



ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTO- OXIDAÇÃO NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BIODIESEL

DOI: 10.19177/rgsa.v8e12019472-482

**Tiago Francisco Ferreira¹, Camilo Bastos Ribeiro²,
Matheus Vitor Diniz Gueri³, William Gouvea Buratto⁴,
Guilherme Pozzobom Pavanello⁵, Julianno Pizzano Ayoub⁶,
Geovanny Broetto Besinella⁷, Erivelton César Stroparo⁸**

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar dois tipos de tratamentos para o efluente do biodiesel produzido a partir de óleo de soja e sebo bovino, com o auxílio de um planejamento fatorial 2², tendo como variáveis o tipo de tratamento e o tempo. Foram realizados ensaios de foto-oxidação (foto-Fenton) e adsorção (carvão ativado), ambos com variação de tempo de 1 hora e 2 horas. Para tanto, foram monitorados os parâmetros: espectroscopia UV-Vis, cor aparente e turbidez. O tratamento que obteve melhor resultado correspondeu a adsorção por carvão ativado com 1 hora, chegando a 73% de remoção de poluentes, além da diminuição de 403 UC (unidades de cor) e 5,54 UT (unidades de turbidez).

Palavras-Chave: Foto-degradação. Carvão ativado. Biocombustíveis.

¹ Engenheiro Ambiental. Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO. E-mail: engxico@hotmail.com

² . Engenheiro Ambiental. Universidade Estadual do Centro Oeste - UNICENTRO. Mestre em BIOENERGIA (UNICENTRO). E-mail: cb_ambiental@hotmail.com

³ Engenheiro Ambiental (UNICENTRO). Mestre em Bioenergia (UNIOESTE). Doutorando em Engenharia Agrícola (UNIOESTE). E-mail: mgueri@hotmail.com

⁴ Engenheiro Ambiental (UDESC). Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC E-mail: williamburatto@hotmail.com

⁵ Bacharel em Química (UNICENTRO). Mestrado em BIOENERGIA (UNICENTRO). Doutorando em Química (UNICENTRO). E-mail: gppmotog@gmail.com

⁶ Graduação em Engenharia Ambiental (UNICENTRO). Mestrando em Bioenergia (UNICENTRO). E-mail: juliannopa@hotmail.com

⁷ Engenheiro Ambiental (UNICENTRO). Mestrando em Energia na Agricultura (UNIOESTE). E-mail: engamb.geo@hotmail.com

⁸ Bacharel em Química (UNICENTRO). Mestre em Bioenergia (UNICENTRO). Doutorando em Química (UNICENTRO). E-mail: stroparo.erivelton@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a redução ou mesmo esgotamento futuro de fontes de energia não-renováveis, como o petróleo, associado ao prejuízo ambiental decorrente de seu uso, têm contribuído para a adoção de novas fontes de energia (ARGAWAL, 2007; ELFASAKHANY, 2016). No Brasil, as iniciativas de síntese e comercialização de combustíveis alternativos iniciaram na década de 70 (PROÁLCOOL) e em 2004, foi lançado o Programa Nacional de Biodiesel (PNPB), com incentivos para a adição de teores de biodiesel no diesel comercializado. Atualmente, o percentual obrigatório de biodiesel no diesel é de 7% (ANP, 2016).

O biodiesel é um combustível renovável, sendo ainda uma alternativa ao diesel em motores do ciclo diesel (LEBID e HENKES, 2015; SIVAKUMAR, ANBARASU e RENGANATHAN, 2011). Muitos estudos apontam uma redução significativa no lançamento de poluentes na atmosfera (SCHIRMER et al., 2015; GAUER, 2012). No caso do Brasil, além da questão ambiental, ressalta-se o potencial territorial e condições climáticas do país para o cultivo de vegetais para a produção de biocombustíveis, facilitando a aceitação social e econômica (COSTA, PEREIRA e ARANDA, 2010; GARCEZ e VIANNA, 2009; LEITE et al., 2013).

Impulsionados pelos múltiplos benefícios potenciais do uso do biodiesel como combustível de transporte, em âmbito nacional, pesquisas compreendendo a produção e uso de combustíveis renováveis têm ganhado proporções cada vez maiores. No entanto, grande parte destes estudos não aborda os aspectos ambientais relacionados ao processo produtivo de tais combustíveis, fundamentais para o desenvolvimento sustentável das alternativas aos combustíveis fósseis.

Após o processo de transesterificação (processo mais comum e aceito para síntese de biodiesel) (DEMIRBAS, 2009; LEUNG, WU e LEUNG, 2010), existe a necessidade de purificação do produto através da adição de água, a fim de promover o arraste e remoção de possíveis sabões, resíduos de sais inorgânicos do catalisador, ácidos graxos livres e outros compostos orgânicos presentes em concentrações variadas (DAUD et al., 2015; SUEHARA, 2005). Segundo De Boni et al., (2007), as águas residuais do processo de purificação do biodiesel apresentam uma elevada carga orgânica e de sólidos, baixa concentração de nitrogênio e, portanto, podem implicar em impactos aos corpos hídricos e solo.

Entre as técnicas de tratamento recentemente utilizadas para esse tipo de efluente, a utilização do Processo Oxidativo Avançado (POA), denominado foto-Fenton, vem se mostrando uma boa opção, devido ao seu baixo custo e eficiência de tratamento (RIBEIRO, STROPARO e SOUZA, 2015). Segundo Rodrigues (2001), este processo baseia-se na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possuem alto poder oxidante e, portanto, promovem a degradação de vários compostos orgânicos em um tempo reduzido.

Outro processo que pode ser eficaz para o tratamento do efluente de biodiesel é o de adsorção com carvão ativado. Segundo Florido (2011), tais processos são amplamente utilizados no tratamento e purificação de águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processos, e geralmente são utilizados nas etapas de polimento final de efluentes. As propriedades do carvão interferem incisivamente no processo, necessitando-se conhecer muito bem o tipo de efluente a ser tratado, para a escolha do carvão mais eficaz ao tratamento. Estruturalmente, o carvão ativado apresenta alta porosidade, com uma área superficial superior a $1100 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ e dimensão dos poros variando de 10 a algumas centenas de Angstroms (FLORIDO, 2011).

Neste sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar o tratamento da água de purificação do biodiesel pelo processo foto-Fenton e de adsorção por carvão ativado em condições otimizadas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Efluente

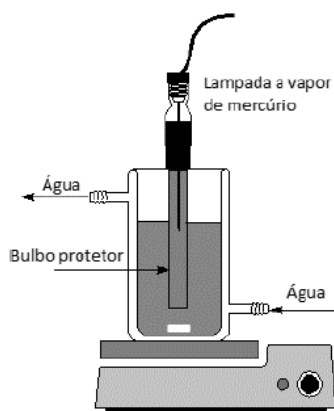
Para os ensaios de tratamento por meio dos processos foto-Fenton e de adsorção por carvão ativado, foi utilizado o efluente de lavagem de biodiesel (mix de óleo de soja e sebo bovino, via rota metélica) de uma usina localizada na cidade de Marialva – PR.

2.2 Ensaios de foto-oxidação: foto-Fenton

O processo foi realizado em um reator fotoquímico de bancada, com 250 mL de capacidade, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (fonte de

radiação), agitação magnética e um sistema de resfriamento através da circulação de água (Figura 1).

Figura 1. Imagem ilustrativa de um reator fotoquímico do tipo foto-Fenton



No início do tratamento, foram adicionados 15 mg/L de Fe^{2+} e 250 mg/L de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para o controle de H_2O_2 , realizou-se coletas de 1 mL do efluente no reator, a cada 10 minutos de tratamento, o qual transferia-se para um tubo de ensaio contendo 2 mL de metavanadato de amônia. O H_2O_2 reage com o metavanadato de amônia, levando a formação do cátion peroxovanádio que apresenta uma coloração laranja (OLIVEIRA et al., 2001). Nesse caso, quando a mistura não apresentava coloração alaranjada, adicionava-se mais 250 mg/L de H_2O_2 ao reator. Para todos os ensaios o pH foi ajustado para 3.

2.3 Ensaios por adsorção com carvão ativado

Os ensaios de adsorção foram realizados empregando o carvão ativado da marca NEON, com amostras de 100 mL do efluente e 0,3 g da massa adsorvente. O carvão ativado apresentava perda por secagem (105°C) $\leq 10\%$, cinzas totais $\leq 10\%$ e peso molecular de 12,01.

2.4 Planejamento Fatorial

A influência do tempo reacional (1 e 2 horas) e do tipo de tratamento (foto-Fenton e adsorção) no processo de degradação nas amostras de efluente de biodiesel

foi investigada por um planejamento fatorial 2^2 , onde cada fator foi estudado em dois níveis e em diferentes combinações (Tabela 1).

Tabela 1. Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 para a redução dos poluentes da água de lavagem de biodiesel.

Fator	Nível (-)	Nível (+)
(1) Tipo de tratamento	Adsorção	foto-Fenton
(2) Tempo (horas)	1	2

A eficiência dos tratamentos foram verificadas por espectroscopia (espectrofotômetro marca/modelo HACH/DR6000) de varredura na região do ultravioleta e visível, na faixa de comprimento de onda de 200 a 750 nm para as amostras de efluentes brutos e tratados, conforme metodologia adotada por Brito (2012), Marmitt (2010), Nozu *et al.*, (2010). A rapidez, baixo custo, não utilização de reagentes químicos e a ausência de geração de resíduos são algumas vantagens da utilização desta metodologia.

Com o auxílio do *software Origin 8* foi calculada a área correspondente a cada curva obtida nos ensaios espectroscópicos (a qual está diretamente relacionada a concentração de poluentes na amostra) e analisados os resultados em termos da redução percentual.

2.5 Análises das propriedades físico-químicas do efluente

Para a realização e comparação da eficiência dos tratamentos acima citados, foram ainda realizados ensaios dos parâmetros pH, cor e turbidez. Todos as análises seguiram metodologia proposta por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 2, são apresentados os percentuais de degradação dos poluentes presentes no efluente de biodiesel.

Tabela 2. Cálculos dos efeitos e seus respectivos desvios-padrões para o planejamento fatorial 2^2 , para a determinação do percentual de degradação dos poluentes presentes no efluente da lavagem de biodiesel pelo tipo de tratamento em função do tempo.

Experimento	Tipo de Tratament o	Tempo	Redução de valores médios $\pm$ desvio padrão
1	(-)	(-)	72,49 $\pm$ 2,85
2	(-)	(+)	73,06 $\pm$ 1,27
3	(+)	(-)	50,44 $\pm$ 2,24
4	(+)	(+)	58,45 $\pm$ 3,28

Observou-se, pela tabela 2 que, tanto o tratamento por foto-oxidação, quanto o de adsorção, apresentaram uma redução significativa dos compostos poluentes do efluente. Ainda, observa-se que, os ensaios 1 e 2, correspondentes aos tratamentos por adsorção, foram mais eficientes que os de foto-oxidação, em ambos os tempos de tratamento. No caso do carvão ativado, apesar de apresentar maior eficiência de remoção, comparado ao POA, após a saturação do carvão pelos poluentes, o adsorvente torna-se um resíduo perigoso que deve passar por um pós-tratamento ou ter sua destinação final correta (MURANAKA, 2010); esse é um fator de desvantagem para o processo de adsorção; o POA possui eficiência satisfatória na degradação dos compostos orgânicos, sendo que, em alguns casos, pode ocasionar a maior biodegradabilidade e até a mineralização completa destes compostos, formando CO_2 e H_2O como produtos finais.

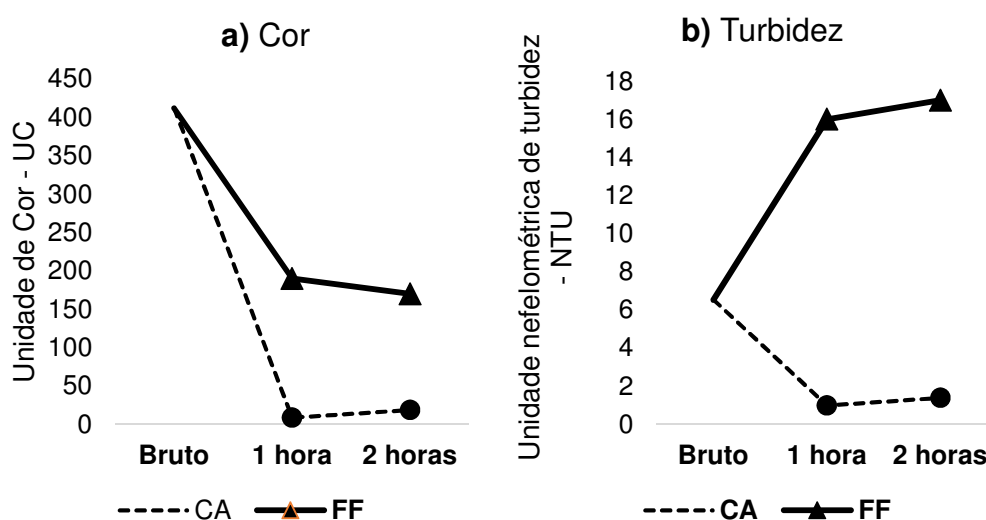
No caso do POA, o tempo de 2 horas teve uma melhora de apenas 8% na redução dos poluentes, o que não justifica o custo extra de tratamento com o dobro de tempo. Nesse caso, o tempo de 1 hora se torna mais viável no caso deste tipo de efluente, tendo em vista que, nesse período, as principais espécies químicas já estavam degradadas. Já no caso do carvão ativado, observa-se que, com o tempo de 1 hora, é provável que já tenha ocorrido a saturação do carvão ativado, visto que não apresentou melhoras significativas de tratamento após esse tempo.

Ribeiro, Stroparo e Souza (2015) realizaram o tratamento do efluente oriundo da purificação do biodiesel de *Cyperus Esculentus* (tiryca) utilizando foto-Fenton com

ferro em solução, onde obtiveram 87% de redução dos poluentes (DQO) no tempo de 30 minutos. Esse comportamento mostra que, nos primeiros 30 minutos de processo a degradação das amostras é mais efetiva; maiores períodos de tratamento podem implicar em pouca variação na eficiência do tratamento e em uma elevação significativa nos custos do processo. A diferença dos resultados frente ao presente estudo refere-se, provavelmente, ao tipo de matéria prima utilizado no processo de produção do biocombustível, o qual carreteou em uma maior eficiência no tratamento. Nesse caso, provavelmente o biodiesel feito à partir de óleo de soja, tenha mais fenóis que o de tiritica, uma vez que, os fenóis também atrapalham no POA.

A partir da Figura 1a, observa-se que, foi significativa a remoção de cor para ambos os processos de tratamento. Observa-se, ainda, a expressiva redução de cor no tratamento por adsorção (CA), com uma redução de 403 UC (unidades de cor), devido à sua elevada capacidade de adsorção de partículas dissolvidas. O tempo de tratamento não apresentou influência significativa na eficiência de remoção de cor de ambos os tipos de tratamento. No caso da turbidez (figura 1b), tratando-se do processo foto-Fenton (FF), houve uma elevação à medida em que aumentou-se o tempo do processo; esse comportamento pode ser justificado pela formação de co-produtos insolúveis a partir dos reagentes utilizados no processo, os quais podem vir a gerar turbidez durante os períodos adotados para o tratamento.

Figura 1. Índices de cor (a) e turbidez (b) do efluente bruto e tratado pelos métodos de Carvão Ativado (CA) e Foto-Fenton (FF).

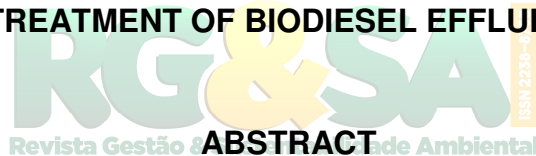


4 CONCLUSÕES

Conclui-se que, em ambos os tratamentos (foto-oxidação e adsorção) adotados para a água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel, foram verificadas eficiências satisfatórias na remoção dos poluentes. O processo de adsorção em carvão ativado foi mais eficiente na redução de todos os parâmetros, em ambos os tempos de tratamento. Apesar da eficiência do processo foto-Fenton na remoção dos contaminantes, tal processo apresentou um aumento na turbidez do efluente, evidenciando uma necessidade de otimização do tempo reacional.

O fator que apresentou maior efeito na redução dos parâmetros resposta adotados foi o tipo de tratamento e em menor efeito o tempo de tratamento.

COMPARATIVE STUDY OF ADSORPTION AND PHOTO-OXIDATION IN THE TREATMENT OF BIODIESEL EFFLUENT



The present work had the objective of evaluating two types of treatments for the biodiesel effluent produced from soybean oil and bovine tallow, with the aid of a factorial design 2^2 , having as variables the type of treatment and the time. Photo-oxidation (photo-Fenton) and adsorption (activated carbon) tests were performed, both with a time variation of 1 hour and 2 hours. For this, the parameters were monitored: UV-Vis spectroscopy, apparent color and turbidity. The treatment that obtained the best result corresponded to adsorption by activated carbon with 1 hour, reaching 73% of pollutants removal, besides the reduction of 403 UC (units of color) and 5,54 UT (turbidity units).

Keywords: Photo-degradation. Activated carbon. Biofuels.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Biodiesel**. 2016. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 20 out. 2016.

APHA-AWWA-WEF. (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition. Amer. Public. Health Assoc.: Washington, DC.

ARGAWAL, A. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 1, p. 233-271, 2007.

BRITO, J.F.; FERREIRA, L.O.; SILVA, J.P. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletroflutuação. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.

COSTA, A. C. A.; PEREIRA, N.; ARANDA, D. A. G. The situation of biofuels in Brazil: New generation technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 3041-3049, 2010.

DE BONI, L.A.B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C.D.; SANTOS, F. A. Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel. **Periódico Tchê Química**, v.4, n.7, p.1-50, 2007.

DAUD, N. M.; ABDULLAH, S. R. S.; HASAN, H. A.; YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 94, p. 487-508, 2015.

DEMIRBAS, AYHAN. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**. v.50, p.14-34, 2009.

ELFASAKHANY, A. Experimental study of dual n-butanol and iso-butanol additives on spark-ignition engine performance and emissions. **Fuel**, v.163, n.1, p. 166-174, 2016.

FLORIDO, P.L. (2011). **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 155 pp.

GARCEZ, C. A. G.; VIANNA, J. N. S. Brazilian Biodiesel Policy: Social and environmental considerations of sustainability. **Energy**, v. 34, n.1, p. 645-654, 2009.

GAUER, M. A. **Avaliação do desempenho e das emissões gasosas decorrentes do uso de biodiesel de soja e de sebo bovino em diferentes misturas com o diesel em um motor gerador**. 2012. 155f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2012.

LEBID, T.; HENKES, J. A. Óleo de dendê na produção de biodiesel: um estudo de caso das vantagens e desvantagens econômica, ecológica e social da cultura desta oleaginosa para a produção de biodiesel. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 04, n. 01, p. 392-415, 2015.

LEITE, J. G. D. B.; BIJMAN, J.; GILLER, K.; SLINGERLAND, M. Biodiesel policy for family farms in Brazil: One-size-fits-all? **Environmental Science & Policy**, v. 27.n. 3, p. 195-205, 2013.

LEUNG, DENNIS Y.C.; WU, XUAN; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.

MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. Aplicação de Fotólise direta de UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n.2, p.384-388, 2010.

MURANAKA, C.T. (2010). **Combinação De Adsorção Por Carvão Ativado Com Processo Oxidativo Avançado (POA) Para Tratamento De Efluentes Contendo Fenol**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 141 pp.

NOZU, L. L., SALDANHA, P.C.A.; SOARES, M., BARBOSA, V.M.; MACHADO A.F.; SILVA, E.R. Avaliação do tratamento físico-químico e biológico dos resíduos de corantes produzidos em laboratório de microbiologia. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n.1, p.7-13, 2010.

Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v.24, n.2, p.188-190, 2001.

RIBEIRO, C. B.; STROPARO, E. C.; SOUZA, K. V. Produção de biodiesel a partir de *Cyperus Esculentus* e tratamento do efluente oriundo da purificação. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 4, n.1, p.73-85, 2015.

RODRIGUES, M.B. (2001). **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 121pp.

SCHIRMER, W. N.; GAUER, M. A.; TOMAZ, E.; RODRIGUES, P. R. P.; SOUZA, S. N. M.; VILLETI, L. I. C.; OLANYK, L. Z.; CABRAL, A. R. Power generation and gaseous emissions performance of an internal combustion engine fed with blends of soybean and beef tallow biodiesel. **Environmental Technology**, v. 37, n. 12, p. 1480-1489, 2015.

SIVAKUMAR, P.; ANBARASU, K; RENGANATHAN, S. Bio-diesel production by alkalicatalyzed transesterification of dairy waste scum. **Fuel**, v. 90, p.147-151. 2011.

STROPARO, E.C., BARTIKO, D., SOUZA, K.V. de. (2015). **Estudo estatístico da influência da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} no tratamento de efluente oriundo da lavagem de biodiesel, utilizando foto-fenton**. Tese de Doutorado, Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Estadual do Centro-oeste do Paraná, Irati, 10pp.

SUEHARA, K.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E., KOHDA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T. Biological Treatment of Wastewater Discharged from Biodiesel Fuel Production Plant with Alkali-Catalyzed Transesterification. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.100, n.4, p.437-442, 2005.

