XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP

XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL POR MEIO DA REAÇÃO DE FENTON HETEROGÊNEA COM RESÍDUO SIDERÚRGICO

FÉLIX JSAO¹, ALVES LF¹, XAVIER IPAS¹ e CASTRO FD¹

¹ Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: jamyla_soares@hotmail.com

RESUMO – Neste trabalho, foi investigada a aplicação de resíduo siderúrgico como catalisador na reação de Fenton Heterogênea, visando degradar a matéria orgânica presente em águas de lavagem da produção de biodiesel. Os experimentos foram realizados em batelada, à temperatura ambiente, meio ácido ($\text{pH } 2,88 \pm 0,07$), mantendo-se fixa a concentração do resíduo (2 g/L). Investigou-se a influência da concentração de peróxido de hidrogênio (500, 250 e 100 mg/L), na remoção da DQO das amostras tratadas. Verificou-se que a condição mais favorável de tratamento foi para $[\text{H}_2\text{O}_2]=250$ mg/L. Nessa condição, após 10 e 20 minutos de reação, foi possível alcançar, respectivamente, 92 e 95% na remoção da DQO.

1. INTRODUÇÃO

A forma convencional de obtenção do biodiesel consiste na reação de transesterificação, que ocorre entre os óleos vegetais, residuais ou gorduras animais e álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, geralmente alcalino, para formar biodiesel bruto e glicerina. A etapa de purificação do biodiesel gera grande volume de água de lavagem, numa proporção de até 1:3 (biodiesel: água de lavagem), que possui alta carga orgânica (Brito, 2015).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) baseiam-se na geração de radicais hidroxila, que são altamente reativos e destroem uma variedade de poluentes orgânicos. A reação de Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons de ferro como catalisadores para decompor o peróxido de hidrogênio e produzir radicais hidroxila, ocorrendo em condições ácidas (pH de 2,5 – 3,0) (Araújo, 2008).

Neste trabalho, foi investigada a reação de Fenton Heterogênea, utilizando como fonte de ferro resíduo sólido sem valor agregado, oriundo do processo siderúrgico. Optou-se pelo sistema heterogêneo para aproveitamento do resíduo e, pelo menor potencial de geração de lodo, se comparado ao sistema homogêneo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O biodiesel foi produzido via catálise homogênea no Laboratório de Engenharia

XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP

XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

Química do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, em pequena escala, utilizando-se metanol, óleo residual de fritura e hidróxido de potássio (KOH). O efluente utilizado no estudo corresponde às águas de lavagem aquosas posteriores à lavagem inicial.

Os estudos de oxidação avançada com reagente de Fenton foram realizados à temperatura ambiente, em reatores estáticos de bancada sob agitação constante, contendo 20 mL de efluente. Utilizou-se pó de minério Serra Azul (diâmetro < 0,075 mm) como fonte de ferro para a reação, o qual foi cedido por uma indústria siderúrgica regional. A composição do resíduo foi fornecida pela indústria cedente (Tabela 1), e este permaneceu em dessecadora para remoção da umidade. Nos ensaios, fixou-se a concentração do resíduo em 2 g/L e variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 P.A. 35% v/v) entre 500, 250 e 100 mg/L. Considerou-se o início do processo oxidativo a partir da adição de solução de peróxido de hidrogênio. Também, realizaram-se ensaios somente com H_2O_2 nas concentrações de 100 e 250 mg/L. O efluente foi acidificado com solução 0,5 M de ácido clorídrico (HCl).

Tabela 1 – Composição química do resíduo

Componente	H_2O	FeT	Mn	P	SiO_2	CaO	Al_2O_3	TiO_2
Percentual (%)	4,037	58,02	0,021	0,059	13,33	0,013	1,663	0,060

Fonte: Aperam South America, 2017.

Alíquotas de 10 mL foram retiradas para determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) em tempos previamente determinados (10, 20, 30 e 60 minutos de reação) para concentrações de H_2O_2 iguais a 250 e 100 mg/L. Para $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L as alíquotas foram recolhidas após 30 e 60 minutos de reação. As amostras retiradas tiveram a reação interrompida com a adição de 10 mL de solução de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em quantidade equimolar ao peróxido residual (Araújo, 2008; Gonçalves, 2016; Oliveira *et al.*, 2000). Todas as amostras tratadas, se necessário, tiveram o pH corrigido para menor do que 3, foram previamente filtradas e colocadas sob agitação de 1000 rpm por um período de 2 horas, a fim de remover Na_2SO_3 residual, que interfere na análise de DQO (Wang *et al.* 2013).

As análises de DQO do efluente bruto e das amostras tratadas foram realizadas em triplicata, segundo método descrito pela *American Public Health Association*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A água de lavagem coletada apresentou pH $9,88 \pm 0,05$ e DQO=8288,89 mgO_2/L . O caráter alcalino do efluente deve-se, provavelmente, ao catalisador básico utilizado na reação de transesterificação. Gonçalves e colaboradores (2014) obtiveram considerável remoção na DQO de efluente real de biodiesel produzido por transesterificação alcalina utilizando óleo

residual e etanol. Assim, neste trabalho analisou-se a DQO do efluente após acidificação, que foi de 7475,56 mgO₂/L. Adotou-se a DQO pós acidificação como parâmetro no cálculo da eficiência da reação de Fenton e ensaios somente com H₂O₂. O fato da acidificação não ter sido relevante neste trabalho pode decorrer dos efluentes possuírem características diferentes, uma vez que Gonçalves *et al.* (2014) não citaram qual catalisador utilizado na produção do biodiesel e qual a água de lavagem foi tratada e, ainda, o álcool foi distinto entre os trabalhos.

Após acidificação, o pH das amostras foi de $2,88 \pm 0,07$. Inicialmente, realizaram-se ensaios de Fenton para [H₂O₂]=500 mg/L, nos tempos de 30 e 60 minutos. Obteve-se queda na DQO de 75,8 e 93,4%, respectivamente. Apesar do resultado satisfatório para o tempo reacional de 60 minutos, diminuiu-se a [H₂O₂] para 250 e 100 mg/L, bem como realizaram-se os ensaios de remoção da DQO nos tempos determinados, cujos resultados obtidos encontram-se na Figura 1.

Figura 1 – Ensaios de remoção da DQO com H₂O₂ e com reação de Fenton Heterogênea.

O gráfico da Figura 1 mostra que a reação de Fenton com [H₂O₂]=250 mg/L, apresentou melhor resultado na remoção da DQO, que chegou a 92 e 95%, em 10 e 20 minutos de reação, respectivamente. Essa melhoria nos percentuais de remoção, em comparação com a maior [H₂O₂], de 500 mg/L, pode ter ocorrido em razão da concentração do resíduo não favorecer a reação em excesso de H₂O₂, que por sua vez, ainda pode ter sequestrado radicais hidroxila. Assim, para [H₂O₂]=500 mg/L, faz-se necessário o aumento da área de superfície (concentração) do mineral (Araújo, 2008). Foi investigado o tratamento das amostras somente com H₂O₂ na mesma concentração, contudo o resultado não foi tão satisfatório se comparado em conjunto com o resíduo. Neste caso, observou-se queda gradual da DQO com o tempo, obtendo-se aos 60 minutos de reação eficiência de 84,5%.

Para [H₂O₂]=100 mg/L, o ensaio de Fenton apresentou menores percentuais de remoção da DQO, sendo 73,9 e 85,6% para 10 e 20 minutos de reação, respectivamente. Quanto à amostra tratada somente com H₂O₂, também se observou aumento do percentual de remoção da DQO com o decorrer da reação, chegando a 87% aos 60 minutos.

Araújo (2008) estudou o uso de hematita no tratamento de soluções contendo corante reativo através de reação de Fenton Heterogênea. Em seu trabalho, constatou-se que em pH 2,5, o aumento da [H₂O₂] propiciou maior percentual de remoção da DQO, enquanto que para

XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP

XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

o mesmo pH, o aumento na concentração do resíduo melhorou consideravelmente somente a descoloração do efluente. No citado estudo, a condição favorável foi obtida para $[H_2O_2]=800$ mg/L e 20 g/L de concentração da hematita, em 120 minutos de reação. Neste trabalho, apesar de não ter sido contemplada a variação da concentração do resíduo, obtiveram-se melhores percentuais de remoção da DQO para reação de Fenton Heterogênea com $[H_2O_2]=250$ mg/L, em comparação com a concentração de peróxido de hidrogênio de 100 mg/L.

Através dos resultados obtidos, também se observou que para $[H_2O_2]=100$ mg/L, tanto a reação de Fenton Heterogênea quanto o ensaio somente com H_2O_2 apresentaram percentuais de remoção da DQO muito próximos nos tempos de amostragem. Neste caso, devido à menor $[H_2O_2]$, provavelmente os radicais hidroxila formados não foram suficientes para oxidar toda a matéria orgânica presente no efluente, seja na presença ou ausência do resíduo.

4. CONCLUSÃO

Com esse estudo verificou-se que a reação de Fenton Heterogênea utilizando pó de minério demonstrou bom potencial de remoção da DQO presente nas amostras de águas de lavagem de biodiesel. Foi obtida eficiência superior a 90% em 10 minutos de reação, para $[H_2O_2]=250$ mg/L e 2 g/L do pó de minério, sendo essa a relação ótima obtida entre concentrações de H_2O_2 e resíduo.

5. REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, F. V. D. F, Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. 2008. 183f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- BRITO, G. F. S. Avaliação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento da água de lavagem do biodiesel de soja. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- GONÇALVES, L. O. *et al.* Tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel por processo oxidativo avançado: Reagente de Fenton. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.
- GONÇALVES, B. R, Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando processos físico-químicos e reações de Fenton. 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- OLIVEIRA, M. C. *et al.*, Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*, v. 24, p. 188-190, 2001.
- WANG, Y., LI, W. & IRINI, A., A novel and quick method to avoid H_2O_2 interference on COD measurement in Fenton system by Na_2SO_3 reduction and O_2 oxidation. *Water Science & Technology*, p. 1529-1535, 2013.