

II-208 – ESTUDO DA DEGRADABILIDADE DE MISTURAS DE BIODIESEL E DIESEL EM MEIO AQUOSO POR PROCESSOS FENTON E BIOLÓGICO

Marcella Cristina Neves Alvarenga⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Química pela UFMG.

Teofani Koslides Mitre

Engenheira Química, Mestre em Engenharia de Minas e Metalurgia, Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Mônica Maria Diniz Leão

Engenheira Química, Doutora em Engenharia Ambiental, Professora Associada do DESA/UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6627 – Campus Pampulha- Belo Horizonte -MG – CEP: 31270-901, Brasil. +55 31 34091887; +55 31 34091880 – e-mail: marcellacna@hotmail.com

RESUMO

Misturas de diesel e biodiesel são conhecidas por conterem substâncias recalcitrantes, sendo que os processos biológicos não são eficientes nestes casos. A presente pesquisa teve como objetivo o estudo da oxidação química por Fenton de misturas de diesel/biodiesel, visando o aumento da biodegradabilidade, avaliada através do método de Zahn-Wellens. Obteve-se uma biodegradabilidade da matéria orgânica variando entre 30 e 50%, para frações contendo porções menores de biodiesel (B0, B5, B25 e B50), enquanto, o B75 e B100 atingiram valores superiores a 80 %. A remoção da matéria orgânica nas diversas misturas diesel/biodiesel utilizando o processo Fenton foi superior a 80% em termos de DQO.

PALAVRAS-CHAVE: Biodegradabilidade, Biodiesel, Cinética de Oxidação, Reagente de Fenton, Processos Oxidativos.

INTRODUÇÃO

Existe um crescente interesse por fontes alternativas de energia para substituição do petróleo que além de se tratar uma das maiores causas de problemas ambientais, é sabidamente uma fonte limitada e com previsão de esgotamento no futuro. A possibilidade de emprego do biodiesel em motores do ciclo diesel é bastante atrativa por tratar-se de uma fonte renovável de energia e contribuir para a mitigação das emissões de CO₂, além de apresentar uma maior biodegradabilidade e baixo potencial tóxico.

Os trabalhos relativos aos reais impactos de misturas de óleos diesel e biodiesel nos corpos hídricos em caso de acidentes são bastante escassos e com resultados divergentes. Portanto, antes que ocorra a consolidação deste combustível no Brasil, é importante que sejam obtidos dados sobre sua decomposição biológica em águas e solos, como também, pesquisas sobre técnicas alternativas ao processo biológico.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm merecido destaque devido a sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Dentre os POAs, o processo de Fenton tem merecido destaque por ser uma poderosa fonte de radicais, o qual consiste na reação entre as substâncias orgânicas com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na presença de sulfato de ferro, convertendo grande variedade de poluentes em produtos menos agressivos ou biodegradáveis a um custo relativamente baixo dos reagentes utilizados.

METODOLOGIA

Testes de solubilidade do carbono orgânico e preparação das amostras

Foram adicionadas quantidades crescentes de diesel e biodiesel puros em 100 ml de água destilada e determinada a concentração ótima (a concentração máxima de carbono orgânico dissolvido na solução) através da análise de COD (Carbono Orgânico Dissolvido). Testes complementares foram feitos, onde se variou o tempo de ensaio (2h a 72h). Uma vez definido o tempo de agitação necessário para o preparo das amostras utilizadas, tanto para os testes com Fenton como para os de biodegradabilidade, foram utilizados 400g de

combustível em 5 litros de água destilada que ficaram sob agitação por um período de 48h. Terminado esse período, as amostras passavam por um processo de separação e posteriormente filtração simples (papel de filtro de 15 cm de diâmetro, 25 mm, modelo JP40, faixa Branca).

Foram preparadas amostras com quantidades de Biodiesel/Diesel, nas seguintes proporções: B100 (100 % de biodiesel), B75 (75% de biodiesel), B50 (50% de biodiesel), B25 (25 % de biodiesel), B5 (5% de biodiesel) e B0 (0% de biodiesel).

Ensaio executados com Fenton

A amostra em estudo era transferida para béquere(s) de 1 ou 2 L, disposto(s) no Jar-test. Após ajustar-se o pH inicial a um valor próximo a 4, iniciou-se a agitação mantendo-se uma velocidade de 150 rpm e foram introduzidas quantidades pré-calculadas de ferro e em seguida de H_2O_2 . A quantidade de Fe^{2+} e H_2O_2 adicionada foi compatível com a matéria orgânica presente na solução de acordo com a análise de COT inicial de cada amostra. Ao final do teste, a solução foi neutralizada e em seguida foi adicionada catalase para consumir o peróxido residual e assim interromper a reação Fenton.

Foram realizados testes de bancada utilizando o planejamento fatorial através do qual foi possível identificar a faixa e a combinação de variáveis mais adequadas para reproduzir o tratamento da amostra com o reagente Fenton, como também verificar quais das variáveis analisadas apresentam influência significativa no resultado do processo estudado. A concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} foi variada, estabelecendo uma sequência de experimentos de forma que cada variável fosse analisada dois níveis de concentração (alto e baixo), para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Pelo fato de se tratar de um planejamento fatorial de duas variáveis (H_2O_2 e Fe^{2+}) e dois níveis, alto (+) e baixo (-), tem-se um total de 2^2 experimentos.

O planejamento fatorial descrito anteriormente permitiu a combinação de reagentes que resultava na maior taxa de degradação em termos de carbono orgânico dissolvido. Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando soluções de diferentes proporções Diesel/Biodiesel da qual foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo determinados para a análise de peróxido residual e COD.

Ensaio Biológicos

O estudo da biodegradabilidade das amostras foi feito empregando o método Zahn-Wellens. O lodo utilizado foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto Arrudas e lavado continuamente com água destilada para remover o máximo possível de impurezas. Foram preparados erlenmeyers contendo um litro da amostra, cuja biodegradabilidade se deseja estudar, e a solução mineral. A biodegradabilidade das amostras foi acompanhada pela determinação do COD de alíquotas retiradas em intervalos de tempo determinados até que não foi observada alteração no valor do COD.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Testes de solubilidade

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a solubilidade máxima obtida (em termos de COD) corresponde a 70mg/L para o biodiesel e 80mg/L para o diesel (Figura 1).

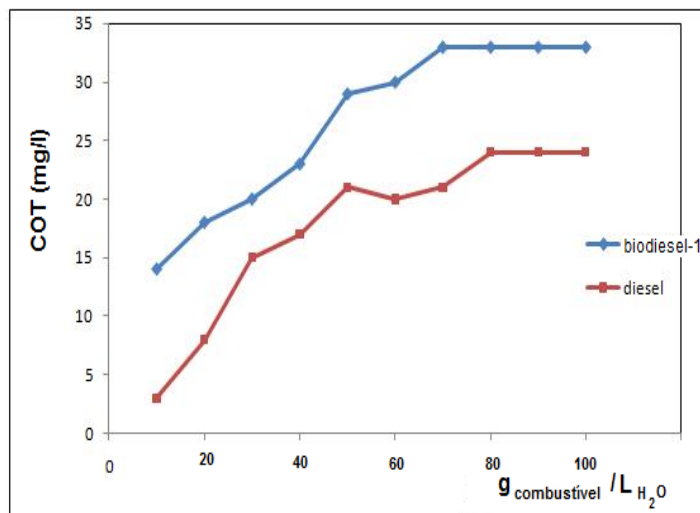


Figura 1 – Solubilidade dos óleos combustíveis, em termos de COT, variando a quantidade dos óleos adicionada.

Utilizando a concentração máxima como 80mg/L para os dois óleos variou-se o tempo de agitação da mistura constando-se que o aumento no tempo de agitação causa alteração significativa do valor do COD para o biodiesel, enquanto para o diesel a variável tempo se mostrou menos influente. Considerando que em 48 horas observou-se uma fração solúvel de 0,04% para o diesel e 0,15% para o biodiesel (Figura 2), foi estabelecido para o preparo das amostras 80 g dos combustíveis em 1 litro de H₂O, sob agitação de 48 h.

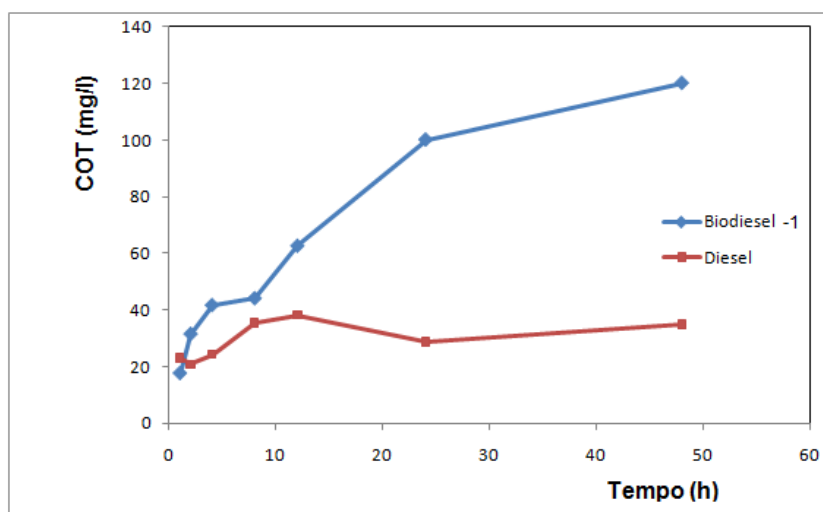


Figura 2- Solubilidade, em termos de COT, de amostras contendo 80 g de óleo combustível em 1 L de H₂O, variando o tempo de agitação.

Planejamento Fatorial

As tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, os resultados de COD obtidos durante o tratamento de soluções de Biodiesel 100% (B100) e Diesel 100% (B0) empregando o processo Fenton. Os testes foram feitos variando-se a concentração Fe²⁺ e H₂O₂ para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Utilizou-se uma relação aproximada de DQO_{in}: [H₂O₂]: [Fe] = 0,47:1:1.

Tabela 1 – Resultados de COD obtidos em 2 horas de oxidação do Biodiesel 100% (B100) em solução aquosa, utilizando-se Fenton, apresentando $[H_2O_2] = 350 \text{ mg/L (-)}$ e 700 mg/L (+) e $[Fe^{+2}] = 175 \text{ mg/L (-)}$ e 350 mg/L (+) . $DQO_{\text{inicial}} = 150 \text{ mgO}_2/\text{L}$, $pH_{\text{inicial}}=3,10$ rpm, 25°C , $t=2\text{h}$.

Teste	COD (mg/L)	Nível		Relação Fe^{+2}/H_2O_2	Redução COD
		H_2O_2	Fe^{+2}		
B100 -1	2,20	-	-	1:2	98,5%
B100 -2	0,41	-	+	1:1	99,7%
B100 -3	5,39	+	-	1:4	96,4%
B100 -4	0,00	+	+	1:2	100%
B100 -5	4,30	-	-	1:2	97,1%
B100 -6	0,59	-	+	1:1	99,6%
B100 -7	7,39	+	-	1:4	95,1%
B100 -8	0,00	+	+	1:2	100%

Tabela 2 – Resultados de COD obtidos em 2 horas de oxidação do Diesel 100% (B0) utilizando-se Fenton em solução aquosa, adotando-se $[H_2O_2] = 200 \text{ mg/L (-)}$ e 400 mg/L (+) e $[Fe^{+2}] = 100 \text{ mg/L (-)}$ e 200 mg/L (+) . $DQO_{\text{inicial}} = 90 \text{ mgO}_2/\text{L}$, $pH_{\text{inicial}}= 3,7$, $pH_{\text{final}}=2,4$, rpm, 25°C , $t= 2\text{h}$

Teste	COD (mg/L)	Nível		Relação Fe^{+2}/H_2O_2	Redução COD
		H_2O_2	Fe^{+2}		
B0-1	10,97	-	-	1:2	87,8%
B0-2	1,23	-	+	1:1	98,6%
B0-3	7,73	+	-	1:4	91,4%
B0-4	0,00	+	+	1:2	100%
B0-5	10,18	-	-	1:2	88,7%
B0-6	2,74	-	+	1:1	96,9%
B0-7	7,93	+	-	1:4	91,2%
B0-8	1,93	+	+	1:2	97,8%
B0-9	9,32	-	-	1:2	89,6%
B0-10	3,85	-	+	1:1	95,7%
B0-11	7,96	+	-	1:4	91,1%
B0-12	3,45	+	+	1:2	96,2%

Efetuada o estudo da análise da variância, observou-se que: no que diz respeito à concentração de peróxido foi observado que tanto na solução de Diesel quanto na solução de Biodiesel, sua variação não provocou alterações significativas na redução do COD. Já com a variação da concentração do Ferro, obteve-se um efeito relevante na degradação do carbono orgânico dissolvido.

Uma vez que somente o aumento da concentração do ferro teve efeito na redução do COD, então se adotou para os cálculos dos testes de cinética, concentração de peróxido referente ao nível baixo e do ferro o nível alto.

Estudo cinético

Nos primeiros testes cinéticos foi utilizada a relação $DQO_{\text{in}}:[H_2O_2]:[Fe]=0,47:1:1$. Os resultados relativos à oxidação das amostras utilizando o processo Fenton estão representados na Figura 3. A partir da análise dos resultados, observa-se que a taxa de oxidação máxima das amostras, que variam de 60 a 100% dependendo da porcentagem de Biodiesel na amostra, foi alcançada de forma muito rápida, em alguns casos em menos de um minuto de reação. A concentração do peróxido e ferro iniciais foi então reduzida e foram coletadas amostras a cada minuto para análise de DQO e estudo cinético.

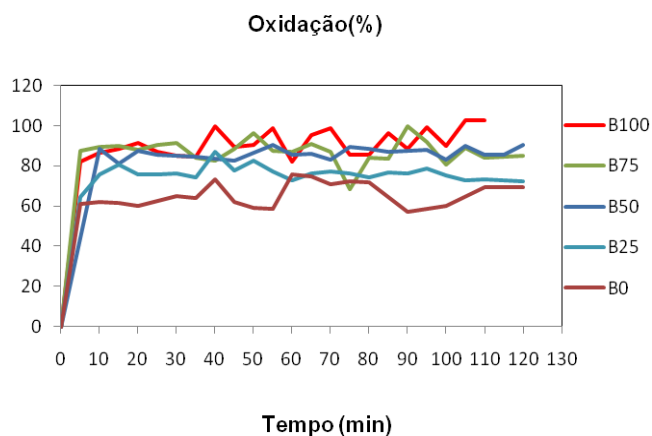


Figura 3 – Oxidação de mistura biodiesel/diesel empregando processo Fenton. Condições operacionais: $DQO_{in}:[H_2O_2]:[Fe]=0,47:1:1$; $pH_{in}=3,6-3,8$; 150 rpm

Os resultados estão descritos nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8.

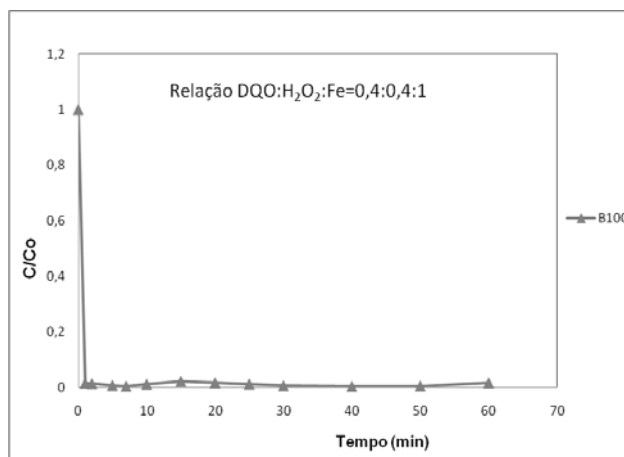


Figura 4 – Variação da DQO do B100 ao longo de 60 min. $DQO_{in}=1800mgO_2/L$, $[H_2O_2]=720mg/L$, $[Fe^{+2}]=720mg/L$

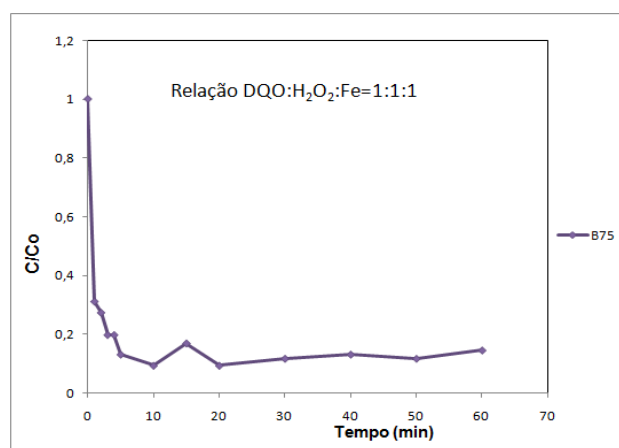


Figura 5– Variação da DQO para B75 ao longo de 60 min. $DQO_{in}=211mgO_2/L$, $[H_2O_2]=211mg/L$, $[Fe^{+2}]=211mg/L$

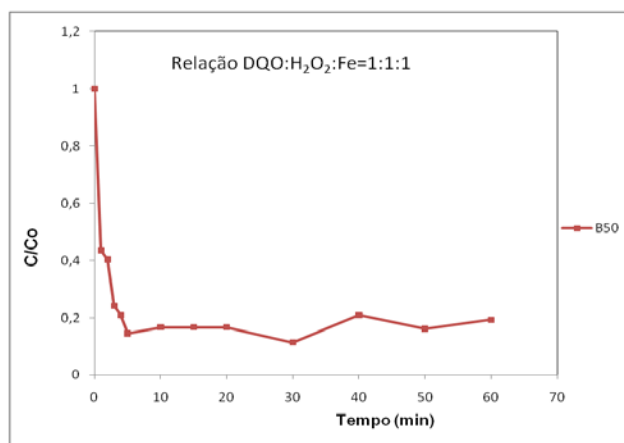


Figura 6 – Variação da DQO para B50 ao longo de 60 min. DQOin=186mgO₂/L, [H₂O₂] = 186mg/L, [Fe⁺²] =186mg/L

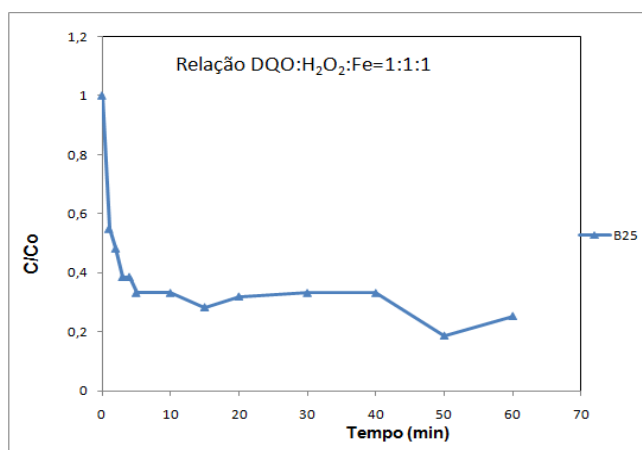


Figura 7 – Variação da DQO para B25 ao longo de 60 min. DQOin=166mgO₂/L, [H₂O₂]=166mg/L, [Fe⁺²]=166mg/L

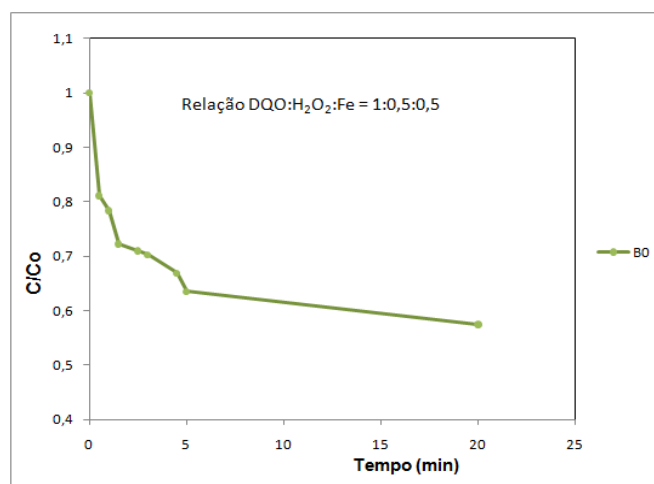


Figura 8 – Variação da DQO do B0 ao longo de 20 min. DQOin=148mgO₂/L, [H₂O₂]=74mg/L, [Fe⁺²]=74mg/L

Plotando 1/C para as amostras estudadas obteve-se a equação da reta cujos coeficientes de correlação apresentaram valores superiores a 0,9, como observado nas Figuras 9 a 13.

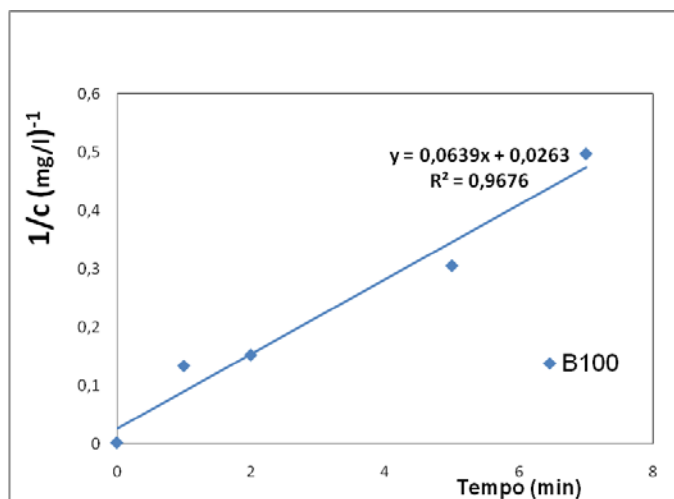


Figura 09 – Cinética de 2ª ordem da reação Fenton –B100 DQOin=1800mgO₂/L, [H₂O₂]=720mg/L, [Fe⁺²]=720mg/L

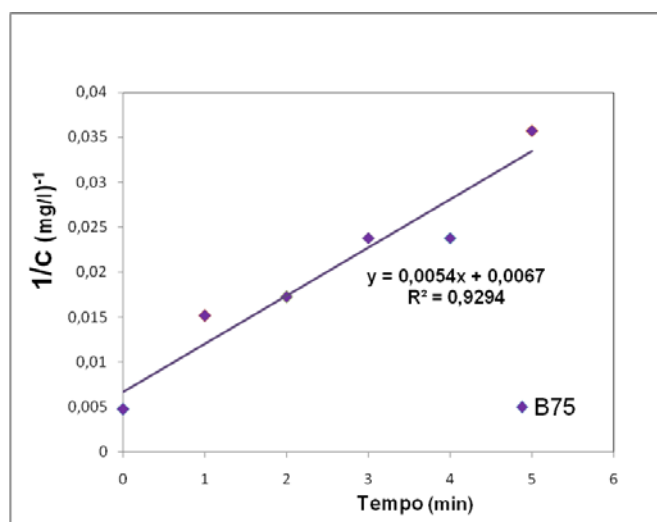


Figura 10 – Cinética de 2ª ordem da reação Fenton –B75 DQOin = 211 mgO₂/L, [H₂O₂] = 211mg/L, [Fe⁺²] = 211mg/l

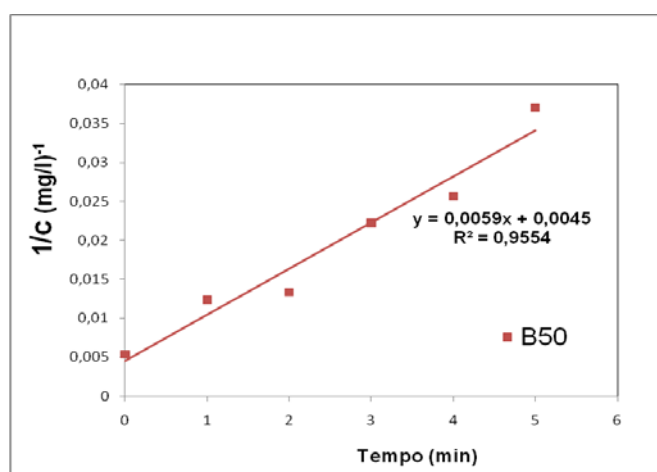


Figura 11 – Cinética de 2ª ordem da reação Fenton –B50 DQOin = 186mgO₂/L, [H₂O₂]=186mg/L, [Fe⁺²] = 186mg/l

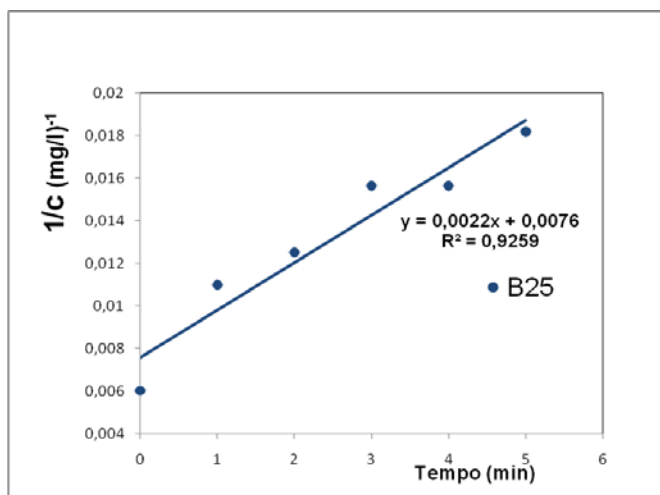


Figura 12 – Cinética de 2ª ordem da reação Fenton – B25 DQO_{in}=166mgO₂/L, [H₂O₂]= 166mg/L, [Fe⁺²]=166mg/l

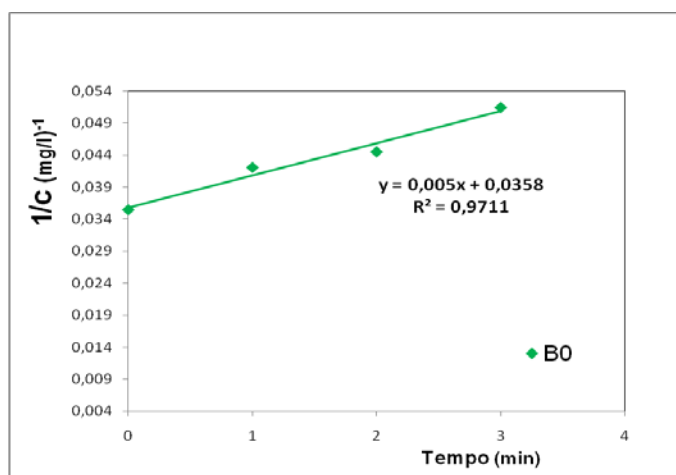


Figura 13 – Cinética de 2ª ordem da reação Fenton –B0 DQO_{in} = 148mgO₂/L, [H₂O₂] = 74mg/L, [Fe⁺²] = 74mg/l

Os valores das constantes cinéticas são representados na Tabela 3. Verifica-se que os coeficientes cinéticos são da mesma ordem de magnitude mostrando uma reatividade semelhante das amostras em relação ao ataque da hidroxila, exceto para o Biodiesel que apresenta uma velocidade de reação consideravelmente superior quando comparada as demais.

Tabela 3: Valores das constantes experimentais da cinética para misturas diesel/biodiesel

Amostra	k _{ap} (mg ⁻¹ Lmin ⁻¹)
B0	0,0050
B25	0,0022
B50	0,0059
B75	0,0054
B100	0,0639

Ensaio Biológicos

A Figura 14 mostra os resultados de biodegradabilidade de cinco diferentes misturas Diesel/Biodiesel. Observa-se que o B100 alcançou 100% de biodegradabilidade em 10 dias enquanto o B0 cerca de 50% em 28 dias. Pode-se verificar que a biodegradabilidade do B5 e B0 são comparáveis ao final do teste mostrando, portanto, que amostras contendo pouca proporção de biodiesel, nesse caso 5%, tem pouca alteração na taxa de

biodegradabilidade. Esta, que aumentou com o acréscimo de biodiesel às amostras e se tornou mais perceptível em misturas com proporção considerável de biodiesel (a partir do B75). Pode-se também verificar que o biodiesel e B75 mostraram elevada velocidade inicial de biodegradabilidade, atingindo valores entre 90 e 80 % respectivamente, em 2 dias de teste.

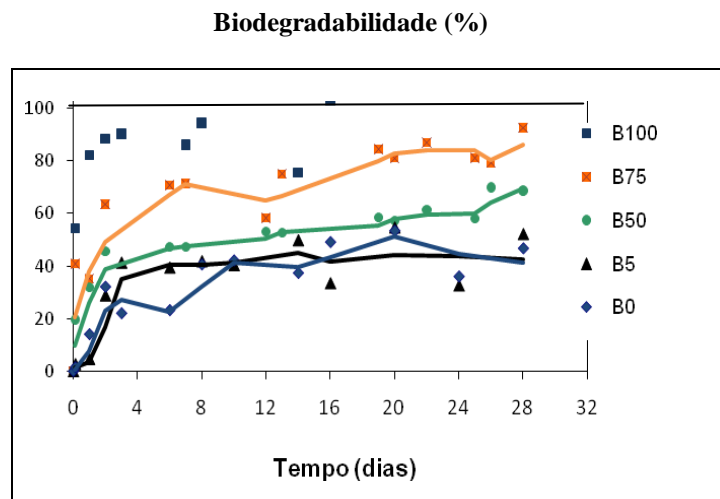


Figura 14 – Biodegradabilidade de misturas de combustíveis obtida através do método Zahn-Wellens

CONCLUSÕES

Os testes mostram que o tratamento químico das amostras com Fenton foi amplamente satisfatório se analisado em termos de tempo e porcentagem de matéria oxidada, a um custo relativamente baixo, levando em consideração os reagentes utilizados.

A degradabilidade da amostra não se alterou de forma significativa com pouco acréscimo de Biodiesel, fato evidenciado pela baixa biodegradabilidade do B5.

Comparando os processos químico e biológico, evidencia-se uma maior eficácia do tratamento com Fenton quando comparado ao método de Zahn-Wellens. A biodegradabilidade da amostra B50 era de 50% e com a utilização do método Fenton pode-se remover cerca de 85% da matéria orgânica. Quanto à mistura B25, menos suscetível ao ataque biológico que B50, após o tratamento com Fenton, observou-se valores de oxidação de 80 %. A remoção de carga orgânica pelo processo Fenton é bastante elevada mesmo com diminuição da quantidade dos reagentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALOUI, F.; KCHAOU, S.; SAYADI, S. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. *Journal of Hazardous Materials*, n 164, p. 353-359, 2009.
2. AMORIM, C. C. *Utilização do resíduo de despoejamento do alto forno para tratamento de efluentes*. 2010. 192p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, (DESA), 2010.
3. APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington: APHA, 2005.
4. DEMELLO J. A., CARMICHAEL C. A., PEACOCK E. E., NELSON R. K., AREY J. S., FARIA, R. C. M., RESENDE, M.J.C., RESENDE C. M., PINTO A. C. Desenvolvimento e Validação de Metodologia de Análise de Misturas Biodiesel: Diesel, utilizando Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas. *Química Nova*, V. 30 N. 8, P. 1900-1905, 2007.

5. DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D.; Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, n. 40, 3683-3694, 2006.
6. HAMEED B. H., LEE T. W. Degradation of malchite green in aqueous solution by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, n.164, 468-472, 2009.
7. HOLLEBONE, B. P.; FIELDHOUSE, B.; LANDRIANULT, M.; DOE, K.; JACHMAN, P. Aqueous Solubility, Dispersibility and Toxicity of Biodiesels *In: International Oil Spill Conference*, Portland, Oregon, 2008.
8. JIAN-HUI S., SHENG-PENG S., MAO-HONG F., HUI-QIN G., YI-FAN L., RUI-XIA S. Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, n. 153, 187-193, 2008.
9. LAPINSKIENÉ A., MARTINKUS P., REBZDAITÉ V. Eco-toxicological Studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil. *Environment Pollution*, v.142, p.432-437, 2006.
10. LOPEZ, A.; BOZZI, A.; MASCOLO, G.; KIWI, J. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.156, p.121-126, 2003.
11. MARIANO, A. P. Avaliação do Potencial de Biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. Tese (Doutorado em Geociência e Meio Ambiente) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.
12. MATER L., ROSA E.V. C., BERTO J., CORRÊA A. X. R. SCHWINGEL P. R., RADETSKI C. M. A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminates with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials*, n.149, 379-386, 2007.
13. MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, n. 123, p. 181-186, 2005.