



## **Fotocatálise heterogênea usando pó de rocha para tratamento de efluente.**

### **Maryane Pipino Beraldo de Almeida**

Doutoranda, Unoeste, Brasil.  
Maryane\_beraldo@hotmail.com

### **Jacqueline Roberta Tamashiro**

Professora Doutora, Unoeste, Brasil.  
jtamashiro@outlook.com.br

### **Pollyana Saori Shimada**

Mestranda, Unoeste, Brasil.  
polly\_ana\_shimada@outlook.com

### **Lucas Henrique Pereira Silva**

Professor Doutor, Unoeste e IFSP, Brasil.  
lucashpsilva@ifsp.edu.br

### **Fábio Friol Guedes de Paiva**

Professor Doutor, Unoeste e UNIVAG, Brasil.  
fabio.vha@hotmail.com

### **Angela Kinoshita**

Professora Doutora, Unoeste, Brasil.  
angela@unoeste.br

## RESUMO

O setor industrial busca constantemente métodos que impulsionem a produção, reduzam custos e sejam ecologicamente viáveis para seus subprodutos e resíduos. A vinhaça, um subproduto da indústria sucroalcooleira produzido em volumes impressionantes - entre 13 e 18 litros para cada litro de etanol fabricado - é comumente empregada na fertirrigação. No entanto, o descarte excessivo desse resíduo no solo pode resultar em danos significativos ao longo do tempo. Nesse contexto, várias pesquisas estão em andamento para identificar técnicas viáveis de tratamento desse efluente. A fotocatalise heterogênea, um processo oxidativo avançado, tem se mostrado eficiente em muitos casos, embora o uso de subprodutos como fotocatalisadores ainda seja pouco explorado na literatura. Este estudo investiga a fotocatalise heterogênea como uma técnica eficiente para tratar tanto a vinhaça quanto efluentes sintéticos contendo corante azul de metileno. Ao utilizar diferentes concentrações de pó de rocha basáltica como fotocatalisador, os experimentos demonstraram uma redução de até 98,3% na concentração de corante e reduções na demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da vinhaça, até 4,4% e 70,8%, respectivamente. Apesar da DQO não apresentar variação expressiva, a redução significativa na DBO indica uma eficácia considerável do tratamento. Esses resultados não apenas oferecem uma alternativa para a gestão da vinhaça e aproveitamento de subprodutos como o pó de rocha, mas também contribuem para o avanço do conhecimento sobre o tratamento de efluentes industriais, promovendo uma indústria mais sustentável e consciente do meio ambiente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pó de rocha. Fotocatalise. Vinhaça.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o setor industrial tem enfrentado um desafio crucial de equilibrar o crescimento da produção com a preservação ambiental. Esta demanda urgente tem impulsionado a busca por métodos inovadores que sejam tanto economicamente viáveis quanto ecologicamente responsáveis no gerenciamento dos subprodutos e resíduos líquidos resultantes das atividades industriais.

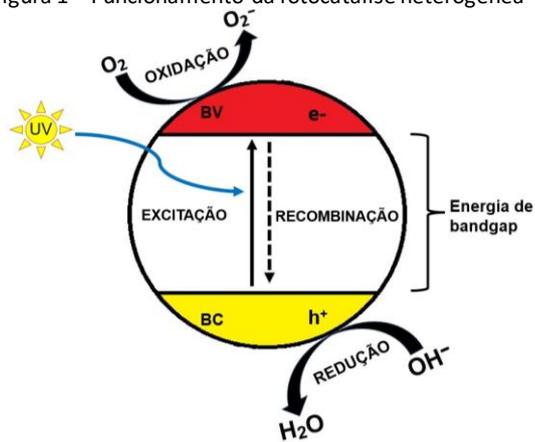
Um desses desafios críticos reside na gestão da vinhaça, um efluente gerado durante o processo de produção de etanol de cana-de-açúcar. Para cada litro de etanol produzido, uma quantidade alarmante de 13 a 18 litros de vinhaça é gerada, totalizando um volume exorbitante de  $2,38 \times 10^7 \text{ m}^3$  por ano (HOARAU *et al.*, 2018; KUSUMANINGTYAS *et al.*, 2020). Embora comumente utilizada na fertirrigação, o descarte inadequado da vinhaça e sua exposição prolongada ao solo desencadeiam impactos ambientais graves. A saturação do solo com potássio, sulfatos e íons metálicos, a salinização, a lixiviação de nutrientes e a acidificação permanente dos solos e dos recursos hídricos são apenas algumas das ramificações negativas desse problema (BULLER *et al.*, 2021; COELHO *et al.*, 2018; FUESS, LUCAS TADEU; GARCIA, 2014).

Estudos detalhados têm revelado os potenciais impactos dos resíduos e subprodutos da indústria sucroalcooleira nos recursos hídricos, solos e atmosfera (CARPANEZ *et al.*, 2022; CARRILHO; LABUTO; KAMOGAWA, 2016; FUESS, LUCAS T.; RODRIGUES; GARCIA, 2017). A magnitude desses impactos está diretamente relacionada às concentrações liberadas no meio ambiente, à duração do manejo da vinhaça e à resiliência dos sistemas naturais. Diante desse cenário desafiador, torna-se necessário explorar técnicas inovadoras que possam ser aplicadas a esses efluentes, a fim de mitigar os efeitos adversos associados.

Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea emerge como uma solução promissora. Este processo oxidativo avançado (POA) tem demonstrado eficácia na degradação de componentes de soluções aquosas e apresenta um potencial significativo no tratamento de

efluentes industriais. Operando por meio de semicondutores fotoexcitados pela radiação UV, presente tanto na luz solar quanto na luz artificial, a fotocatalise heterogênea representa uma estratégia fundamental para o tratamento sustentável da vinhaça. Durante esse processo, o elétron no semiconductor absorve um fóton com energia maior que o bandgap, resultando na movimentação do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e criando uma lacuna na BV (Figura 1). A partir de reações de oxidação e redução, os componentes orgânicos e inorgânicos presentes no meio são degradados, e os microrganismos são inativados (ARAÚJO *et al.*, 2016; AUGUGLIARO *et al.*, 2019).

Figura 1 – Funcionamento da fotocatalise heterogênea



Fonte: Autores (2023)

A eficácia na degradação de poluentes torna a seleção do fotocatalisador uma etapa crítica para o sucesso do processo. O material utilizado deve ser quimicamente estável, não tóxico e preferencialmente de baixo custo (GAYA, 2014). Embora fotocatalisadores tradicionais como dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de cádmio (CdS) sejam amplamente utilizados, há uma lacuna na literatura no que diz respeito à exploração de subprodutos como fotocatalisadores (RIBAS; ALMEIDA; LENZI, 2021). O pó de rocha, um subproduto da indústria de pedreiras, é um exemplo de esse material.

Esses grãos finos são gerados a partir dos processos de corte, serragem e polimento de rochas, cujas empresas exploram para fins de fabricação de materiais de construção, por exemplo. O aproveitamento dos finos gerados pelo processo de britagem não é um assunto inovador, é um material usado há muito tempo e em diversos países. Embora tenha sido utilizado em várias aplicações, como agregado em materiais cimentícios, na fertilização de solos (rochagem), adsorção de íons fosfato e até mesmo como catalisador na degradação de ácido oxálico por ozonização, seu uso no tratamento de efluentes, especialmente a vinhaça, ainda é pouco explorado (AHMED *et al.*, 2020; ALOVISI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019).

É importante ressaltar que o descarte desses finos no meio ambiente pode acarretar impactos ambientais, como a contaminação de rios, lagos e reservatórios naturais de água, destacando a necessidade de buscar outras destinações devido ao enorme volume produzido (MENOSSI, 2004).

Diante desses desafios e oportunidades, este estudo propõe a valorização do pó de rocha como fotocatalisador para o tratamento da vinhaça da cana-de-açúcar e de um efluente

sintético feito com corante azul de metileno para fins comparativos. Além de oferecer uma solução sustentável para o problema da gestão da vinhaça, esta pesquisa visa preencher uma lacuna significativa no campo científico. Ao explorar o potencial do pó de rocha como fotocatalisador, este estudo contribui não apenas para a mitigação dos impactos ambientais associados à vinhaça, mas também para o avanço do conhecimento científico relacionado à aplicação de subprodutos industriais em processos de tratamento de efluentes, desempenhando um papel crucial no movimento em direção a práticas industriais mais sustentáveis e responsáveis.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Materiais

A vinhaça da cana-de-açúcar é da variedade híbrida da *Saccharum spp.* coletada em uma usina de cana-de-açúcar no município de Osvaldo Cruz, Estado de São Paulo, Brasil. A concentração inicial do corante azul de metileno foi de 10mg/L. E o pó de rocha oriundo de rochas basálticas foi obtido de uma pedreira de Maringá, Estado do Paraná, Brasil. O pó de rocha foi peneirado, através da abertura de malha, seguindo a NBR 248 (ABNT, 2003) e a granulometria utilizada para os testes foi a retida na peneira com abertura de 0,59 mm.

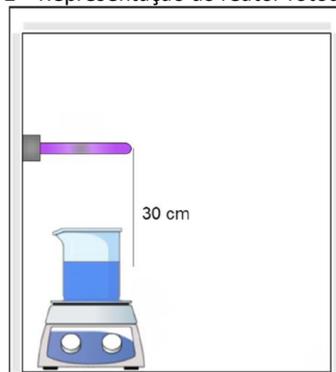
### 2.2 Fotocatálise da vinhaça usando pó de rocha basáltica

Para os experimentos de fotocatalise heterogênea, tanto no corante quanto na vinhaça, foram realizadas duas amostras com concentrações diferentes de pós de rocha, 1 g/L (PdR-1) e 2 g/L (PdR-2), além da amostra controle que foi apenas o efluente sem pó de rocha. E no caso da vinhaça foi ela *in natura*.

O experimento de fotocatalise foi realizado com volume de 500 mL de efluente e PdR, mantida dentro do reator fotocatalítico (54 cm de largura x 80 cm de altura e 47 cm de profundidade) (Figura 2). A solução foi mantida sob agitação constante (500 rpm), temperatura constante e fonte radiação UV-C (Osram Puritec germicida, 18 W) durante o tempo de 2 horas.

Para os testes feitos com corante, as amostras com a presença de PdR ficaram em repouso por 16h para fins de adsorção, antes de iniciar o processo de fotocatalise.

Figura 2 – Representação do reator fotocatalítico



Fonte: Adaptado de Tamashiro *et al.* (2022, p.4)

### 2.3 Métodos analíticos

Para os testes feitos com o corante azul de metileno, foram coletadas alíquotas de 5 ml da solução, centrifugadas a 1800 rpm por 3 minutos e em seguida o sobrenadante foi retirado para a leitura da absorbância, em espectrofotômetro, no comprimento de onda de  $\lambda = 668\text{nm}$ .

Para os testes feitos com a vinhaça, foram medidos a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

Para monitoramento da Demanda Química de Oxigênio (DQO), foram extraídas alíquotas de 5 mL da solução total após o período de 2 horas de exposição a luz UV. Os valores de DQO foram medidos sem material sedimentado. E para medição da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), todo o volume (vinhaça e pó de rocha) foi homogeneizado e utilizado no experimento.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) determina a quantidade de oxigênio relativa em águas naturais e efluentes industriais. O método colorimétrico 5220-D (APHA; AWWA; WAF, 2017) consiste na oxidação da amostra com excesso de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), sob meio fortemente ácido e temperatura de  $150^\circ\text{C}$  por 2 horas. O experimento foi feito em quintuplicata com a vinhaça *in natura*, e com PdR-1 e PdR-2 após o processo de fotocatalise. Após a oxidação da matéria orgânica, a DQO será obtida diretamente ( $\text{mg.O}_2/\text{L}$ ) em um espectrofotômetro ( $\lambda = 620\text{ nm}$ ), através de uma curva padrão inserida na metodologia (APHA; AWWA; WAF, 2017).

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), é utilizada para o acompanhamento dos microrganismos, baseando-se na análise do consumo de oxigênio ou produção de dióxido de carbono, decorrente da atividade metabólica dos microrganismos. Foi utilizado o método respirométrico de captação contínua de oxigênio por 5 dias 5210-D (APHA; AWWA; WEF, 2017), realizado através do sensor Oxitop®. Cada amostra é transferida para uma garrafa âmbar, sob quantidade suficiente de microrganismos e nutrientes, temperatura controlada de  $20^\circ\text{C}$  e em agitação constante, onde o oxigênio presente deve se dissolver no líquido. Os microrganismos respiram este oxigênio dissolvido no efluente, durante o processo de degradação da matéria orgânica, e exalam gás carbônico. Em sequência, o gás carbônico será absorvido pelo hidróxido de sódio, produzindo uma diferença de pressão na garrafa, que será medida pelo sensor Oxitop® (APHA; AWWA; WEF, 2017). A redução da DQO e DBO será usada como indicador da eficácia dos materiais.

O percentual de redução nos valores de DQO após o tratamento foi calculado conforme a Equação (1), onde  $\text{DQO}_i$  representa a DQO inicial média e  $\text{DQO}_f$  representa a média dos valores finais (APHA; AWWA; WAF, 2017).

$$\% \text{ de redução de DQO} = \frac{(\text{DQO}_i - \text{DQO}_f)}{\text{DQO}_i} \times 100 \quad (1)$$

E o percentual de redução de DBO foi calculado através da Equação (2), onde  $\text{DBO}_i$  é a demanda bioquímica de oxigênio inicial e  $\text{DBO}_f$  corresponde a demanda bioquímica de oxigênio final medida após o período de 5 dias (APHA; AWWA; WEF, 2017).

$$\% \text{ de redução de DBO} = \frac{(DBO_i - DBO_f)}{DBO_i} \times 100 \quad (2)$$

### 3 RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta as concentrações do corante azul de metileno e o percentual de redução após o processo de fotocatalise.

Tabela 1 – Concentrações após fotocatalise com corante

Amostras	Concentração inicial (mg/L)	Concentração após repouso (mg/L)	Concentração final (mg/L)	% final de redução
Controle	10	-	5,38	46,2 %
PdR-1	10	6,19	0,20	98 %
PdR-2	10	5,87	0,17	98,3 %

Fonte: Autores, 2023.

Conforme a tabela apresentada é possível observar que a amostra de corante sem PdR obteve um percentual de redução considerável no processo de fotocatalise. Entretanto, as amostras com PdR submetidas à fotocatalise tiveram um percentual de redução bem mais significativo quando comparadas com a amostra controle.

Na Tabela 2 é apresentado a DQO das amostras feitas com vinhaça e o percentual de redução após os tratamentos com fotocatalise.

Tabela 2 – Demanda química de oxigênio

Amostras	DQO após 2h (mg.O <sub>2</sub> /L)	% de redução
Controle	23.650,00	-
PdR-1	22.941,67	3,0 %
PdR-2	22.608,33	4,4 %

Fonte: Autores, 2023.

A amostra de vinhaça *in natura* sem tratamento apresentou o valor de DQO de 23.650,00 mg.O<sub>2</sub>/L, que foi utilizado como parâmetro para comparar e identificar se houve alteração decorrente da fotocatalise. De acordo com a Tabela 2 observa-se que as amostras submetidas ao tratamento apresentaram redução, PdR-2 com uma porcentagem um pouco maior que PdR-1, mas sem grandes variações quando comparadas com a amostra controle.

Posteriormente, foi determinada a DBO da vinhaça (Tabela 3) com análise dos resultados após 5 dias.

Tabela 3 – Demanda bioquímica de oxigênio

Amostras	DBO (mg/L)	% de redução
Controle	222,50	-
PdR-1	65,00	70,8 %
PdR-2	92,50	58,4 %

Fonte: Autores, 2023.

Conforme exposto, é possível perceber que a redução da amostra PdR-1 foi mais eficaz que a amostra PdR-2, mesmo com uma concentração menor de pó de rocha. Além disso, a DBO apresentou mais variação em comparação aos resultados da DQO, isso pode ser devido ao fato de que a vinhaça possui uma alta carga de matéria orgânica.

Em vista disso, os resultados demonstram que mais estudos com concentrações variadas e outros tipos de radiação são necessários para melhor elucidar o fenômeno estudado.

#### 4 CONCLUSÃO

No presente estudo, procedeu-se ao tratamento de efluentes sintéticos, composto por corante azul de metileno, e de vinhaça proveniente da indústria sucroalcooleira, utilizando fotocatalise heterogênea em combinação com duas concentrações distintas de pó de rocha basáltica (PdR). As amostras foram submetidas à radiação UV e comparadas a uma amostra controle, desprovida de PdR. Os resultados obtidos indicam uma redução significativa na concentração dos efluentes contendo corante, enquanto as amostras de vinhaça demonstraram uma redução marginal na demanda química de oxigênio (DQO), mas uma redução considerável na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), evidenciando uma maior eficácia do processo neste último caso.

Em suma, este estudo apresenta alternativas que se distinguem das aplicações tradicionais do pó de rocha, ampliando assim seu espectro de utilização. Além disso, revela resultados promissores ao explorar o potencial fotocatalítico desse material. Além de seu impacto científico, este trabalho contribui para a preservação ambiental, uma vez que o reaproveitamento desse subproduto do processo de britagem viabiliza o tratamento de efluentes residuais da indústria sucroalcooleira, mitigando, assim, o descarte excessivo e inadequado de ambos os resíduos.

No entanto, ressalta-se a necessidade de estudos mais aprofundados, abrangendo testes com diversas concentrações e granulometrias de PdR, bem como análises de outras propriedades relevantes para uma compreensão abrangente do processo. Essa abordagem permitirá uma avaliação mais precisa da viabilidade e eficácia dessa técnica de tratamento de efluentes, consolidando assim suas contribuições potenciais para a prática industrial sustentável e responsável.

#### REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira De Normas Técnicas. **NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro/RJ, Brasil: ABNT., 2003

AHMED, Neama Ahmed Sobhy *et al.* Utilization of industrial granitic waste as adsorbent for phosphate ions from wastewater. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 11, n. 10, p. 184–194, 2020.

ALOVISI, Alessandra Mayumi Tokura *et al.* Uso do pó de rocha basáltica como fertilizante alternativo na cultura da soja. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 6, p. e33710615599, 31 maio 2021. Disponível em: <<https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/15599>>.

APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WAF, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. 5220 - Chemical Oxygen Demand (COD). **Standard Methods for the Examination of**

**Water and Wastewater**. 23. ed. Washington/DC: APHA, AWWA, WEF, 2017. p. 17–22.

APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. 5210 - Biochemical Oxygen Demand (BOD). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington/DC: APHA, AWWA, WEF, 2017. p. 5–16.

ARAÚJO, Karla Santos *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1980-993X2016000200387&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2016000200387&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>.

AUGUGLIARO, Vincenzo *et al.* Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis. **Heterogeneous Photocatalysis**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 1–24. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444640154000018>>.

BULLER, Luz Selene *et al.* A spatially explicit assessment of sugarcane vinasse as a sustainable by-product. **Science of The Total Environment**, v. 765, p. 142717, abr. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896972036246X>>.

CARPANEZ, T.G. *et al.* Sugarcane vinasse as organo-mineral fertilizers feedstock: Opportunities and environmental risks. **Science of The Total Environment**, v. 832, p. 154998, ago. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969722020915>>.

CARRILHO, E.N.V.M.; LABUTO, G.; KAMOGAWA, M.Y. Destination of Vinasse, a Residue From Alcohol Industry. **Environmental Materials and Waste**. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 21–43. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128038376000020>>.

COELHO, Maria Paula Mancini *et al.* Toxicity evaluation of leached of sugarcane vinasse: Histopathology and immunostaining of cellular stress protein. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 165, p. 367–375, dez. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651318308364>>.

FUESS, Lucas T.; RODRIGUES, Isabella J.; GARCIA, Marcelo L. Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 52, n. 11, p. 1063–1072, 19 set. 2017. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10934529.2017.1338892>>.

FUESS, Lucas Tadeu; GARCIA, Marcelo Loureiro. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 210–229, dez. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479714003351>>.

GAYA, Umar Ibrahim. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/978-94-007-7775-0>>.

HOARAU, Julien *et al.* Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, p. 11–25, ago. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714418300163>>.

KUSUMANINGTYAS, Ratna Dewi *et al.* Valorization of Sugarcane-Based Bioethanol Industry Waste (Vinasse) to Organic Fertilizer. In: ZAKARIA, Z. *et al.* (Org.). **Valorisation of Agro-industrial Residues – Volume II: Non-Biological Approaches**. [S.l.]: Springer, Cham, 2020. p. 203–223. Disponível em: <[http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-39208-6\\_10](http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-39208-6_10)>.

MENOSSE, Rômulo Tadeu. **Utilização do pó de pedra basáltica em substituição à areia natural do concreto**. 2004. 97 f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Ilha Solteira/SP, 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/90740>>. Acesso em: 25 out. 2023.

RIBAS, Laura Santos; ALMEIDA, Lariana Negrão Beraldo; LENZI, Giane Gonçalves. NB2O5 E SUBPRODUTO MINERAL NA DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA CONTENDO CORANTE. **Ciência e Engenharia de Materiais: conceitos, fundamentos e aplicação**. Guarujá - São Paulo: Editora Científica Digital, 2021. v. 1. p. 328–337. Disponível em: <<http://www.editoracientifica.org/articles/code/210705511>>.



TAMASHIRO, Jacqueline Roberta *et al.* Treatment of Sugarcane Vinasse Using Heterogeneous Photocatalysis with Zinc Oxide Nanoparticles. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, n. 23, p. 1–15, 2022.

ZHANG, Lan He *et al.* Preparation of Wasted Rock Dust Catalyst and its Catalytic Ozonation Properties for the Treatment of Oxalic Acid Containing Wastewater. **Materials Science Forum**, v. 956, p. 273–281, jun. 2019.  
Disponível em: <<https://www.scientific.net/MSF.956.273>>.