

**Seminário de Integração Técnico-Científica  
Agosto, 2010**

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS PARA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES DO  
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Ramon Dall`Agnol<sup>1</sup>, Giuliano F. Zagonel<sup>2</sup>, Daniele C. Adão<sup>3</sup>, Patrício P. Zamora<sup>4</sup>,  
Centro de Energias Renováveis - CERBIO

[1ramomdallagnol@yahoo.com.br](mailto:ramomdallagnol@yahoo.com.br), [2gzagonel@tecpa.br](mailto:gzagonel@tecpa.br), [3danielec@tecpa.br](mailto:danielec@tecpa.br), [4zamora@quimica.ufpr.br](mailto:zamora@quimica.ufpr.br)

**Resumo**

Os efluentes gerados no processo de produção de biodiesel possuem um grande potencial poluente. Atualmente nas indústrias produtoras de biocombustíveis, nenhum processo mais específico é utilizado na remediação desses efluentes. Neste trabalho, os efluentes gerados das lavagens do biodiesel foram submetidos a processos oxidativos avançados (POAs) após serem diluídos, por possuir uma DQO muito elevada. O objetivo é avaliar a eficiência desses processos na degradação da matéria orgânica, para poder reutilizar o efluente. Foi verificado que na otimização do processo UV-Peróxido a variação do pH e concentração de peróxido interferem na eficiência do processo, e adições sucessivas de peróxido não influenciam significativamente na eficiência. Tendo caracterizado as melhores condições para se tratar o efluente, POAs mais eficazes como Fenton e Foto-Fenton foram realizados para buscar uma maior eficiência, porém a eficiência foi na mesma ordem do processo UV-Peróxido.

**Palavras Chave:** Processos oxidativos avançados (POAs), DQO, pH, Peróxido.

**1. Introdução**

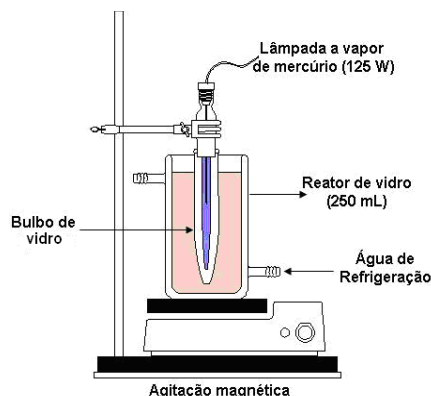
Além de permitir o acesso da população a inúmeros produtos de primeira necessidade, a atividade industrial gera uma vasta quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, os quais, se não tratados de maneira adequada, apresentam um elevado potencial poluente (**MAZZER, C, 2004**). Em geral, o tratamento de efluentes industriais representa um problema de extrema complexidade, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos e da presença de uma grande variedade de poluentes orgânicos persistentes, de difícil degradação (**GIORDANO, G, 2004; ANDREOZZI, R, 1999**). Dentro deste contexto é possível destacar problemas como resíduos oriundos da produção de biodiesel. Em função destes aspectos, o desenvolvimento de novos sistemas de tratamento, mais eficientes e economicamente viáveis se apresenta bastante relevante. Dentre as novas alternativas de tratamento, destaque pode ser dado aos processos oxidativos avançados (POAs), os quais apresentam uma elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes resistentes, permitindo, em muitos casos, a sua completa mineralização (**MUNTER, R, 2001**).

Atualmente no processo de produção de biodiesel, quando as etapas de lavagem são realizadas para eliminar as impurezas da fase éster, os efluentes gerados são descartados, sendo estes o principal foco deste trabalho. Logo, este trabalho visa obter através dos POAs, uma eficiente degradação dos resíduos presentes no efluente da terceira lavagem do biodiesel, para posterior reutilização.

## 2. Materiais e Métodos

Os resíduos foram gerados na Usina Piloto de Biodiesel do Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, sendo basicamente compostos por ésteres derivados dos insumos de óleos vegetais, álcoois, sabões, glicerol e triglicerídeos.

Os POAs utilizados foram: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e Foto-Fenton. Todos os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico de bancada de 250 mL de capacidade (**Figura 1**), equipado com agitação magnética e refrigeração por água. Uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, sem o bulbo protetor, foi inserida na solução. Uma proteção de Quartzo foi utilizada no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de vidro no Foto-Fenton.



**Figura 1.** Representação esquemática do reator fotoquímico utilizado nos estudos de degradação por processos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nos estudos de degradação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram utilizadas 200 mL de efluente em pH entre 5 e 9 e concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (marca Peróxidos do Brasil) entre 500 e 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Durante os processos de degradação, alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos regulares, e submetidas a controle analítico. No estudo envolvendo o processo Fenton, foi realizada uma variação na concentração de peróxido sendo de 100, 300, 600 e 1000mg.L<sup>-1</sup>, adição de Ferro na concentração de 15mg.L<sup>-1</sup>, e pH mantido constante em 3. O processo Foto-Fenton, por sua vez, foi utilizado uma condição em que a concentração de peróxido foi de 500mg.L<sup>-1</sup> e de 15mg.L<sup>-1</sup> de Ferro. Alíquotas do efluente tratado foram retiradas para serem analisadas analiticamente.

A eficiência dos processos em estudo foi avaliada através do controle dos seguintes parâmetros experimentais: espectroscopia eletrônica, monitorando-se a região compreendida entre 200 e 800 nm; as determinações de DQO foram feitas segundo a metodologia padrão (**APHA 5220D, 2000**) e a concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada espectrometricamente, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (**SILVA, 2004**).

## 3. Resultados e discussão

### 3.1. Otimização preliminar

Em função dos efeitos calculados através da **Tabela 1** é possível observar uma maior degradação nas condições do experimento 2, representadas por concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1000 mg.L<sup>-1</sup> e pH 5). Nestas condições, degradações de 47% de matéria orgânica foram observadas, em tempos de reação de 60 minutos. Nota-se que a variação na % de degradação entre o experimento 2, 1 e ponto central é pequena, indicando que a melhor condição de degradação engloba valores de pH entre 5-7 e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na faixa entre 500 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg.L<sup>-1</sup>. O valor de pH do efluente bruto já está entre os valores indicados. A concentração de peróxido escolhida para a continuação dos testes

foi de 500 mg.L<sup>-1</sup>, pois a variação na eficiência da degradação quando usada a solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1000 mg.L<sup>-1</sup> não foi significativa para justificar um aumento na quantidade de peróxido, tendo em vista que diminuindo o consumo do agente oxidante mais viável se torna o processo.

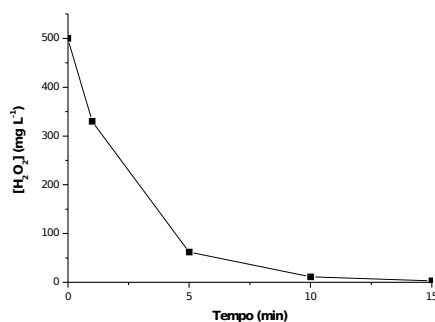
**Tabela 1.** Planejamento fatorial 1, com ponto central em triplicata, utilizado para verificar o efeito do pH e da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de compostos orgânicos em efluente de biodiesel pelo processo UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando luz artificial.

Variável	(-)	(0)	(+)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (MG.L <sup>-1</sup> )	500	750	1000
pH	5	7	9
Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH	Remoção de DQO (%)
1	500	5	43
2	1000	5	47
3	500	9	27
4	1000	9	36
5	750	7	
6	750	7	39+/-2,5
7	750	7	

**Efeitos principais:** pH: 6,5 +/- 2,5; CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: -13,5 +/-2,5

**Efeitos de interação:** pH x CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 2,5 +/- 2

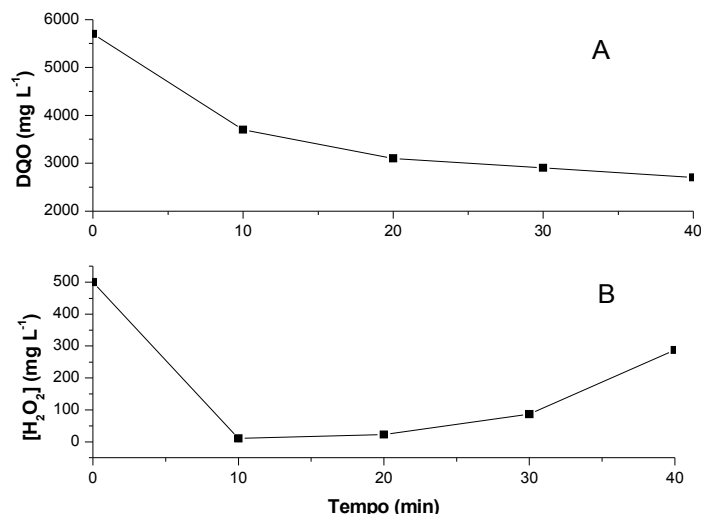
Pode ser observado na **Figura 2**, que no tempo de 10 minutos praticamente 100% do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado já foi consumido. Para tentar melhorar a eficiência do processo, foram realizadas adições sucessivas de 500mg.L<sup>-1</sup> de peróxido nos tempos de 0, 10, 20 e 30 minutos em um tempo total de reação de 40 minutos.



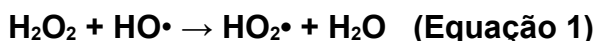
**Figura 2.** Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Consumo de peróxido x tempo de reação.

Com base na **Figura 3 (A)**, pode ser observado que apenas duas adições de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem uma atuação efetiva na degradação da matéria orgânica, sendo elas o tempo zero e depois de 10 minutos. A degradação da matéria orgânica foi da ordem de 44%, confirmando o valor obtido no planejamento fatorial 1. Depois da terceira e quarta adições, **Figura 3 (B)**, parte do peróxido fica remanescente na amostra e a degradação

da matéria orgânica diminui significativamente. Esse comportamento já é conhecido para esse tipo de sistema já que nos processos assistidos por radiação o peróxido é rapidamente consumido, o que faz com que o processo se torne desfavorável a partir dos primeiros 15 a 30 minutos de reação. Adicionalmente, o uso de elevadas concentrações de peróxido pode diminuir a eficiência do processo, em razão do sequestro de radical hidroxila (**Equação 1**) (MONTEAGUDO *et al.*, 2009).

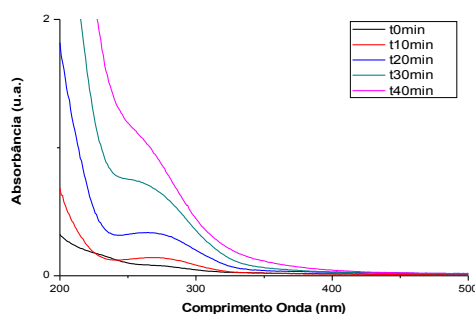


**Figura 3.** Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Variação da DQO pelo tempo de reação (A) e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado sucessivamente pelo tempo de reação (B).



Após a terceira e quarta adição de peróxido, as reações de degradação não estão sendo mais tão efetivas quanto eram no início do processo, provavelmente pela complexidade da amostra e sua alta concentração de DQO. A aplicação de POAs torna-se mais eficiente quando o valor de DQO da matriz a ser tratada é inferior a 5000 mg.L<sup>-1</sup>. A amostra do efluente tratado nesses experimentos apresentava valores de DQO na ordem de 5700 mg.L<sup>-1</sup>. Apesar disso, foi possível encontrar o valor de 54% na redução de DQO após os 40 minutos de reação.

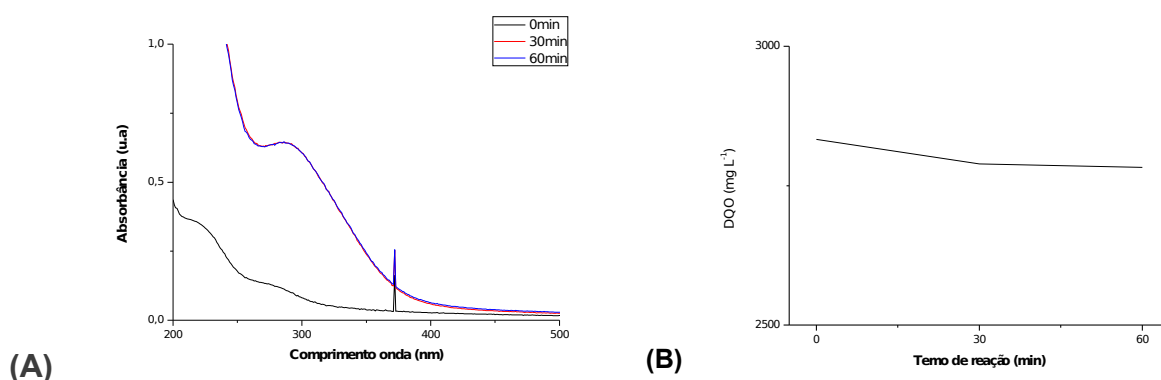
O acúmulo de peróxido no sistema ao longo das sucessivas adições pode ser visualizado através dos espectros apresentados na **Figura 4**. Pode se observar que a intensidade de absorção na região em que o peróxido aparece (200-300 nm) aumenta proporcionalmente ao tempo de reação.



**Figura 4.** Espectro de ultravioleta do efluente com adições sucessivas de peróxido de hidrogênio.

### 3.2. Otimização utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton

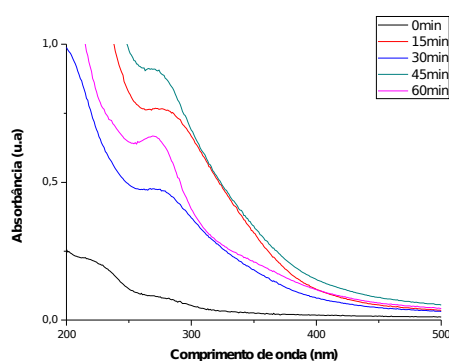
Uma otimização do processo Fenton foi realizada a fim de encontrar uma melhor condição para o processo Foto-Fenton. Foram realizados 4 experimentos, onde o pH 3 foi mantido, não houve aplicação de radiação e as concentrações de peróxido adicionado foram de 100, 300, 600 e 1000 mg.L<sup>-1</sup> e 15mg.L<sup>-1</sup> de Ferro. A **figura 5 (A)** indica o espectro do experimento de 100mg.L<sup>-1</sup>, onde pode ser observado que o peróxido praticamente se mantém o mesmo nos tempos de 30 e 60 minutos, comparativamente com a **Figura 5 (B)**, pode-se chegar a conclusão que praticamente nenhum peróxido foi consumido, sendo que a DQO manteve-se constante. Este comportamento se repetiu nos outros 3 experimentos (300, 600 e 1000mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), o peróxido manteve-se constante e a DQO não foi alterada, ou seja a degradação para todas as condições testadas foi zero.



**Figura 5 (A).** Espectro de ultravioleta da quantidade de peróxido na amostra pelo tempo de reação **(B)** Variação da DQO do experimento realizado com 100mg.L<sup>-1</sup> de peróxido em função do tempo de reação.

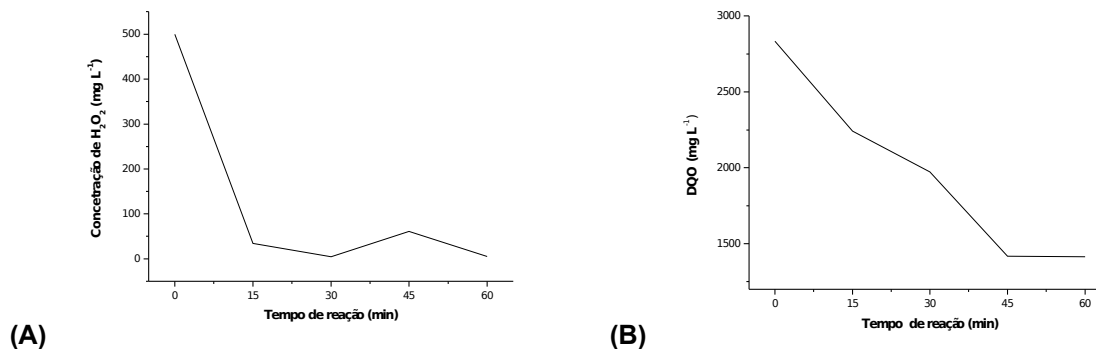
### 3.3. Processo Foto-Fenton

Tendo em vista que a otimização do processo Fenton não mostrou diferença entre concentrações de 100 a 1000 mg.L<sup>-1</sup> de peróxido na eficiência do processo, foi adotado a concentração de 500mg.L<sup>-1</sup>, com duas adições sucessivas nos intervalos de 0 e 30 minutos e com tempo total de reação de 60 minutos, como havia sido otimizado como melhor condição no processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, visto que o processo Foto-Fenton receberá radiação. A amostra utilizada partiu de um valor de DQO de 2800mg.L<sup>-1</sup> para tentar buscar uma maior eficiência, visto que o limite para se utilizar os POAs é de 5000mg.L<sup>-1</sup>, e que na otimização do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não foi obtido uma eficiência ótima para o processo que partiu de uma DQO de 5700mg.L<sup>-1</sup>.



**Figura 6.** Espectro indicando comportamento do peróxido

Pode ser observado pelo que o conjunto de espectros na **Figura 6** a variação de concentração de peróxido presente no sistema entre as adições sucessivas desse reagente. Esse comportamento também pode ser observado através da quantificação do peróxido residual no sistema (**Figura 7(A)**). Na **Figura 7(B)** é observado a diminuição da DQO, onde o processo apresentou uma eficiência de aproximadamente 50%.



**Figura 7(A).** Quantidade de peróxido por tempo de reação **(B)** redução da DQO por tempo de reação

## 4. Conclusões

Com base na otimização preliminar dos POAs, pode-se dizer que o processo apesar de não ter gerado uma eficiência ótima, isto é, a degradação de praticamente toda matéria orgânica, foi útil para gerar um perfil do resíduo. Além disso, ficou evidenciado que depois da segunda adição de peróxido não houve aumento significativo na degradação da matéria orgânica presente no efluente. A remoção dos agentes poluentes do efluente estudado ficou na ordem 50%, medidos pelo valor de DQO. Ficou evidente que para os POAs funcionarem efetivamente com esse tipo de efluente é necessária a aplicação de radiação.

Estudos mais aprofundados devem ser realizados para se alcançar o objetivo final, que é a reutilização desses efluentes em um sistema cíclico, visando a redução do uso de água no sistema e consequentemente gerando menos gastos para todos os setores, desde ambiental até industrial.

## 5. Agradecimentos

Ao Centro de Energias Renováveis do Instituto de Tecnologia do Paraná, ao professor Dr. Patrício P. Zamora e ao Departamento de Química da UFPR pela infraestrutura e insumos cedidos para realização do trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação Araucária/SETI, por meio de bolsa concedida à Ramon Dall'Agnol, conforme Edital 06/2009.

## 6. Referências bibliográficas

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, V. 53, **1999**, p. 51-59.
- APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA), 20<sup>th</sup> ed., WPCF, New York, 2000.
- GIORDANO, G., Tratamento e controle de efluentes industriais, Depto de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, UERJ, **2004**.

MONTEAGUDO, J.M., DURÁN, A., SAN MARTÍN, I., AGUIRRE, M., Effect of continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange I, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, In Press, Corrected Proof.

MUNTER, R., Advanced oxidation processes – current status and prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, V. 50, N. 2, **2001**, p. 59–80.

SILVA, M.R.A., OLIVEIRA, M.C., NOGUEIRA, R.F.P., Estudo da aplicação do processo foto-fenton solar na degradação de efluentes na indústria de tintas, *Eclética química*, V.29, N. 2, **2004**, p. 19-25.

MAZZER, C., CAVALCANTI, O.A., Introdução á Gestão Ambiental de Resíduos, **2004**. Disponível em: <http://www.cff.org.br/sistemas/geral/revista/pdf/77/i04-aintroducao.pdf>. Acesso em: 22 de maio 2011.