH (5,0 e 9,0) e diferentes vazões (208,8 e 226,8 L/h). O efluente permaneceu no reator durante 4 horas sob recirculação e exposição ao sol, durante o período das 10 às 14 horas. Durante o processo, amostras são retiradas a cada 30 minutos, para acompanhar a da DQO. As análises seguiram determinação de acordo com normas padrão (APHA, 1998).



Figura 1. Reator fotocatalítico

Com o objetivo de aperfeiçoar o processo da fotocatalise no tratamento do efluente de lavagem de biodiesel, foi realizado um planejamento experimental ²³, no qual se obtém 8 experimentos realizados. O planejamento experimental consiste em analisar o efluente frente à influência dos parâmetros: pH, carga do catalisador e vazão. Na tabela 1 é apresentado o planejamento experimental utilizado nesta pesquisa.

Tabela 1: Planejamento experimental

Parâmetros	- Níveis	+
pH do meio	5,0	9,0
Carga TiO_2 (%)	0,1	0,5
Vazão (L/h)	208,8	226,8

RESULTADOS

Para que o efluente gerado na produção do biodiesel possa ser lançado no meio ambiente, seus parâmetros precisam estar dentro das normas especificada pela legislação. Neste trabalho, foram feitas análises para determinações dos índices de redução de DQO, após passar pelo processo fotocatalítico.

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos através dos experimentos realizados seguindo o planejamento experimental, por meio da qual se obtiveram resultados satisfatórios de redução da DQO.

Nas figuras 2 e 3, são apresentadas as reduções da DQO para os experimentos feitos no reator solar, envolvendo pH (5,0 e 9,0), respectivamente. Em ambos os gráficos são apresentados às cinéticas de degradação para as diferentes cargas do catalisador (0,1 e 0,5%) e diferentes vazões (208,8 e 226,8 L/h) analisadas nesta pesquisa.

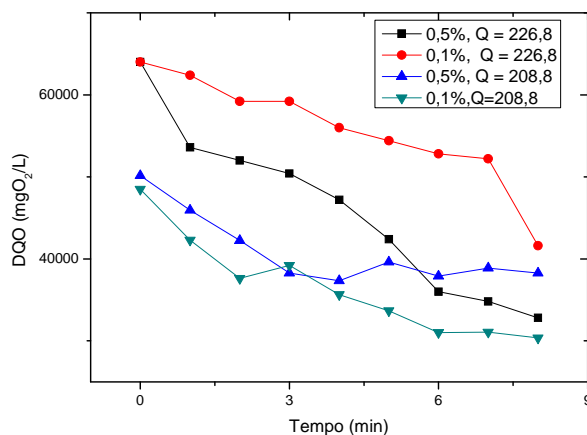


Figura 2: Redução da taxa de DQO para os experimentos realizados em pH 5,0.

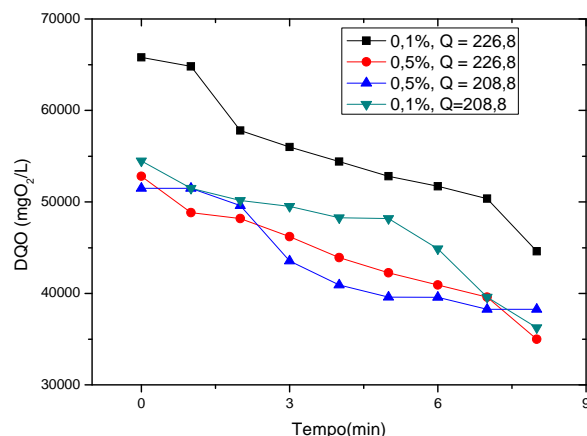


Figura 3: Redução da taxa de DQO para os experimentos realizados em pH 9,0.

Analisando as figuras 2 e 3, pode-se observar a redução da Demanda Química de Oxigênio para o efluente de lavagem de biodiesel, em alguns experimentos houve resultados mais significativos que em outros, isso pode ser atribuído aos diferentes parâmetros utilizados nesta pesquisa (pH, vazão, carga do TiO_2) e principalmente as intensidades de radiação ultravioleta, que variam muito ao longo do período de exposição do efluente a luz solar.

A reação fotocatalítica pode ocorrer em qualquer pH, porém dependendo da composição do efluente ela pode se processar de maneira mais eficiente no pH ácido ou no básico. O melhor desempenho, em determinado pH pode estar condicionado a uma característica bem particular do TiO_2 , que em solução apresenta características anfóteras, isto é, possui propriedades ácidas e básicas indiferentes, que favorecem a adsorção do efluente de lavagem de biodiesel sobre a partícula de dióxido de titânio.

As figuras 4 e 5 apresentam a influência da vazão (208,8 e 226,8 L/h) nas reduções da DQO. Em ambos os gráficos são apresentadas as reduções para as diferentes cargas do catalisador (0,1 e 0,5%) e diferentes pH (5,0 e 9,0).

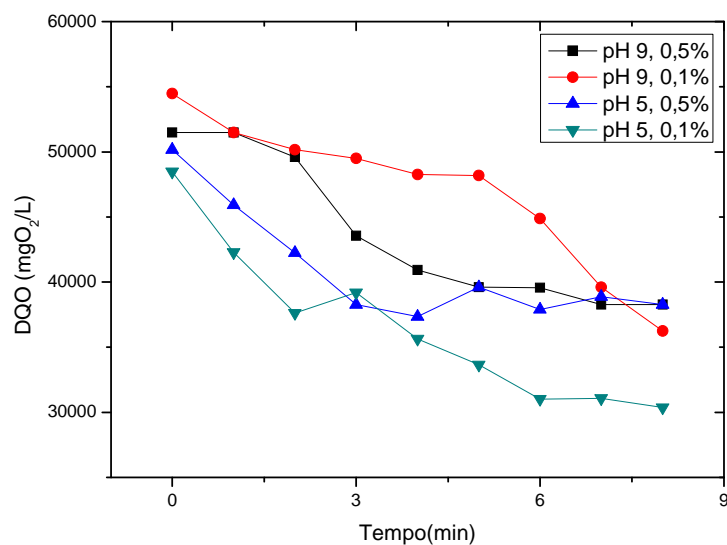


Figura 4. Redução da DQO para os experimentos realizados com vazão de 208,8 L/h.

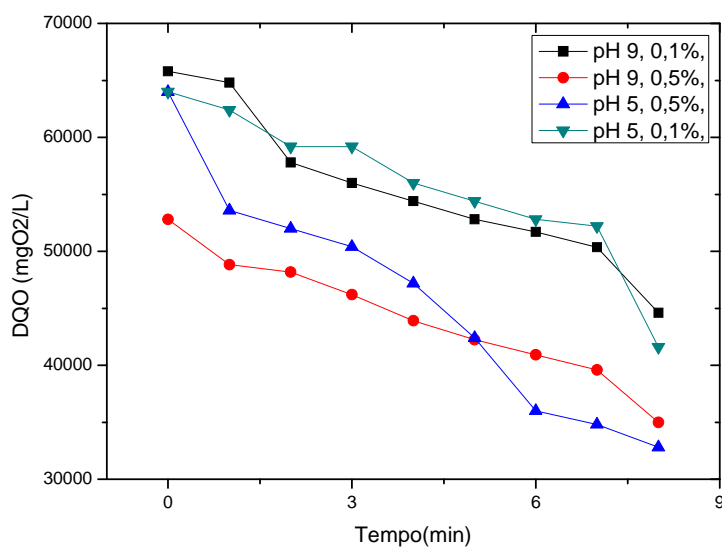


Figura 5. Redução da DQO para os experimentos realizados com vazão de 226,8 L/h.

A vazão também é um fator que pode influenciar na eficiência do processo, uma vez que, mais efluente recirculando implica em um maior tempo de residência do efluente no reator e uma maior exposição do mesmo à radiação ultravioleta, nesta pesquisa, as diferenças nas vazões utilizadas não foram muito significativas devido a problemas operacionais da bomba.

Nas figuras 6 e 7, são observadas a influência da carga do dióxido de titânio, 0,1 e 0,5%, nas reduções da DQO para os experimentos com pH (5,0 e 9,0) e vazões (208,8 e 226,8 L/h).

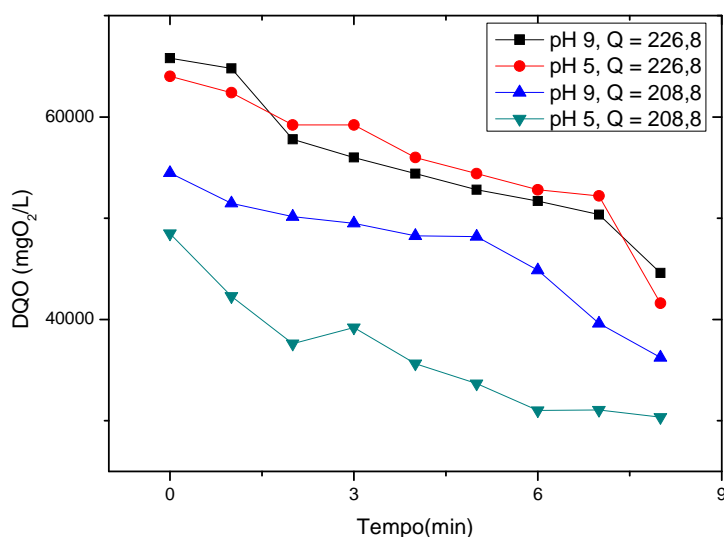


Figura 6. Influência da carga 0,1%, do TiO_2 na redução da DQO.

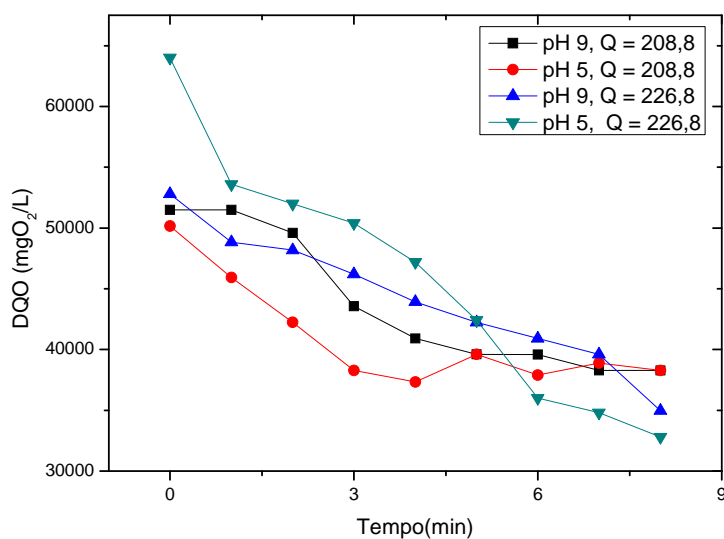


Figura 7. Influência da carga 0,5%, do TiO_2 na redução da DQO.

A carga do catalisador (TiO_2) é um fator que pode influenciar muito na reação fotocatalítica, pois em concentrações muito elevadas impede a penetração da luz e o melhor desempenho da reação, já em concentrações pequenas impossibilita o desenvolvimento da reação, pois pouco TiO_2 absorverá a radiação. Em concentrações ideais a carga do catalisador favorece o aumento da velocidade, devido à maior quantidade de sítios ativos que absorvem a luz incidente e conseqüentemente a geram mais radicais hidroxilas.



CONCLUSÕES

Os resultados mostram que o processo fotocatalítico apresenta eficiência na redução da carga poluidora do efluente do processo de produção do biodiesel, pois embora as reduções não sejam tão expressivas deve-se levar em consideração a elevada carga poluidora efluente, que apresenta DQO em torno de 66.000 mgO₂/L. A adição de íons inorgânicos no efluente, produzido sinteticamente, também foi um fator que contribuiu para a minimizar a eficiência do processo, uma vez que estes íons agem desacelerando a degradação.

Os resultados mais eficientes foram aqueles realizados em pH ácido, carga do catalisador 0,5% e vazão de 226,8 L/h levando a uma redução de 48% na DQO, mostrando que o processo fotocatalítico demonstra ser uma técnica promissora para efluentes de difícil degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20. ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 1998.
2. MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura animal. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha, Brasil 2001.
3. GOSWAMI, D.Y., A Review of Engineering Developments of Aqueous Phase Solar Photocatalytic Detofication and Desinfection Processes, *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 119, p. 101-107, 1997.
4. HOCEVAR, L. Biocombustível de oleos e gorduras residuais – a realidade do sonho. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha, Brasil 2001.
5. LIMA, C. A. P. Contribuição ao desenvolvimento de um reator fotocatalítico solar: Estudo dos parâmetros radioativos. João Pessoa – PB: Universidade Federal da Paraíba UFPB, 2002, 142p. (Tese de doutorado).
6. ROHR, O. Green biodiesel na economic challenge for the beginning of the 3rd Millennium in: 93rd AOCS Annual Meeting & Expo palais des Congres de Montreal, Canadá May 5-8, 2002.