



Tratamento fotocatalítico de efluente gerado na produção de biocombustíveis

Nathalia Caputo da Silva¹, Ana Cláudia Ueda¹, Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro¹, Ana Maria Ferrari-Lima¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Apucarana
(analima@utfpr.utfpr.edu.br)

Resumo

A alta quantidade de efluentes gerados pelas indústrias têm sido alvo de grande preocupação, devido à presença de matéria orgânica e compostos recalcitrantes, tornando necessário o tratamento desses efluentes antes de serem despejados em um corpo hídrico para evitar riscos ao meio ambiente. Um dos tratamentos que podem apresentar bons resultados para os efluentes gerados na produção de biocombustíveis é o tratamento por fotocatalise. Na fotocatalise, o catalisador mais utilizado é o TiO₂ P25 comercial. O presente estudo visou comparar a atividade do catalisador TiO₂ dopado com nitrogênio com a atividade do TiO₂ comercial, ambos sob radiação ultravioleta. O efluente bruto apresentou alto valor de DQO e após o tratamento foi possível obter uma redução de até 91% com o catalisador comercial e de 97% com o catalisador dopado, apontando a fotocatalise como um dos tratamentos favoráveis na degradação desse tipo de efluente.

Palavras-chave: Produção de biocombustíveis. Fotocatalise Heterogênea. Efluentes Líquidos.

Área Temática: Águas Residuárias.

Photocatalytic Treatment of wastewater generated from biodiesel production

Abstract

The high amount of wastewater generated by industries that have been subject of great concern due to the presence of organic matter and recalcitrant compounds. There is a need of treating this wastewater before being dumped into a waterbody in order to prevent risks to the environment. One of the treatments that are carried out is the treatment by photocatalysis. In photocatalysis, the most used catalyst in the commercial TiO₂ P25. This study aimed to compare the activity of nitrogen doped TiO₂ with the commercial TiO₂ under ultraviolet radiation. The raw wastewater showed high value of COD and after the treatment it was possible to obtain a reduction of up to 97%, revealing photocatalysis as a favorable treatment for this wastewater.

Key words: Biofuels production. Heterogeneous photocatalysis. Wastewater

Theme Area: Wastewater



1 Introdução

Atualmente há grande interesse por fontes alternativas de energia para substituir o uso de combustíveis fósseis e conseqüentemente a emissão de CO₂. O uso de biocombustíveis, como bioetanol, biodiesel e carvão-vegetal tem mostrado grandes vantagens nestes quesitos. O biodiesel é de grande interesse principalmente por possuir grande incentivo com a produção de cana-de-açúcar, soja e milho no Brasil, sendo obtido pela esterificação de óleos vegetais com metanol e etanol (LEITE & LEAL, 2007).

Uma das etapas da produção de biocombustível é a lavagem, necessária para remover vestígios de sabões e impurezas que possam prejudicar a qualidade do óleo. É necessário que a lavagem seja repetida de duas a cinco vezes, o que, em escala industrial, representa uma quantidade significativa de água. Essa água depois que passa pelo processo, leva consigo grande quantidade de compostos recalcitrantes, tornando-a inadequada para ser despejada em corpos hídricos (BRAGA, 2012).

Nos últimos anos houve uma série de estudos no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm destaque pela sua eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. O processo gera radical hidroxila em quantidade suficiente para mineralizar a matéria orgânica a CO₂, água e íons inorgânicos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Um das alternativas que vem sendo estudada é o uso da fotocatalise heterogênea, por se tratar de um processo limpo, capaz de retirar qualquer substância prejudicial à natureza ou transformá-la em um composto menos nocivo (FERRARI-LIMA, 2013). O TiO₂ é o semicondutor mais utilizado como catalisador heterogêneo, por ser quimicamente estável, de baixo custo, insolúvel em água, não tóxico e por permitir a ativação por luz solar (BELISSI et al., 2007). Entretanto, diversos estudos avaliam o desempenho de outros semicondutores e a modificação estrutural dos mesmos em busca de alta atividade fotocatalítica (FERRARI, 2011).

A fim de melhorar a ativação do catalisador, alguns estudos propõem a dopagem destes. Dopar consiste em dissolver quantidades moderadas de um elemento heterovalente em locais da rede Ti⁴⁺ para aplicar uma valência induzida (HERRMANN, 2010). De acordo com HERRMANN (2010) a dopagem com ânions é conceito inovador e relaciona-se com o estreitamento da energia de “bandgap”. Com a dopagem com nitrogênio, os íons do nitrogênio substituem os átomos de oxigênio na grade de TiO₂ formando estados N(2p) localizados acima do limite da banda de valência. A interação dos estados N(2p) com os O(2p) promove a redução da “bandgap” de amostras de TiO₂ dopadas com nitrogênio e como consequência pode-se atingir uma maior eficiência fotoeletroquímica sob irradiação de luz visível e/ou ultravioleta.

Neste sentido, o objetivo do presente estudo foi aplicar a fotocatalise heterogênea para descontaminação de efluentes gerados pela produção de biocombustíveis, visando a diminuição do impacto ambiental, da contaminação de corpos hídricos e oferecendo uma alternativa promissora ao tratamento de águas residuárias.

2 Materiais e métodos

Catalisadores utilizados



Para a realização deste trabalho, utilizaram-se dois catalisadores: o catalisador comercial P25 (Evonik) e o catalisador TiO_2 dopado com nitrogênio (N-Ti) sintetizado a partir de isopropóxido de titânio pelo método sol-gel (FERRARI-LIMA, 2013).

Obtenção e caracterização do efluente

Neste experimento utilizou-se água de lavagem do processo de purificação do biodiesel produzido nos laboratórios da UTFPR-Campus Apucarana. O biodiesel foi produzido por transesterificação alcalina com NaOH e etanol. A lavagem foi feita em duas etapas, onde a primeira foi realizada com HCL 0,1% m/m e a segunda com água a 90°C. Ambas as águas foram utilizadas, na proporção de 1:2, com a água de lavagem ácida e deionizada, e foram denominadas de água de lavagem. As amostras tratadas foram obtidas em diferentes datas, então foram tratadas como água de lavagem 1 e 2. As amostras foram armazenadas sob refrigeração antes e depois de tratadas. Após a reação de transesterificação, o óleo formado passou por evaporação para retirar o etanol utilizado, em seguida foi deixado em funil de decantação para separar as fases, a fase mais densa foi retirada pela lavagem, pois nela estão contidas as impurezas do biodiesel, a glicerina e ésteres que não reagiram.

O efluente bruto e tratado foram caracterizados pelo potencial de hidrogênio, determinação de turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) pelo método colorimétrico.

Planejamento Composto Central Rotacional

Os ensaios para o tratamento fotocatalítico foram realizados a partir de planejamento composto central 2^n , com $n = 2$, cujas variáveis analisadas foram concentração de catalisador e o pH da solução, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros e níveis avaliados pelo planejamento composto central.

Parâmetro	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
pH	2,8	4,0	7,0	10,0	11,2
Concentração de catalisador (g/L) (C)	0,3	0,5	1,0	1,5	1,7

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória com triplicata no ponto central, totalizando 11 ensaios. A partir dos resultados dos ensaios, foi analisada a resposta porcentagem de remoção de DQO em relação ao efluente bruto.

Os resultados foram avaliados e os efeitos de cada variável utilizando o erro puro. Por essa análise é possível identificar as variáveis e as interações que foram significativas na obtenção da variável resposta. Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o p -valor deve ser menor que 0,05, em que p representa a probabilidade de significância da variável ou interação para o nível de confiança considerado.

3 Resultados e discussão

Caracterização do efluente bruto

Os resultados da caracterização do efluente bruto são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2-** Caracterização do efluente.

Caracterização	Água de lavagem 1	Água de lavagem 2
Turbidez (NTU)	17,4	17,5
pH	1,2	1,2
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	32100	62717

Nota-se que ambas as amostras apresentaram alto valor de DQO, isto pode ser explicado devido aos resíduos gerados na etapa da purificação, como a glicerina, sabões, ácidos graxos e álcoois (etanol). O pH em ambos foi baixo devido à etapa de lavagem com HCl. O efluente não apresentou uma turbidez alta, facilitando o tratamento.

Tratamento Fotocatalítico

Todas as amostras obtidas do efluente tratado por fotocatalise apresentaram redução total da turbidez. O efluente tratado no ensaio da fotocatalise, entretanto, apresentou uma redução de apenas 6,32%.

A Tabela 3 apresenta os experimentos realizados e a porcentagem de redução da DQO após 180 minutos de reação.

Tabela 3- % Redução da DQO após 180 min de radiação UV.

Ensaio	Concentração do catalisador		%Redução da DQO	
	(g/L)	pH	P25	N-TiO ₂
1	0,5	4,0	71,24	51,74
2	0,5	10,0	62,41	53,86
3	1,5	4,0	59,34	36,91
4	1,5	10,0	60,74	91,27
5	1,0	2,8	84,73	97,30
6	1,0	11,2	91,27	66,92
7	0,3	7,0	87,43	62,95
8	1,7	7,0	37,25	51,66
9	1,0	7,0	5,66	6,51
10	1,0	7,0	6,03	6,56
11	1,0	7,0	6,29	5,92

Analisando os valores encontrados, observou-se bons resultados, com ambos catalisadores, em pH 2,8 e uma concentração de 1 g/L de catalisador. Esse é interessante do ponto de vista operacional, pois o pH do efluente bruto é ácido e foi utilizado pouco catalisador para obter uma redução significativa da DQO, isso em escala industrial reduziria o custo com tratamento do efluente. O catalisador dopado também exerceu boa atividade em ensaios com a menor concentração analisada, 0,3 g/L de catalisador e pH 7,0.

Redução de DQO para o efluente tratado com N-TiO₂

Os resultados mostrados a seguir foram obtidos através de planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais (ANOVA). A partir da análise de variância é possível analisar o % da variação explicada pela equação, que neste caso foi de 83,54%.

Pelas planilhas eletrônicas foram encontrados os valores significativos para obter a equação de resposta para descrever os dados experimentais. Assim, foi possível obter a

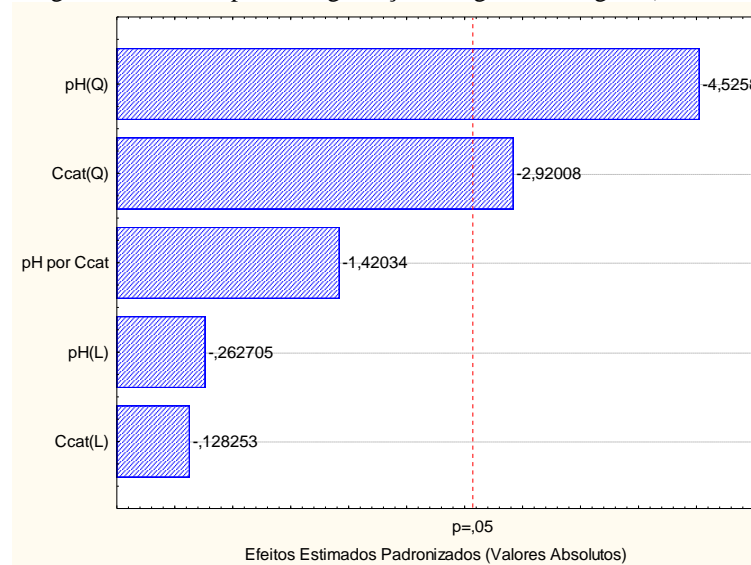


equação 2, onde y representa o percentual de degradação fotocatalítica da DQO, x_1 é o valor codificado para o pH e x_2 é o valor codificado para a concentração de catalisador.

$$y_{N-TiO_2} = 93,62(\pm 0,206) - 1,711(\pm 0,126)x_1 - 0,835(\pm 0,126)x_2 - 35,17(\pm 0,150)x_1^2 - 22,69(\pm 0,150)x_2^2 - 13,06(\pm 0,178)x_1x_2 \quad (2)$$

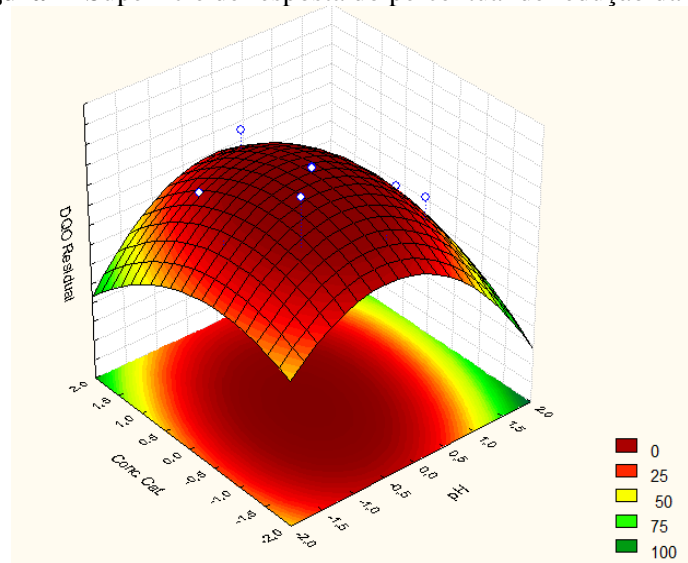
É possível observar que a variável que exerce maior influência sobre a degradação do efluente é o pH; seu efeito é fortemente negativo, bem como o efeito quadrático da concentração de catalisador, indicando que valores de pH ácidos e menores concentrações de catalisador favorecem a fotodegradação. Esse resultado pode ser confirmado por meio do diagrama de Pareto, apresentado na Figura 1.

Figura 1- Diagrama de Pareto para a degradação da água de lavagem (DCCR com N-TiO₂)



Com os resultados obtidos foi possível a construção de uma superfície de resposta, onde pode ser observada a redução da DQO em função do pH e concentração do catalisador, como mostrado na Figura 2.

Figura 2- Superfície de resposta do percentual de redução da DQO





De acordo com os resultados obtidos, os percentuais máximos de degradação fotocatalítica (DQO residual mínima) foram alcançados na região onde o pH é menor que 0,5 e a concentração de catalisador é menor que 1 g/L, como previsto pela equação 1. Assim, a condição ótima para a fotodegradação da água de lavagem de biocombustíveis quando tratado com N-TiO₂ é um pH de 0,5 e uma concentração de catalisador de 0,5 g/L.

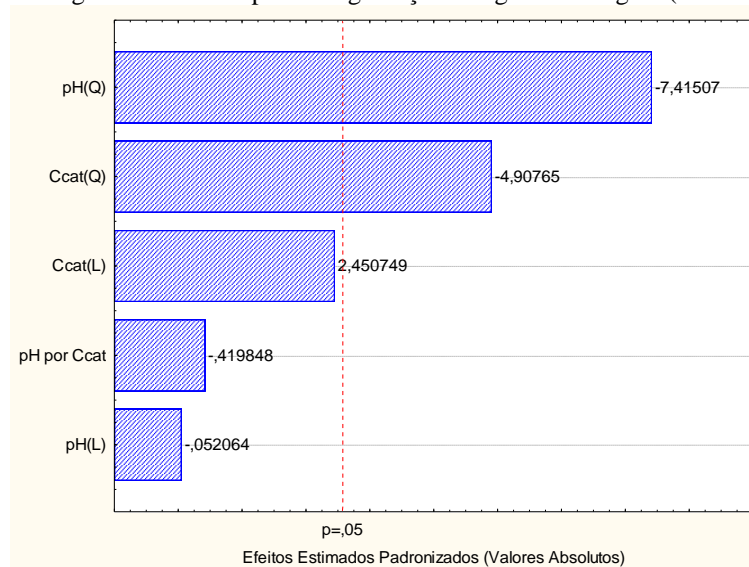
Redução de DQO para o efluente tratado com catalisador P25

A taxa de variação explicada para este tratamento foi de 93,28%. A equação 3 descreve os dados experimentais do tratamento realizado com P25, onde y representa o percentual de degradação fotocatalítica da DQO, x₁ é o valor codificado para o pH e x₂ é o valor codificado para a concentração de catalisador.

$$y_{P25} = 93,96(\pm 0,1828) + 10,57(\pm 0,1121)x_2 - 38,17(\pm 0,1338)x_1^2 - 25,26(\pm 0,1338)x_2^2 - 2,558(\pm 0,1583)x_1x_2 \quad (3)$$

Conforme o diagrama de Pareto (Figura 3) é possível observar que a variável que exerce maior influência sobre a degradação do efluente com o catalisador P25 é o pH; seu efeito é fortemente negativo, bem como o efeito quadrático da concentração de catalisador, indicando que valores de pH mais ácidos e menores concentrações de catalisador favorecem a fotodegradação.

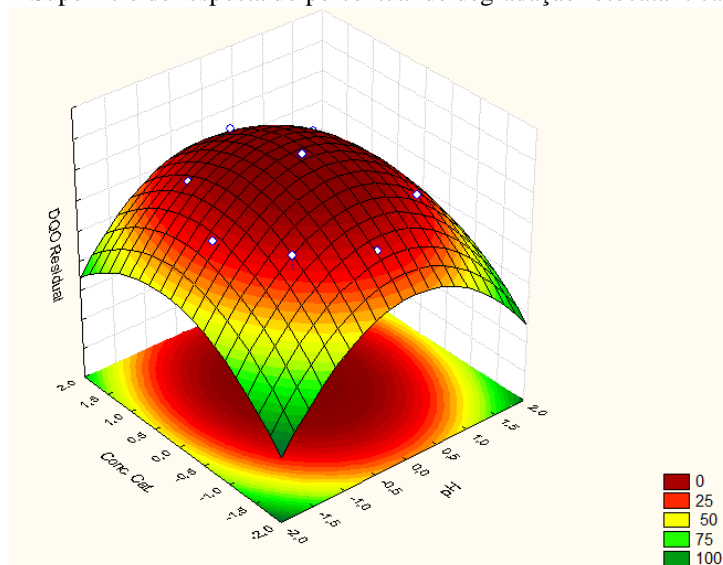
Figura 3 - Diagrama de Pareto para a degradação da água de lavagem (DCCR com P25)



Com os valores obtidos para a redução da DQO em função do pH e da concentração de catalisador foi possível a construção da superfície de resposta apresentada na Figura 4.



Figura 4- Superfície de resposta do percentual de degradação fotocatalítica com P25



De acordo com os resultados obtidos, os percentuais máximos de degradação fotocatalítica (DQO residual mínima) foram alcançados na região onde o pH é menor que 1,0 e a concentração de catalisador é menor que 1,5 g/L. Assim a condição ótima para a fotodegradação da água de lavagem de biocombustíveis quando tratado com P25 é um pH de 0,5 e uma concentração de catalisador de 0,5 g/L.

O mesmo comportamento relacionado ao pH foi observado por Barcelar Junior (2012); com o menor valor de pH foi obtida uma eficiência melhor do tratamento fotocatalítico feito com TiO_2 comercial. Com o pH em 3,3 o ensaio alcançou uma eficiência de 80% da redução de DQO. A concentração de catalisador foi de 0,1 g/L. Com base nos resultados do trabalho feito por Barcelar Junior e pelo presente estudo, pode-se observar que a fotocatalise heterogênea se mostra uma boa alternativa a ser utilizada no tratamento da água de lavagem ácida do biodiesel.

4 Conclusão

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o tratamento fotocatalítico é viável e apresenta bons resultados. Os melhores ensaios foram os que menos utilizaram catalisador e com pH mais baixo, sendo essas condições de tratamento viáveis, pois o pH é próximo do efluente bruto e haveria menos custos relacionados aos catalisadores.

Referências

BACELAR JÚNIOR, A. C. **Tratamento fotocatalítico (TiO_2 /UV) de águas ácidas de lavagem de biodiesel**. São Carlos: Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2012.

BRAGA, Erika de A. S. **Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de tilápia**. Tese de Doutorado em Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.



FERRARI, Ana Maria C. C. **Tratamento de efluente de terminal de combustível: coagulação/floculação/fotocatálise.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011. 159p.

FERRARI-LIMA, Ana Maria. **Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013. 170p.

HERRMANN, J.M. **Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, Applied Catalysis B: Environmental**, v.9, p. 461-468, 2010.

LEITE, Rogério C. de C.; LEAL, Manoel R. L.V. **O biocombustível no Brasil.** CEBRAP, São Paulo, SP, n.78, 2007, pg. 15-21.

TEIXEIRA, Cláudia P. de A. B.; JARDIM, Wilson de F.; **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Caderno Temático, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, v.03, 2004, pg. 1-83.