PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Avaliação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento à osmose inversa aplicada a efluente de biodiesel

Everton Gripa Marques

Dissertação de Mestrado

Orientadoras

Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Profa. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Fevereiro de 2016

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMO PRÉ-TRATAMENTO À OSMOSE INVERSA APLICADA A EFLUENTE DE BIODIESEL

Everton Gripa Marques

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
(orientadora)

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.
(orientadora)

Aprovado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Ladimir José de Carvalho, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Marcia Marques Gomes, PhD (DESMA/UERJ)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Fevereiro de 2016

Gripa, Everton.

Avaliação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento à osmose inversa aplicada a efluente de biodiesel / Everton Gripa Marques. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2016.

xviii, 125 p.; il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2016. Orientadoras: Juacyara Carbonelli Campos e Fabiana Valéria da Fonseca

1. Tratamento de efluente. 2. Biodiesel. 3. Processo Fenton. 4. Processo Peroxone. 5. Osmose Inversa. 6. Tese. (Mestrado – UFRJ/EQ). 7. Juacyara Carbonelli Campos e Fabiana Valéria da Fonseca. I. Título.

À minha eterna orientadora e amiga, Profa. D.Sc. Valéria Castro de Almeida, cujos esforços viabilizaram meu início de vida acadêmica. Tens, para sempre, a minha gratidão.

“Quando a educação não é libertadora, o sonho do oprimido é ser o opressor.”
(Paulo Freire)

AGRADECIMENTOS

Tenho a obrigação de começar esses agradecimentos pelos três maiores viabilizadores deste trabalho: minha mãe, Eliane, meu irmão, Eric, e meu namorado Israel, cujos suportes logístico e emocional foram fundamentais para que eu seguisse em frente quando tudo parecia dar errado. Não disponho de parágrafos suficientes para fazer jus à gratidão e ao amor que sinto por vocês. Vocês são os tesourinhos que a vida me deu!

Agradeço imensamente às minhas orientadoras Juacyara e Fabiana, pela atenção e dedicação ímpares e pelas contribuições fundamentais para a composição deste trabalho, além da enorme paciência comigo todas as vezes em que a "nuvem negra" se instaurava sobre a minha cabeça durante a realização dos experimentos. Muito obrigado por acreditarem em mim e me permitirem desenvolver um bom trabalho!

Devo agradecer ao Leandro, à Mariana, à Déborah, à Larissa, à Aline, à Luíza, ao Chalegre, à Jarina, ao André, à Layla, ao Victor Hugo, ao Pedro Henrique e a todas as outras pessoas do LabTARE (que, porventura, eu esqueci) que contribuíram significativamente para a conclusão deste trabalho, seja me auxiliando em uma análise ainda não totalmente dominada, seja me distraindo do cansaço diário. Vocês foram determinantes para a dissipação daquela "nuvem negra" já mencionada.

Não posso deixar de agradecer aos meus queridos amigos e futuros mestres e doutores Raquel, Tiff, Moraes, Renan, Luiza, Sarah, além do Eric e do Israel, que entendem como ninguém essa loucura que é a UFRJ, buscam, junto comigo, recuperar a sanidade em um (ou muitos) copo(s) de cerveja e, diariamente, fazem eu me tornar um ser humano melhor. Vocês me fazem não deixar de acreditar que a vida vai muito além do Lattes!

Por fim, ao apoio financeiro da PETROBRAS através do seu Programa de Formação de Recursos Humanos – PFRH – sob a coordenação geral da Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis – ANP – e em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMO PRÉ-TRATAMENTO À OSMOSE INVERSA APLICADA A EFLUENTE DE BIODIESEL

Everton Gripa Marques
Fevereiro, 2016

Orientadoras: Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
Profa. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

O biodiesel é um biocombustível oriundo de fonte renovável que representa uma alternativa sustentável a combustíveis fósseis. No Brasil, ele é produzido, geralmente, a partir da transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. Ao final do processo produtivo, o produto de interesse é submetido a uma etapa de purificação por lavagem aquosa que gera um efluente rico em poluentes orgânicos, que deve ser devidamente tratado. O tratamento utilizado deve ser estudado caso a caso devido à grande variabilidade na produção do combustível. Este trabalho investigou o tratamento de efluentes oriundos do processo produtivo de uma indústria de médio porte que produz biodiesel a partir de uma mistura de óleo de fritura e óleo de soja, utilizando, para este tratamento, Processos Oxidativos Avançados (POA) que atuem como pré-tratamento à Osmose Inversa (OI). Com esta finalidade, foram estudados os processos Fenton, em que foram avaliadas as melhores condições de pH e concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} no meio reacional, e Peroxone, em que foram avaliados o pH e a concentração de H_2O_2 inicial e a vazão mássica de O_3. A verificação da eficiência dos processos foi realizada através de monitoramento da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, que foi reduzida em 68,6% e 68,2% para as condições ótimas de operação do processo Fenton (pH = 4,7; Fe^{2+} = 9562,5 mg/L; H_2O_2 = 19897,6 mg/L adicionado em duas etapas; e tempo de reação = 30 min) e Peroxone (pH = 9,3; H_2O_2 = 1251,2 mg/L; vazão mássica de O_3 = 12g/m³; e tempo de alimentação de gás = 7h), respectivamente. A avaliação do índice de incrustação MFI (*Modified Fouling Index*) do efluente tratado pelos processos otimizados revelou que o processo Fenton reduz o MFI do efluente de 62,75 s/L², no efluente bruto, para 0,1847 s/L², no efluente pré-tratado, enquanto que o processo Peroxone reduz o MFI para 36,39 s/L², apenas. Este índice de incrustação reduzido torna o efluente pré-tratado pelo processo Fenton apropriado para ser submetido à Osmose Inversa. Além disso, após permeação na membrana de OI, o efluente apresentou redução de DQO, COT e turbidez superiores a 99,0%, o que o tornou adequado para descarte nos corpos hídricos, de acordo com as resoluções 430/2011 do CONAMA e NT 202 R-10 do INEA.

Abstract of the Dissertation presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

EVALUATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES USED AS A PRETREATMENT STEP TO REVERSE OSMOSIS APPLIED TO BIODIESEL WASTEWATER

Everton Gripa Marques
February, 2016

Supervisors: Prof. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Biodiesel is a biofuel produced from renewable source that represents a sustainable alternative to fossil fuels. In Brazil, it is produced, normally, through the transesterification of triglycerides that are present in fat and oils from vegetable or animal sources. At the process' end, the product is submitted to a purification step by aqueous wash that generates a wastewater rich in organic pollutants, which needs to be properly treated. The suitable treatment must be studied case by case due to the great variability in the biofuel's production. This work searched a treatment process to wastewater generated by a medium-scale industry that produces biodiesel from a mixture of spent frying oil and soy oil, using, for this treatment, Advanced Oxidation Processes (AOP) to work as a pre-treatment step to Reverse Osmosis. For this reason, it were used a Fenton process, in which the best pH set and the best concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} in reactional matter were studied, and a Peroxone process, in which the best pH set, the best H_2O_2 initial concentration and the best O_3 mass flow were studied. The processes' efficiency evaluation was monitored by wastewater's Chemical Oxygen Demand (COD), which was reduced 68.6% and 68.2% in the optimized conditions of Fenton process (pH = 4,7; Fe2+ = 9562,5 mg/L; H2O2 = 19897,6 mg/L added in two times; and reactional time = 30 min) and Peroxone process (pH = 9,3; H_2O_2 = 1251,2 mg/L; mass flow of O_3 = 12g/m³; and gas feed time = 7h), respectively. The Modified Fouling Index (MFI) of each optimized pre-treatment wastewater revealed that optimized Fenton process, also reduced the MFI from 62,75 s/L², in raw wastewater, to 0,1847 s/L², in pretreated wastewater, while Peroxone process reduced that to only 36,39 s/L². The reduced MFI makes the wastewater pretreated by Fenton process appropriate to the Reverse Osmosis step. Besides it, after permeation in the Reverse Osmosis membrane, the wastewater showed COD, TOC and turbidity removal rates that were higher than 99.0%, which made it suitable for disposal in water bodies, according to Brazilian resolutions 430/2011 from CONAMA and NT 202 R-10 from INEA.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO 1
I.1 Contextualização 1
I.2 Objetivos 3
I.2.1 Objetivo geral 3
I.2.2 Objetivos específicos 3
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
II.1 Biodiesel 4
II.1.1 Breve Histórico 4
II.1.2 Produção 6
II.1.3 Caracterização do efluente gerado 11
II.1.4 Tratamentos aplicados a efluentes de biodiesel 14
II.2 Processos Oxidativos Avançados (POA) 17
II.2.1 Processo Fenton 21
II.2.1.1 Princípios do processo Fenton 21
II.2.1.2 Parâmetros importantes para processo Fenton 25
II.2.2 Ozonização / Processo Peroxone 27
II.2.2.1 Princípios do processo de Ozonização 27
II.2.2.2 Princípios do processo Peroxone 34
II.2.2.3 Parâmetros Importantes para os processos de ozonização e Peroxone 36
II.2.3 POA aplicados ao tratamento de efluentes de biodiesel 38
II.3 Processos de Separação por Membranas (PSM) 42
II.3.1 Princípios da Osmose Inversa (OI) 50
II.3.2 Avaliação das membranas 51
II.3.3 PSM aplicados ao tratamento de efluentes de biodiesel 54
III. MATERIAIS E MÉTODOS 55

III.1 Coleta do efluente 55
III.2 Ensaios experimentais: rotas avaliadas 59
III.2.1 Processo Fenton 60
III.2.2 Processo de Ozonização/Peroxone 62
III.3 Etapa 1: experimentos preliminares 65
III.3.1 Processo Fenton 65
III.3.2 Processo de Ozonização/Peroxone 66
III.4 Etapa 2: Planejamento experimental 67
III.4.1 Processo Fenton 68
III.4.2 Processo Peroxone 70
III.5 Etapa 3: Estudo do tempo de reação 72
III.5.1 Processo Fenton 72
III.5.2 Processo Peroxone 73
III.5.3 Avaliação do lodo gerado pelo processo Fenton 73
III.6 Etapa 4: Modified Fouling Index (MFI) 74
III.7 Etapa 5: Osmose Inversa (OI) 76
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO 79
IV.1 Caracterização do efluente bruto 79
IV.2 Processo Fenton 82
IV.2.1 Experimentos preliminares 82
IV.2.2 Planejamento experimental 84
IV.2.3 Redução da DQO com o tempo de reação 86
IV.2.4 Avaliação do lodo gerado pelo processo Fenton 92
IV.3 Processo Peroxone 93
IV.3.1 Experimentos preliminares 93
IV.3.2 Planejamento experimental 98
IV.3.3 Redução da DQO com o tempo de reação 100

IV.4 Avaliação do MFI 104

IV.5 Osmose Inversa 109

V. CONCLUSÃO E SUGESTÕES 111

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 114

VII. APÊNDICES 124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1 – Perfil das matérias-primas oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil. Fonte: ANP (2015) 7
Figura II.2 – Reação de transesterificação de triglicerídeos. Fonte: RINALDI et al. (2007). 8
Figura II.3 – Fluxograma do processo produtivo do biodiesel. Fonte: Adaptado de DAUD et al. (2015) 9
Figura II.4 – Esquema de geração de ozônio por processo corona. Fonte: DEZOTTI (2008)..... 29
Figura II.5 – Exemplos de ataques eletrofílicos do ozônio em compostos orgânicos. Fonte: GOTTSCHALK et al. (2010) 31
Figura II.6 – Resultados obtidos por técnicas de POA aplicadas ao tratamento de efluentes de biodiesel. Fonte: Adaptado de HINCAPIÉ-MEJÍA et al. (2011) e PATIÑO et al. (2012) 40
Figura II.7 – Classificação das membranas quanto à estrutura e morfologia. Fonte: Adaptado de BAKER (2004) 43
Figura II.8 – Correntes envolvidas nos PSM. Fonte: Adaptado de SILVA (2010) 44
Figura II.9 – Membranas submersas: correntes de alimentação e permeado. Fonte: Adaptado de SILVA (2010) 45
Figura II.10 – Comparação entre a filtração frontal e a tangencial. Fonte: Adaptado de HABERT et al. (2006) 46
Figura II.11 – Faixa de tamanho de poro de membranas. Fonte: HABERT et al. (2006)..... 47
Figura II.12 – Variação esquemática do fluxo de permeado com o tempo causado por polarização da concentração e incrustação em PSM. Fonte: HABERT et al. (2006)..... 49
Figura II.13 – Fluxo osmótico (a), equilíbrio osmótico (b) e osmose inversa (c). Fonte: Adaptado de HABERT et al. (2006) 50
Figura II.14 – Influência do gradiente de pressão no fluxo de solvente puro (água) para vários tipos de membranas empregadas. Fonte: HABERT et al. (2006)..... 52

Figura II.15 – Fluxos de permeado de solvente puro (água) e de solução, ilustrando o efeito da pressão osmótica. Fonte: HABERT et al. (2006). 53
Figura III.1 – Rota experimental avaliada 59
Figura III.2 – Aspecto visual de um típico ensaio do processo Fenton aplicado ao efluente bruto. 61
Figura III.3 – Gerador (embaixo) e analisador (acima) de O_3 do sistema de ozonização. 62
Figura III.4 – Reator (1), banhos de destruição de O_3 (2) e bomba (3) do sistema de ozonização. 63
Figura III.5 – Reator semi-contínuo do sistema de ozonização. 63
Figura III.6 – Sistema pressurizado para ensaio de MFI. 75
Figura III.7 – Curva típica de MFI. Fonte: Adaptado de DURANCEAU et al. (2011) 76
Figura III.8 – Sistema pressurizado de Osmose Inversa 77
Figura IV.1 – Aspecto visual do efluente do processo produtivo de biodiesel .. 79
Figura IV.2 – Redução da DQO do efluente bruto no ensaio de processo Fenton em parâmetros otimizados pelo planejamento experimental (pH = 4,7; H_2O_2 = 19897,6 mg/L e Fe^{2+} = 9562,5 mg/L) com volume reacional de 1 litro em função do tempo de reação. 87
Figura IV.3 – Redução de DQO do efluente bruto pela reação de Fenton em ensaio com parâmetros otimizados pelo planejamento experimental (pH = 4,7; H_2O_2 = 19897,6 mg/L e Fe^{2+} = 9562,5 mg/L) com V = 1L em função do número de etapas de adição de H_2O_2. 89
Figura IV.4 – Consumo de H_2O_2 pela reação de Fenton em ensaio com parâmetros otimizados pelo planejamento experimental (pH = 4,7; H_2O_2 = 19897,6 mg/L e Fe^{2+} = 9562,5 mg/L) com V = 1L em função do número de etapas de adição de H_2O_2. 89
Figura IV.5 – Resultados de redução da DQO em 700 mL do efluente bruto pelo processo de ozonização em pH inicial = 11,0 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa. 93
Figura IV.6 – Resultados de redução da DQO em 700 mL do efluente bruto pelos processos de ozonização e Peroxone (H_2O_2 inicial = 340 mg/L) em pH

inicial = 7,0 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa. 94
Figura IV.7 – Consumo de H_2O_2 pelo processo Peroxone (H_2O_2 inicial = 340 mg/L) em pH inicial = 7,0 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa. 94
Figura IV.8 – Resultados de redução da DQO em 700 mL do efluente bruto pelos processos de ozonização e Peroxone (H_2O_2 inicial = 340 mg/L) em pH inicial = 4,5 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa. 95
Figura IV.9 – Consumo de H_2O_2 pelo processo Peroxone (H_2O_2 inicial = 340 mg/L) em pH inicial = 4,5 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa. 95
Figura IV.10 – Resultados de redução da DQO em 700 mL do efluente bruto pelo processo Peroxone nas condições otimizadas pelo planejamento experimental (pH inicial = 9,3; O_3 = 12,0 g/cm³ e H_2O_2 = 1251,2 mg/L) em função do tempo de alimentação da corrente gasosa. 101
Figura IV.11 – Consumo de H_2O_2 pelo processo Peroxone nas condições otimizadas pelo planejamento experimental (pH inicial = 9,3; O_3 = 12,0 g/cm³ e H_2O_2 = 1251,2 mg/L) em função do tempo de alimentação da corrente gasosa. 101
Figura IV.12 – MFI do efluente bruto 105
Figura IV.13 – MFI do efluente pré-tratado pelo processo Fenton otimizado (pH = 4,7; 19897,6 mg/L de H_2O_2, em duas etapas; 9562,5 mg/L de Fe^{2+}; t = 30 min). 106
Figura IV.14 – MFI do efluente pré-tratado pelo processo Peroxone otimizado (pH inicial = 9,3; O3 = 12,0 g/m³; H2O2 = 1251,2 mg/L; t = 7,0 h). 106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Vantagens e desvantagens das catálises básica, ácida e enzimática para a produção de biodiesel a partir de transesterificação de triglicerídeos. 9
Tabela II.2 – Vantagens e desvantagens das técnicas de purificação do biodiesel. 10
Tabela II.3 – Características do efluente bruto da produção de biodiesel 13
Tabela II.4 – Principais processos utilizados no tratamento de efluentes de biodiesel. 14
Tabela II.5 – Potenciais redox de alguns agentes oxidantes. 18
Tabela II.6 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados. 20
Tabela II.7 – Aspectos positivos e negativos da utilização de POA no tratamento de efluentes. 21
Tabela II.8 – Classificação dos PSM por diferença de pressão e suas respectivas aplicações. 47
Tabela III.1 – Metodologias analíticas realizadas no estudo. 56
Tabela III.2 – Condições reacionais preliminares avaliadas para o processo Fenton 65
Tabela III.3 – Condições reacionais preliminares avaliadas para o processo de ozonização/Peroxone. 66
Tabela III.4 – Planejamento Experimental para o processo Fenton 69
Tabela III.5 – Planejamento Experimental para o processo Peroxone 71
Tabela IV.1 – Caracterização físico-química do efluente bruto. 80
Tabela IV.2 – Comparativo de caracterização físico-química de efluentes de biodiesel. 81
Tabela IV.3 – Resultados dos ensaios preliminares com o Processo Fenton .. 82
Tabela IV.4 – Resultados do planejamento experimental para o Processo Fenton 84
Tabela IV.5 – Comparação entre os resultados do Processo Fenton deste trabalho e o processo foto-Fenton do trabalho de Hincapié-Mejía et al. (2011). 92
Tabela IV.6 – Resultados do planejamento experimental para o Processo Peroxone 98

Tabela IV.7 – Comparação entre os resultados do Processo Peroxone deste trabalho e a ozonização do trabalho de Patiño et al. (2012). 104
Tabela IV.8 – Caracterização do efluente pré-tratado pelo processo Fenton. 108
Tabela IV.9 –Caracterização da membrana polimérica de OI verificada em laboratório. 109
Tabela IV.10 – Caracterização do efluente permeado através da membrana de Osmose Inversa. 110

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS	Absorvância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APHA	*American Public Health Association*
B5	Óleo diesel com adição de 5% de biodiesel
B6	Óleo diesel com adição de 6% de biodiesel
B7	Óleo diesel com adição de 7% de biodiesel
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Gás Carbônico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ΔP	Diferença de Pressão
$\Delta\pi$	Diferença de Pressão Osmótica
E^0	Poder Oxidante
EQ	Escola de Química
Fe^{2+}	Íon Ferroso
Fe^{3+}	Íon Férrico
H^+	Próton livre
HO^-	Hidroxila
HO_2•	Radical hidroperoxila
HO_3•	Radical trióxido de hidrogênio
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
J	Fluxo de Permeado
KI	Iodeto de Potássio
LabTARE	Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes
L_P	Permeabilidade Hidráulica
MF	Microfiltração
MFI	*Modified Fouling Index*
NF	Nanofiltração
O•	Oxigênio atômico

O_2	Oxigênio molecular
$O_2^{-}\bullet$	Radical superóxido
O_3	Ozônio
$O_3^{-}\bullet$	Radical ozonóide
OI	Osmose Inversa
•OH	Radical Hidroxila
O&G	Óleos e Graxas
pH	Potencial Hidrogeniônico
PAC	Cloreto de Polialumínio
POA	Processos Oxidativos Avançados
PSM	Processos de Separação por Membranas
R•	Radical
SBR	Reator Sequencial em Batelada
SST	Sólidos Suspensos Totais
$t_{1/2}$	Tempo de Meia-Vida
TiO_2	Dióxido de Titânio
UF	Ultrafiltração
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
US	Ultra-som
UV	Ultravioleta

I. INTRODUÇÃO

I.1 Contextualização

O cenário energético mundial é dominado por energias provindas de fontes fósseis, especialmente pelo petróleo. De acordo com Veljkovic et al. (2014), a produção mundial de combustíveis petroquímicos aumentou de 3602,7 milhões de toneladas em 2002 para 4118,9 milhões de toneladas em 2012, o que demonstra a trajetória crescente da demanda energética mundial. Em contrapartida, os mesmos autores mostram que as reservas provadas de petróleo no mundo no fim de 2012 correspondiam a um total de 1668,9 bilhões de barris, o que seria suficiente para suprir a atual demanda por apenas 53 anos, ou seja, o mundo vive uma iminência de escassez energética e há, portanto, a necessidade de obtenção de fontes alternativas de energia. Esse cenário é favorável à produção de Biocombustíveis, especialmente o biodiesel.

O Artigo 4° da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 define biodiesel como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.” O biodiesel apresenta propriedades bastante similares ao diesel fóssil, podendo, inclusive, ser incorporado a este em qualquer proporção. Porém ele apresenta as vantagens de ser derivado de matéria-prima natural e renovável, o que reduz a dependência de fontes fósseis, e gerar emissões menos poluentes que o combustível tradicional.

De acordo com Rinaldi et al. (2007), o biodiesel pode ser obtido por, entre várias técnicas, transesterificação de triglicerídeos, sendo esta opção preferida devido à maior disponibilidade de matérias-primas oleaginosas ricas em triglicerídeos. Os autores descrevem que a reação de transesterificação ocorre entre um triglicerídeo e um álcool na proporção 1:3 em meio básico (catalisador mais comum é o KOH) e tem como produtos o glicerol (subproduto) e ésteres (biodiesel), porém, como todas as reações são reversíveis, utiliza-se álcool em excesso a fim de favorecer a máxima conversão dos óleos ou gorduras em ésteres.

Rinaldi et al. (2007) relatam ainda que no final da reação de conversão a ésteres, ocorre a separação do produto bifásico (fase oleosa, que é o biodiesel e fase alcoólica, dos alcoóis reagentes residuais e glicerol) e então a fase correspondente ao produto de interesse (biodiesel) passa por duas a cinco etapas de lavagem com água para purificação, que serve para retirada de impurezas, como glicerina não separada, sabões indevidamente formados e ácidos graxos residuais, e a água utilizada gera um efluente rico nessas impurezas que deve ser tratado.

Cada vez mais há necessidade de estudos associados ao tratamento de efluentes nas indústrias de qualquer área. Estima-se que de 20 a 120 litros de efluente são gerados na produção de cada 100 litros de biodiesel (CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009), e esse efluente contem compostos residuais da etapa de produção que o tornam inadequado para descarte nos corpos hídricos. A legislação é cada vez mais restritiva em relação aos impactos ambientais causados pelas atividades industriais, aplicando multas sobre a poluição gerada ou, em alguns casos, inviabilizando a continuidade da produção. Tais medidas forçam as indústrias poluidoras a adequarem seus processos à legislação ambiental vigente no local.

Com esse intuito, estudos que versem sobre técnicas de melhoria da qualidade dos efluentes descartados se mostram importantes por fornecerem alternativas de viabilização da produção, especialmente em casos como o do biodiesel, que é um produto ainda não totalmente consolidado no mercado como seus concorrentes de origem fóssil.

I.2 Objetivos

I.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral averiguar a viabilidade técnica de duas possíveis rotas de tratamento de efluentes oriundos da etapa de purificação de processo produtivo de biodiesel a partir de uma mistura de óleo de fritura e óleo de soja. Neste contexto, foram investigados os Processos Oxidativos Avançados (processos Fenton e Peroxone) como pré-tratamento ao processo de Osmose Inversa (OI).

I.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a influência dos parâmetros pH, concentração inicial de H_2O_2 e concentração inicial de íons Fe^{2+} para a eficiência do processo Fenton;
- Averiguar a composição do lodo formado pelo Processo Fenton e apontar sugestões de destinação final para o mesmo;
- Avaliar a influência dos parâmetros pH inicial, concentração inicial de H_2O_2 e vazão mássica de O_3 para a eficiência do processo Peroxone;
- Avaliar, por determinação do *Modified Fouling Index* (MFI), o potencial de incrustação do efluente tratado, indicando o efluente com melhor filtrabilidade e a viabilidade de utilização da Osmose Inversa como polimento deste efluente;
- Analisar a qualidade dos efluentes bruto, pré-tratado e final (após permeação na membrana de OI).

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Biodiesel

II.1.1 Breve Histórico

Knothe et al. (2005) descrevem que óleos vegetais e gorduras animais são objeto de estudo para a geração de combustíveis para motores do ciclo diesel desde muito antes da crise energética dos anos 70. Até a década de 40, a literatura publicada indicava um interesse de países europeus com colônias na África pelo uso de óleos vegetais produzidos em tais colônias, fornecendo subsídios às mesmas a fim de torná-las autossuficientes em produção de energia a partir dessas matérias-primas.

Já Walton (1939) *apud* Oliveira (2013) declarou que “para se obter o maior valor combustível de óleos vegetais, será academicamente necessário hidrolisar suas ligações éster-glicerídicas e utilizar diretamente os ácidos graxos remanescentes”. Essa afirmação é a precursora do biodiesel atual, uma vez que, nela, foi recomendada a eliminação do glicerol da fração utilizada como combustível, o que é feito, hoje, na produção do mesmo.

Segundo Abreu et al. (2006), pesquisas relativas à produção de biodiesel ocorrem no Brasil desde a década de 70 com o óleo de dendê quando, em 1975, o uso desse óleo vegetal foi proposto para obtenção de energia, dando origem ao Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-Óleo), plano que objetivava gerar um excedente na produção de óleo vegetal de forma a tornar seus custos de produção competitivos com os do petróleo. Desejava-se, incialmente, misturar 30% do óleo cru de dendê ao diesel fóssil, com perspectivas de substituição integral no longo prazo.

Anos mais tarde, Wang (1988) viria a utilizar, pela primeira vez na literatura técnica especializada, o termo “biodiesel”. Em seguida, foi a vez de Bailer e Hueber (1991). A partir de então, o termo foi exponencialmente difundido na literatura internacional, inclusive no Brasil (OLIVEIRA, 2013).

A partir de janeiro de 2010, a Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) determinou a obrigatoriedade de adição de 5% de biodiesel em todo óleo diesel no Brasil (exceto para óleo diesel utilizado na frota marítima). Essa mistura é chamada de óleo diesel B5. O B5 possibilitava uma economia de divisas em torno de 1,4 bilhão por ano com a redução da importação de óleo diesel. Além disso, de acordo com estudo realizado pela ANP, cada litro de óleo B5 reduzia em 3% a emissão de CO_2 e reduzia, ainda, a emissão de material particulado (Assessoria de Imprensa/SCI/ANP – 30/12/2009).

Já em 2014, foram implementadas mudanças na mistura do diesel e biodiesel. Em julho, passou a valer o B6 (6% de biodiesel) e, em novembro, o B7 (7% de biodiesel). Segundo o Ministério de Minas e Energia, essa medida permite a redução da importação de 1,2 bilhão de litros de diesel por ano pela Petrobras, o que corresponde a uma economia anual de US$ 1 bilhão (O Globo, 28/05/2014).

Além do fato de ser proveniente de fonte essencialmente renovável, o biodiesel apresenta inúmeras outras vantagens ambientais. Segundo a ANP (2014), os biocombustíveis são capazes de emitir até 48% menos monóxido de carbono (CO), 47% menos material particulado (que pode penetrar nos pulmões, prejudicando a saúde humana) e 67% menos hidrocarbonetos que os combustíveis fósseis, quando queimados.

Atualmente existem 55 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.488,51 m^3/dia (Boletim Mensal de Biodiesel, novembro de 2015). De acordo com o boletim, há ainda 1 nova planta de biodiesel autorizada para construção e 2 plantas de biodiesel autorizadas para aumento da capacidade de produção e, com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 885 m^3/dia, que representa um acréscimo de 4% na capacidade atual.

Apesar da escassez de incentivos e da desaceleração dos programas governamentais, muitas experiências concretas seguiram o seu curso. Diversas pesquisas na área ainda são realizadas para melhoria da qualidade do biodiesel produzido e há uma maior participação das indústrias produtoras no mercado (BIODIESELBR, 2014).

II.1.2 Produção

Os óleos vegetais apresentam várias vantagens para uso como combustível, como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em suas composições e origem renovável, contudo, o uso direto de óleos vegetais em motores é problemático devido a sua alta viscosidade, maior densidade e baixa volatilidade (RINALDI et al., 2007). Os autores citam que essas características geram vários problemas como combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, etc.

Ainda segundo os mesmos autores, dentre as diferentes abordagens consideradas para contornar esses problemas, a transformação de óleos e gorduras de origens vegetal ou animal em ésteres de álcoois de cadeia curta tem importância estratégica para o setor energético, pois possibilita a obtenção de um produto, o biodiesel, com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel.

Na produção de biodiesel podem ser utilizadas técnicas como microemulsão, pirólise e, mais comumente, a transesterificação, porém, para todas as técnicas citadas, faz-se necessário o uso de óleo vegetal ou gordura animal (FANGRUI e MILFORD, 1999).

A Figura II.1 representa o perfil de matérias-primas oleaginosas que são utilizadas em território nacional para a produção do biodiesel.

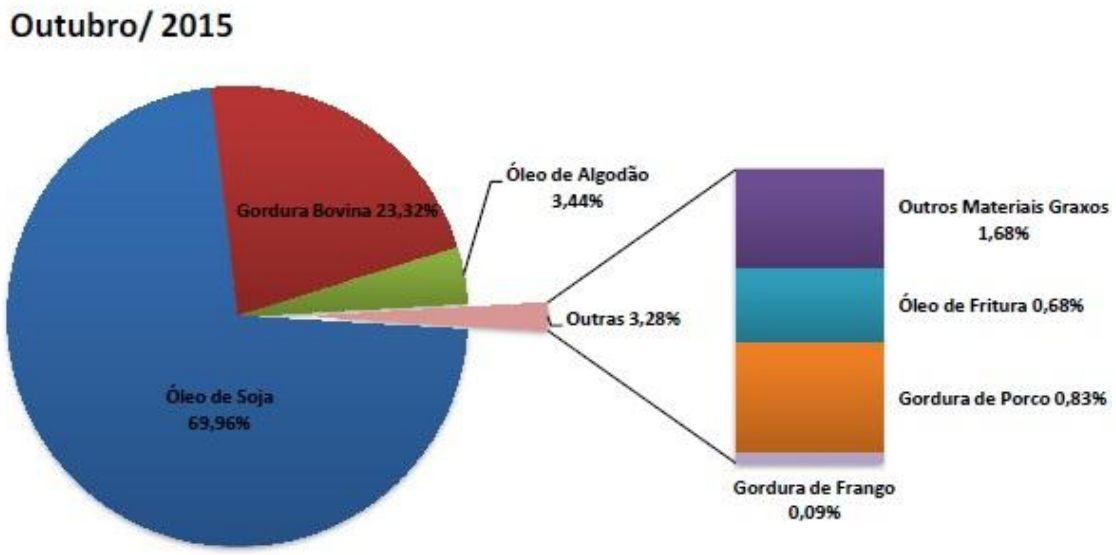


Figura II.1 – Perfil das matérias-primas oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil. Fonte: ANP (2015)

O biodiesel obtido através da transesterificação (uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos) dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produz glicerol e uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, duas fases imiscíveis (RINALDI et al., 2007).

A Figura II.2 representa a reação de transesterificação de triglicerídeos, formando biodiesel.

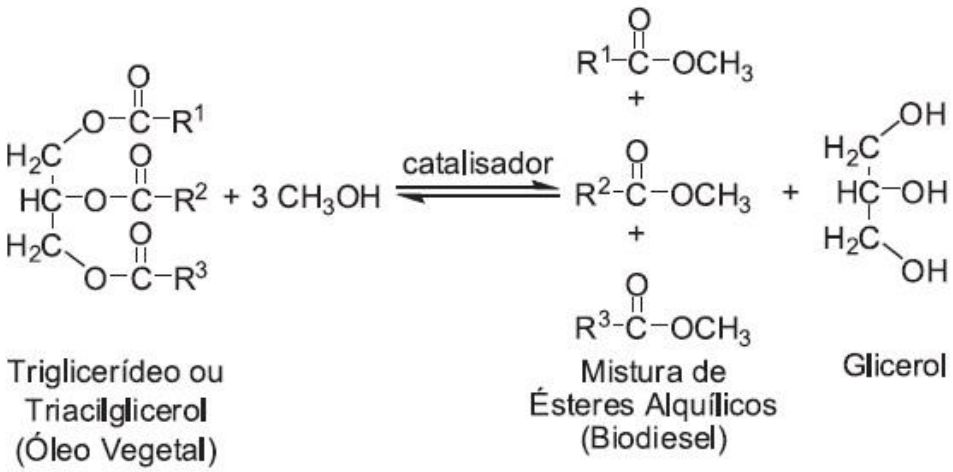


Figura II.2 – Reação de transesterificação de triglicerídeos. Fonte: RINALDI et al. (2007).

A mistura de ésteres graxos resultante da transesterificação é denominada biodiesel, que é um combustível renovável, biodegradável, que apresenta menor emissão de poluentes, maior ponto de fulgor e maior lubricidade quando comparado ao óleo mineral ou diesel. O biodiesel é perfeitamente miscível ao óleo diesel, podendo ser utilizado puro ou em misturas sem que qualquer adaptação nos motores seja necessária (RINALDI et al., 2007).

Em geral, a transesterificação pode ser catalisada tanto por ácidos como por bases. Entretanto, a reação catalisada por bases (utilizando hidróxido de sódio ou potássio) apresenta a vantagem de poder ser realizada à temperatura ambiente e, mesmo assim, ser mais rápida que a transesterificação catalisada por ácidos, a qual necessita ser realizada em temperaturas elevadas (RINALDI et al., 2007).

Além das catálises ácida e básica, Leung et al. (2009) descrevem a possibilidade de utilização de catálise enzimática e, ainda, as vantagens e desvantagens da utilização de cada forma de catálise. A descrição dos autores encontra-se resumida na Tabela II.1.

Tabela II.1 – Vantagens e desvantagens das catálises básica, ácida e enzimática para a produção de biodiesel a partir de transesterificação de triglicerídeos.

Catálise	Vantagens	Desvantagens
Básica	Alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável, condições operacionais moderadas.	Condições anidras, saponificação, formação de emulsões, maior quantidade de água para purificação.
Ácida	Catalisa a esterificação e transesterificação simultaneamente, evita saponificação.	Corrosão dos equipamentos, maiores gastos com neutralização, altas temperaturas reacionais, longos tempos de reação, baixa atividade.
Enzimática	Evita saponificação, não é poluente, fácil purificação.	Custo elevado, desnaturação.

Fonte: Adaptado de LUENG et al. (2009)

Além do tipo de catalisador, outros parâmetros de reação investigados na transesterificação alcalina incluem a razão molar entre o álcool e o óleo vegetal, a temperatura, o tempo de reação, o grau de refino do óleo e a presença de umidade e de ácidos graxos livres (FREEDMAN et al., 1984).

A Figura II.3 mostra o fluxograma referente ao processo industrial simplificado de produção de biodiesel por transesterificação, rota metílica e catálise básica.

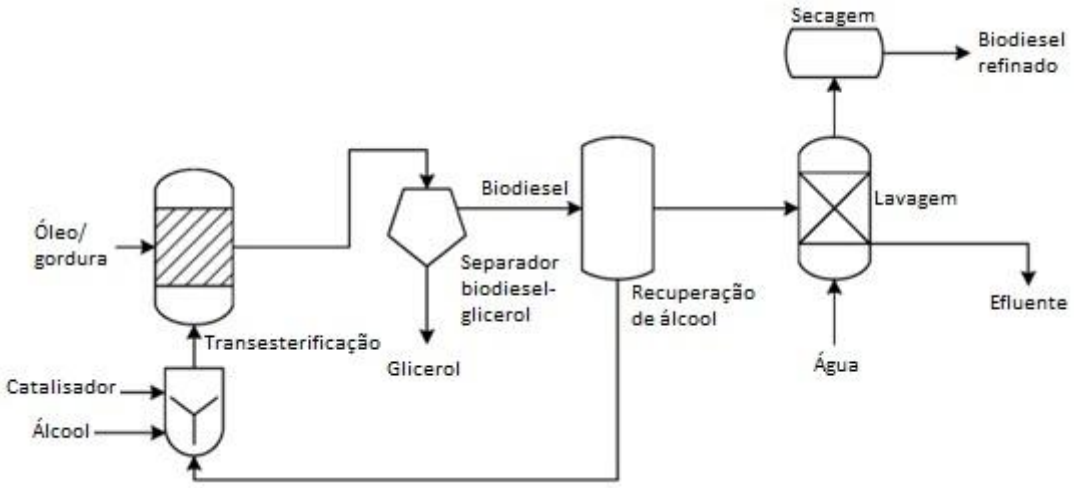


Figura II.3 – Fluxograma do processo produtivo do biodiesel. Fonte: Adaptado de DAUD et al. (2015)

Gerpen (2006) relata em seu trabalho um processo típico de transesterificação para produção de biodiesel. Nele, o álcool, o catalisador e o óleo vegetal são colocados em um reator e agitados por 1 hora em 60°C. Esse processo pode ocorrer em batelada ou em sistemas de fluxo contínuo, a depender do porte da planta. Plantas de porte pequeno geralmente utilizam reatores em batelada e plantas que são consideradas de grande porte (com produção que ultrapassa os 4 milhões de litros anuais) utilizam majoritariamente processos de fluxo contínuo.

Meneses et al. (2012) descrevem que, após a reação, os dois coprodutos (glicerol e biodiesel), imiscíveis, tendem a formar duas fases que podem ser separadas por decantação simples. Em seguida, visando a atender critérios de qualidade do biodiesel, deve ser realizada uma etapa de purificação, geralmente por lavagem aquosa, para remover possíveis resíduos reacionais do combustível (como resíduos de catalisador, sabões, sais, álcool residual ou glicerina livre).

Atadashi et al. (2011) indicam que a purificação pode ser realizada por diferentes métodos. Além da lavagem aquosa, é possível que ela ocorra por lavagem a seco (com resinas de troca iônica ou o uso de silicato de magnésio) ou pelo uso de Processos de Separação por Membranas (PSM). A Tabela II.2 mostra as vantagens e desvantagens de cada uma dessas técnicas de purificação.

Tabela II.2 – Vantagens e desvantagens das técnicas de purificação do biodiesel.

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Lavagem aquosa	Excelente remoção de metanol, remoção de 99% do glicerol livre, remove sabão.	Formação de emulsão, consumo de água, gasto de energia, geração de efluente.
Lavagem a seco	Remoção de glicerol, catalisador, metanol e sabão.	Necessidade de avaliação da composição química da resina, contaminação do combustível, alto custo.
PSM	Elevado grau de pureza do produto final, baixo consumo de energia, não gera efluente.	Baixa estabilidade das membranas, não há aplicação em escala industrial.

Fonte: Adaptado de ATADASHI et al. (2011)

A lavagem aquosa continua sendo, largamente, a técnica mais empregada na purificação do biodiesel, mesmo com suas desvantagens. A geração de efluente é a desvantagem mais significativa. De acordo com Veljkovic (2014), a lavagem ocorre pela adição de água quente ao biodiesel cru sob agitação leve para evitar a formação de emulsões. Depois que as fases oleosa e aquosa se ajustam, a fase aquosa é separada e mais água quente é adicionada ao biodiesel lavado. O processo é repetido, geralmente, de 2 a 5 vezes, até que a fase aquosa eliminada se apresente límpida, o que significa que as impurezas já foram removidas do biodiesel.

Conforme dito anteriormente, Chavalparit e Ongwandee (2009) estimam que são gerados de 20 a 120 litros de efluente para cada litro de biodiesel produzido. Já De Boni et al. (2007) estimam cerca de 3 litros de efluente para cada litro de biodiesel. De qualquer forma, uma quantidade considerável de efluente é gerada em escala industrial nessa purificação.

Palomino-Romero et al. (2012) destacam a evidente inadequação deste efluente ao descarte nos corpos hídricos, devido às muitas impurezas absorvidas pela água durante a purificação. Desta forma, é necessário tratá-lo a fim de que seu descarte não comprometa a saúde dos corpos hídricos e o equilíbrio de seus ecossistemas para que, assim, o biodiesel não se distancie do discurso de vantagem ambiental atribuído a ele e sua produção esteja de acordo com a legislação ambiental vigente no país.

II.1.3 Caracterização do efluente gerado

Grangeiro (2009) definiu os efluentes gerados durante a etapa de purificação no processo produtivo de biodiesel como líquidos esbranquiçados, com uma fina camada de óleo na superfície e que apresentam elevada quantidade de óleos e graxas (8.000 a 25.000 mg/L), DQO (70.000 a 180.000 mg/L), turbidez (>500 NTU) e metanol (cerca de 30% m/m), entre outros parâmetros.

Esses elevados níveis de poluentes tornam o tratamento e enquadramento deste efluente aos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011 um grande desafio (DE BONI et al., 2007).

Apesar da definição de Grangeiro (2009) ser verídica quanto ao aspecto visual e aos altos níveis de poluentes dos efluentes de biodiesel, é preciso relembrar que os efluentes de biodiesel podem apresentar composição bastante variada entre si, uma vez que os processos produtivos variam quanto às matérias-primas utilizadas, ao tipo de catálise, ao tempo de reação, à quantidade de água utilizada na purificação do combustível, etc.

Bedor (2015) fez um levantamento dos resultados obtidos por diversos autores para a caracterização do efluente gerado no processo produtivo de biodiesel. Neste levantamento é possível observar, conforme explicitado anteriormente, que há uma grande variação entre os valores apresentados por cada autor, devido às diferentes matérias-primas e diferentes processos estudados. Entretanto, Bedor (2015) salienta que, de forma geral, é possível observar que os efluentes apresentam elevados valores de pH, turbidez, sólidos suspensos totais (SST), óleos e graxas (O&G) e DQO.

A Tabela II.3 apresenta os dados levantados por Bedor (2015).

Tabela II.3 – Características do efluente bruto da produção de biodiesel

Parâmetro	De Boni et al. (2007)	Meneses et al. (2012)	Grangeiro (2009) óleo de soja	Grangeiro (2009) óleo de fritura	Araújo (2011)	Oliveira (2013)	Suehara et al. (2005)	Chavalparit e Ongwandee (2009)	Rattanapan et al. (2011)
Cor	3.000	Branco	-	-	-	-	-	-	Branco
pH	10,4	10,0	10,3	10,6	8,9	4,5	11,0	8,9	8,5 – 10,5
Turbidez (NTU)	905	-	2.295	2.550	788	3.196	-	-	-
DQO (mg/L)	16.564	-	8.000	9.500	21.683	79.760	-	30.980	60.000 – 150.000
DBO_5 (mg/L)	Nd	-	2.600	3.150	11.700	5.970	-	-	30.000 – 60.000
SST (mg/L)	-	6.500	-	-	-	2.900	2.670	340	-
Nitrogênio total (mg/L)	-	-	-	-	-	8,8	64,7	-	-
O&G (mg/L)	500	9.469	1.225	1.105	693	1.074	15.100	6.020	7.000 – 15.000
Glicerol (mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	1.360	-
Metanol (mg/L)	-	-	-	-	-	26.800	-	10.667	-

Fonte: Adaptado de Bedor (2015)

II.1.4 Tratamentos aplicados a efluentes de biodiesel

Veljkovic et al. (2014) fizeram um levantamento de trabalhos publicados sobre o tratamento de efluentes de biodiesel até o ano de 2014. Segundo os autores, a revisão da literatura mostra que processos de tratamento físicos, químicos, físico-químicos, eletroquímicos, biológicos e integrados são aplicados desde 2005, quando os primeiros trabalhos sobre estes efluentes foram publicados. Dessa forma, é evidente que o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes de biodiesel é uma nova área de pesquisa que está começando a se desenvolver. Os autores afirmam que, até o momento, os custos com o tratamento do efluente podem variar 0,09 a 3,8% do custo total da produção do combustível.

A Tabela II.4 apresenta os métodos de tratamento efluentes de biodiesel levantados pelos autores e suas respectivas referências.

Tabela II.4 – Principais processos utilizados no tratamento de efluentes de biodiesel.

	Tipo de Tratamento	Referência Bibliográfica
Físico-químico	Adsorção (carvão ativado de coco).	LIU et al. (2009)
	Adsorção (Quitosana floco comercial).	PITAKPOOLSIL e HUNSOM (2013)
	Neutralização de pH + filtração em areia, cascalho e membrana ou coagulação com $FeSO_4$ e $Al_2(SO_4)_3$.	DE BONI et al. (2007); GOLDANI et al. (2008)
	Acididificação ou coagulação com $FeCl_3$ ou cloreto de polialumínio (PAC).	SAWAIN et al. (2009); SAWAIN et al. (2010)
	Acididificação + coagulação ($Al_2(SO_4)_3$ ou PAC).	KUMJADPAI et al. (2011)
	Acidificação + coagulação e flotação.	RATTANAPAN et al. (2011)

Fonte: Adaptado de VELJKOVIC et al (2014)

Continuação da Tabela II.4 Principais processos utilizados no tratamento de efluentes de biodiesel.

Eletroquímico	Eletrocoagulação (eletrodos de alumínio e grafite).	SRIRANGSAN et al. (2009)
	Eletrocoagulação (eletrodos de alumínio e grafite).	CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009)
	Eletrocoagulação (eletrodos de alumínio) + flotação.	MENESES et al. (2012)
	Eletrólise hidrotermal	YUKSEL et al. (2011)
Químico + eletroquímico	Eletrocoagulação (eletrodos de ferro) + PAC, H_2O_2, PAC/H_2O_2.	AHMADI et al. (2011)
	Acidificação + eletrooxidação (eletrodos de Ti/RuO_2).	JARUWAR et al. (2010)
	Acidificação + coagulação ($Al_2(SO_4)_3$) ou eletrocoag. (eletrodos de ferro).	NGAMLERDPOKIN et al. (2011)
POA	Eletrooxidação (eletrodos de diamante e zircônio) ou ozonização	PATIÑO et al. (2012)
	Fotocatálise Heterogênea ou Foto-Fenton	HINCAPIÉ-MEJÍA et al. (2011)
Biológico	*Rhodotorula mucilaginosa*	SUEHARA et al. (2005)
	Consórcio não especificado	KATO et al. (2005)
Químico + biológico	Acidificação + coagulação (PAC e polímero catiônico) + biometanização	PHUKINGNGAM et al. (2011)
	Acidificação + coagulação (PAC) ou eletrocoagulação (eletrodos de alumínio) + biometanização	SILES et al. (2011)
POA + biológico	Foto-Fenton ou Reator sequencial em batelada (SBR) aeróbico ou Foto-Fenton + SBR aeróbico	RAMÍREZ et al. (2012)

Fonte: Adaptado de VELJKOVIC et al (2014)

Ainda segundo Veljkovic et al. (2014), é difícil comparar as eficiências dos diferentes processos aplicados ao tratamento desses efluentes uma vez que a composição do efluente varia em cada estudo e, portanto, deve-se avaliar minuciosamente, caso a caso, qual é a forma de tratamento mais adequada, já que todas as formas de tratamento podem se mostrar eficientes, a depender das especificidades do processo produtivo. Entretanto, os autores afirmam que etapas únicas de tratamento se mostram pouco eficazes para o tratamento do efluente bruto e, portanto, o ideal seria utilizar um tratamento integrado.

Palomino-Romero et al. (2011) levantaram não só os trabalhos publicados sobre tratamento destes efluentes, até a época, como ainda verificaram as patentes depositadas mundialmente sobre esse assunto, que encontram-se resumidas abaixo:

1. Balagopal et al. (2007) → Produção de biodiesel que dispensa a etapa de lavagem;

2. Maliszewski et al. (2010) → Redução do volume de água nos efluentes por ação de membranas e destilação;

3. Hwan et al. (2009) → Tratamento do efluente com membranas através de técnica que causa pouca obstrução das mesmas;

4. Seiji et al. (2008) → Remoção de matéria-orgânica por acidificação;

5. Araújo et al. (2010) → Utilização da glicerina gerada na produção de biodiesel para a fabricação de revestimentos.

Como é possível notar, a maioria das patentes depositadas versa sobre a redução ou eliminação do uso de água durante a etapa de purificação e não propriamente sobre técnicas de tratamento do efluente gerado. Isso, além do número reduzido de publicações, permitiu que os autores concluíssem que as

pesquisas focadas na degradação ou remoção dos poluentes são limitadas e recentes.

Do mesmo modo, os autores salientam que ainda existe pouca exploração de métodos físico-químicos para este tipo de tratamento, tornando-os, portanto, uma boa possibilidade de enfoque de estudos futuros. Além disso, tal qual Veljkovic et al. (2014), Palomino-Romero et al. (2011) sugerem a utilização de métodos integrados de tratamento do efluente, pois tratamentos em uma única etapa não mostram eficiência significativa de remoção de poluentes.

II.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), são definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais, destaca-se o radical hidroxila (•OH). Este radical apresenta elevado poder oxidante (E^0=2,8V) e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (MALATO et al., 2002). Os POA podem, em condições ótimas, mineralizar a grande maioria dos poluentes orgânicos, convertendo-os a dióxido de carbono (CO_2), água e íons inorgânicos (RIBEIRO, 2012).

O radical hidroxila é uma das espécies químicas com o maior poder oxidante que se pode obter. A Tabela II.5 traz uma comparação entre os potenciais redox de diferentes espécies oxidantes. Tais potenciais foram, todos, determinados sob as mesmas condições (pH = 0; 25°C).

Tabela II.5 – Potenciais redox de alguns agentes oxidantes.

Espécie	E^0 (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radicais hidroperoxila	1,70
Permanganato de potássio	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de DOMÈNECH et al. (2001)

Estando no topo dessa lista, o radical hidroxila se torna uma espécie química interessante para a oxidação de poluentes presentes em efluentes, especialmente matéria orgânica. Araújo (2008) descreve que o ataque do radical hidroxila à matéria-orgânica presente em amostras líquidas pode ocorrer através de três mecanismos distintos:

1. Reação entre o radical hidroxila e a matéria orgânica, ocorrendo por abstração de hidrogênio a partir de ligações C-H, promovendo formação de radicais (R•);

2. Reação de transferência de elétrons, caracterizado principalmente pela conversão de radicais hidroxila a hidróxido (HO^-);

3. Adição radicalar, em que o radical hidroxila (•OH) participa em reações de adição a sistemas insaturados, conduzindo a formação de radicais orgânicos. Os radicais secundários formados durante estas reações

podem novamente reagir com radicais hidroxila ou com outros compostos, seguindo uma série de reações em cadeia.

Lima (1998) explicitou que os POA possuem, sobre outras formas de tratamento, a vantagem de não adicionarem toxicidade ao efluente, já que o oxidante em questão, o radical hidroxila, só existe no meio aquoso enquanto a oxidação do contaminante acontece, sendo, posteriormente, reduzido a hidróxido ou combinado com íons H^+ para produzir H_2O. Já Hassemer (2006) adicionou como grande vantagem o fato de estes serem processos destrutivos, ou seja, o tratamento não ocorre por transferência do contaminante para outra fase, e sim por sua degradação através de reações químicas.

A maioria dos Processos Oxidativos Avançados combina um oxidante forte (como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou o ozônio (O_3)), catalisadores (como íons de metais de transição e semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2)) e irradiação (como ultravioleta (UV), ultra-som (US) ou feixe de elétrons) (HUANG et al., 1993).

A Tabela II.6 lista os principais sistemas de POA encontrados na literatura.

Tabela II.6 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas Homogêneos	**Com radiação**	O_3 / UV
		H_2O_2 / UV
		H_2O_2 / O_3 / UV
		UV / US
		H_2O_2 / Fe^{2+} / UV (Foto-Fenton)
	Sem radiação	O_3 (Ozonização)
		H_2O_2 / O_3 (Peroxone)
		H_2O_2 / Fe^{2+} ou Fe^{3+} (Fenton)
Sistemas Heterogê-neos	**Com radiação**	TiO_2 / O_3 / UV
		TiO_2 / H_2O_2 / UV
	Sem radiação	Fenton heterogêneo
		Eletro-Fenton

Fonte: Adaptado de ARAUJO (2008)

Como é possível observar na Tabela II.6, os POA são classificados através do oxidante utilizado (H_2O_2 e O_3) e pelos meios usados para sua ativação (UV, US, Fe^{2+} e TiO_2).

Os POA podem ser empregados isoladamente ou em combinação com outros tratamentos. A aplicação de forma isolada se dá, principalmente, para a degradação de substâncias de águas pouco contaminadas. No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, a aplicação dos POA geralmente é realizada em combinação com um tratamento prévio ou posterior visando, em geral, apenas à transformação oxidativa dos componentes em substâncias biologicamente degradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais, ou seja, uma oxidação parcial (KUNZ et al., 2002).

A Tabela II.7 mostra alguns aspectos positivos e negativos da utilização de POA no tratamento de efluentes.

Tabela II.7 – Aspectos positivos e negativos da utilização de POA no tratamento de efluentes.

Aspectos Positivos	Aspectos Negativos
Não atuam apenas transferindo os contaminantes de fase;	Possibilitam a formação de subprodutos de reação indesejáveis;
Podem transformar compostos refratários em outros, biodegradáveis;	Em alguns casos, geram lodo;
Causam mineralização completa de certos contaminantes;	Em alguns casos, necessitam de grande tempo de reação;
Menor consumo de energia do que outras técnicas de tratamento.	Podem envolver alto grau de complexidade operacional.

Fonte: Adaptado de MORAVIA (2010)

A seguir, serão discutidas as particularidades de dois POA diferentes, ambos utilizados nesse trabalho: o processo Fenton e o processo Peroxone.

II.2.1 Processo Fenton

II.2.1.1 Princípios do processo Fenton

Em 1894, H. J. H. Fenton relatou que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico (HUANG et al., 1993). Essa descoberta deu início ao estudo contínuo da reação de Fenton. Porém, somente a partir da década de 60 do século passado, tal processo passou a ser aplicado como um Processo Oxidativo Avançado para a destruição de compostos orgânicos recalcitrantes (NEYENS & BAEYENS, 2003).

No Processo Oxidativo Avançado conhecido como Reagente Fenton, as reações químicas se iniciam pelo íon ferroso (Fe^{2+}) que catalisa a decomposição do H_2O_2, resultando na geração de radicais hidroxila (Equação 1), que agem oxidando os poluentes orgânicos (Equação 2), causando decomposição química (TORRES, 2015).

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet\mathrm{OH}$ (em meio ácido) (1)

$k_1 = 76{,}5\ L/(mol.s)$ (SUN *et al*., 2007)

$RH + \bullet\mathrm{OH} \rightarrow R\bullet + H_2O$ (2)

$k_2 = 10^7 - 10^9 L/(mol.s)$ (SUN *et al*., 2007)

Simultaneamente outras reações ocorrem no conjunto de reações do processo Fenton. O radical hidroxila (•OH) gerado na reação 1 ainda pode oxidar outro íon ferroso (Equação 3), além de também poder reagir com o peróxido de hidrogênio (Equação 4). Nestes casos, o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio estão agindo como agentes “sequestrantes” de radicais hidroxila (ARAUJO, 2008).

$Fe^{2+} + \bullet\mathrm{OH} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (3)

$k_3 = 3{,}2\ x\ 10^8 L/(mol.s)$ (SUN et al., 2007)

$H_2O_2 + \bullet\mathrm{OH} \rightarrow H_2O + \bullet O_2\mathrm{H}$ (4)

$k_4 = 3{,}3\ x\ 10^7\ L/(mol.s)$ (NEYENS e BAYENS, 2003)

Além disso, a oxidação da matéria orgânica também pode ocorrer diretamente pela ação do peróxido de hidrogênio molecular, gerando produtos orgânicos mais oxidados (TORRES, 2015). Outra reação que também pode ocorrer é a de decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por íon férrico (Fe^{3+}). Essa reação é conhecida como *Fenton-like* ou *Tipo-Fenton*, e ocorre em menor proporção que a Reação de Fenton permitindo a regeneração do Fe^{2+} (Equações 5 e 6) (ARAUJO, 2008). A regeneração do Fe^{2+} também pode ocorrer pela reação do Fe^{3+} com radicais orgânicos intermediários (Equação 7). Entretanto, Pignatello (1992) afirma que como a cinética de redução do Fe^{3+} é muito mais lenta que a de oxidação do Fe^{2+}, predomina a presença de íon férrico no sistema Fenton.

$\mathrm{Fe}^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + \bullet O_2\mathrm{H}$ (5)

$k_6 = 0{,}01 - 0{,}02\ L/(mol.s)$ (SUN *et al*., 2007)

$$Fe^{3+} + \bullet O_2\mathrm{H} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \quad (6)$$

$k_7 = 0{,}01 - 0{,}02\ L/(mol.s)$ (NEYENS e BAYENS, 2003)

$$Fe^{3+} + R \bullet \rightarrow Fe^{2+} + R^+ \quad (7)$$

A velocidade inicial de remoção dos poluentes orgânicos pelo reagente Fe^{3+}/H_2O_2 é muito menor que a do reagente Fe^{2+}/H_2O_2, provavelmente devido à menor reatividade do Fe^{3+} frente ao H_2O_2 (ARAÚJO, 2002).

De uma forma simplificada, o conjunto de reações 1-8 caracteriza o sistema Fenton. Entretanto, Parsons (2005) afirma que este mecanismo é ainda mais complexo em função, principalmente, de outros intermediários que são produzidos nessas reações além do radical hidroxila. O autor revela que um desses intermediários pode ser o íon ferril, $[FeO]^{2+}$, que é considerado uma espécie oxidante ativa (superior ao radical hidroxila) e pode reagir, através de um processo não-radicalar, com a matéria orgânica presente na solução, formando complexos férricos.

Segundo Pignatello (1992), uma possibilidade de aumento na eficiência do processo Fenton pela redução da formação de complexos férricos é o emprego de radiação UV. Na reação conhecida como foto-Fenton, a luz UV reduz Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 8), o que favorece a reação 1, aumentando a decomposição de H_2O_2 e a produção de radicais •OH. Além disso, a radiação UV fotolisa compostos orgânicos complexados pelo ferro (Equações 9 e 10), disponibilizando o ferro, antes complexado, para servir, também, de catalisador da reação 1. Além, é claro, de a radiação UV causar diretamente a degradação do peróxido em radicais hidroxila (Equação 11).

$$Fe^{3+} + H_2O + hv \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH + H^+ \quad (8)$$

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH \quad (9)$$

$$Fe(RCO_2)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R \quad (10)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \bullet OH \quad (11)$$

É importante salientar que a utilização de radiação UV nos processos Fenton é limitada pela turbidez do meio reacional. Efluentes muito turvos não permitem a penetração da radiação no seio do líquido, o que limita a ação redutora da radiação.

De acordo com Bigda (1995), o processo de oxidação por reagente de Fenton ocorre em quatro etapas principais:

1. Ajuste de pH: a faixa de pH ideal deve ser entre 3,0 e 4,0. Para valores de pH elevados, pode ocorrer precipitação de Fe^{3+};

2. Reação de oxidação: deve ocorrer em reator simples, agitado, sem necessidade de pressurização. São adicionados os íons Fe^{2+} e o H_2O_2;

3. Neutralização e coagulação: ao final do tempo de reação, deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, que favorece a precipitação de hidróxido de ferro. A vantagem dessa etapa é a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação;

4. Precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução por decantação ou filtração.

Segundo Neyens e Baeyens (2003), as principais vantagens do reagente de Fenton são o custo relativamente baixo, a abundância do ferro na natureza e a sua ocorrência em diferentes espécies de minerais. Já a desvantagem da reação em escala industrial, segundo Araujo (2008), é a geração de lodo pela precipitação do ferro, o que aumenta a avaliação de custos do processo, por acrescer a necessidade de tratamento do resíduo sólido e disposição controlada.

II.2.1.2 Parâmetros importantes para processo Fenton

A reação de Fenton depende, essencialmente, de três fatores: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de Fe^{2+} (ou Fe^{3+}). A otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo. Também é importante considerar outras características da reação, tais como, temperatura, tempo de reação e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos. Esses parâmetros determinam a eficiência da reação global e a relação mútua entre eles define a produção e o consumo de radicais hidroxila.

Torres (2015) fez uma avaliação da influência dos principais parâmetros da reação de Fenton. A avaliação encontra-se resumida a seguir:

pH:

O pH do meio reacional deve estar em faixa ácida (geralmente entre 3,0 e 4,0). Isso ocorre em virtude, principalmente, da estabilidade de ambos os reagentes. Íons ferrosos são pouco estáveis em pH alcalino, podendo ser oxidados a íons férricos e, por consequência, precipitados sob a forma de hidróxidos insolúveis ($Fe(OH)_3$). Já o H_2O_2, em pH alcalino, pode se decompor em oxigênio e água (LANGE et al., 2006).

Kwon et al. (1999) afirmam ainda que, em pH alcalino, os radicais hidroxila formados perdem potencial oxidante, sendo reduzido de 2,80V para 1,95V. Por fim, é importante lembrar que a reação de Fenton (Equação 1) tem hidróxidos como coprodutos e, portanto, em pH ácido, a presença de prótons livres (H^+) e consequente ausência de hidroxilas (OH^-) deslocam o equilíbrio da reação, favorecendo a formação de •OH.

Dosagem de reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2):

Conforme visto anteriormente, Fe^{2+} e H_2O_2 podem agir como sequestrantes do •OH já formado no meio reacional, o que pode prejudicar a oxidação dos contaminantes, portanto, a avaliação da dosagem ótima de

ambos os reagentes, de modo a não favorecer as reações de sequestro (Equações 3 e 4) é essencial para a eficiência do processo.

Entretanto, a superdosagem de um dos reagentes pode ser vantajosa para o processo, dependendo do efeito que se espera produzir no meio reacional. Neyens e Bayens (2003) afirmam que quando a concentração de Fe^{2+} excede a de H_2O_2, o tratamento tende a apresentar uma predominância do efeito de coagulação química. Já quando ocorre o contrário, o tratamento tem efeito predominante de oxidação química.

Além disso, a dosagem da quantidade de ferro deve ser controlada também para que seja respeitada a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 que limita a quantidade de ferro solúvel em 15 mg/L, para descarte no meio ambiente.

As proporções Fe^{2+}:H_2O_2 ainda não são um consenso entre os pesquisadores, variando de 1:5 (LANGE et al., 2006) até 1:40 (TANG e TASSOS, 1997; RUPPERT e BAUER, 1993). Entretanto, deve-se salientar que a definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente.

Adição de reagentes:

Moravia (2010) afirma que, além de se determinar a dosagem ótima de reagentes a serem utilizados, é preciso atentar-se para a maneira que essa adição é feita, pois, para efluentes que contenham contaminantes muito complexos ou que se apresentem muito concentrados, a adição gradativa dos reagentes pode ser mais efetiva e mais segura do que adicioná-los todos na carga inicial.

Tempo de reação:

O tempo de reação é extremamente dependente de outras variáveis do processo, como a dosagem dos reagentes e a natureza do efluente. O progresso da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato (composto orgânico), e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura (BIDGA, 1995). Segundo Martinez et al. (2003), a reação de Fenton ocorre, predominantemente, em um curto tempo de reação. Os autores avaliaram que nos primeiros 10 min de reação ocorreu cerca de 90% da redução da DQO em efluente farmacêutico.

Temperatura:

Apesar de se tratar de uma reação exotérmica, a elevação da temperatura pode aumentar a formação de radicais hidroxila em reações empregando H_2O_2 e sais de ferro e, consequentemente, elevam a taxa de reação. O aumento da taxa de reação com a elevação da temperatura leva a uma diminuição do tempo requerido para a redução de matéria orgânica e cor (KUO, 1992). Por outro lado, o aumento da temperatura acima de determinados valores (40 - 50ºC) prejudica a eficiência de reação em função da rápida decomposição do peróxido de hidrogênio. A maioria das aplicações do reagente de Fenton ocorre a temperaturas entre 20 e 40ºC (MORAVIA, 2010).

A aplicação de processo Fenton em efluentes de biodiesel será discutida no item II.2.3.

II.2.2 Ozonização / Processo Peroxone

II.2.2.1 Princípios do processo de Ozonização

O ozônio é um reagente químico com fortes características oxidantes, com sua decomposição levando à formação de produtos ambientalmente amigáveis (O_2), além de ser um composto químico com grande instabilidade ($t_{1/2}$ < 90 min. Dependendo do ambiente, pode chegar a menos de 1 minuto), o que obriga a sua produção a ser realizada no local de utilização (produção *in*

situ), reduzindo despesas com transporte e estocagem (VERA, 2008). Como resultado de seu poder oxidante, encontra-se aplicações para o ozônio, tais como: tratamento de água para consumo humano (desinfecção, remoção de sabor e odor, degradação de contaminantes), combustão de compostos orgânicos resistentes, purificação de efluentes residuais da indústria e descoloração de polpa de madeira (HUA et al., 2006, WANG et al, 2006 e FONTANIER et al., 2006).

A ozonização é uma técnica de oxidação química que utiliza o ozônio (O_3) como agente oxidante. O ozônio é um forte agente oxidante utilizado no tratamento e desinfecção de efluentes (TELLES, 2010). O processo de ozonização tem se mostrado como uma alternativa muito eficiente na mineralização dos poluentes em CO_2, água e íons inorgânicos ou na sua transformação em substâncias menos complexas. Pode ainda ser aplicado para promover a oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes, aumentar a biodegradabilidade de compostos orgânicos, para remover cor e odor e para reduzir a produção de excesso de lodo biológico (DEZOTTI, 2008).

Por se tratar de um reagente gasoso, quando o ozônio é utilizado para oxidação de amostrar líquidas, este deve ser borbulhado pela amostra a fim de que as duas fases, gasosa e líquida, mantenham-se em contato a fim de promover a difusão do ozônio pelo meio líquido e, assim, facilitar as reações de oxidação. Dessa forma, é muito comum que esse processo aconteça em reatores do tipo semi-contínuo, onde a amostra líquida é alimentada em batelada e, durante o processo, é atravessada pela fase gasosa dispersa em pequenas bolhas, alimentada continuamente. Em escala industrial, a alimentação de efluente pode ocorrer, também, através de uma corrente contínua.

O potencial de oxidação do ozônio, conforme anteriormente visto na Tabela II.5, é um dos maiores entre as espécies oxidantes e o seu já citado curto tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) obriga a sua utilização a ser realizada através de geração *in situ*, podendo esta ser feita a partir do oxigênio presente no ar, de oxigênio puro ou ainda de água altamente pura.

Vera (2008) cita três métodos possíveis de geração de ozônio: através de descarga elétrica que atravessa o ar seco ou oxigênio, conhecido como processo corona, através de irradiação de moléculas de O_2 com luz UV, conhecido como processo fotoquímico, ou através da eletrólise de água altamente pura, conhecida como Produção Eletroquímica de Ozônio (PEO). Telles (2010) cita que, dentre os três métodos, o mais utilizado em escala industrial ou em experimentos laboratoriais é o de descarga elétrica (Processo corona).

A Figura II.4 representa um esquema de sistema de geração de ozônio por processo corona.

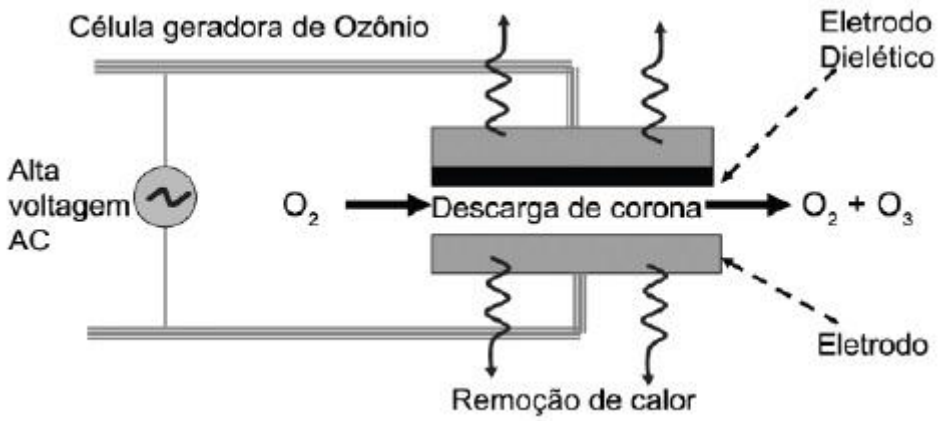


Figura II.4 – Esquema de geração de ozônio por processo corona. Fonte: DEZOTTI (2008)

Ribeiro (2012) descreve as reações de formação do O_3 gerado por processo corona a partir das moléculas de O_2. De acordo com o autor, durante a ação da descarga elétrica de alta voltagem, o O_2 se decompõe em seus elementos constituintes. O oxigênio atômico gerado é então incorporado por outra molécula de oxigênio, gerando o ozônio, conforme descrito a seguir (Equações 12 e 13).

$$O_2 \leftrightarrow O\bullet + O\bullet \qquad (12)$$

$$O\bullet + O_2 \leftrightarrow O_3 \quad (13)$$

De um modo geral, a produção de ozônio através de corrente de oxigênio puro é duas vezes maior do que empregando corrente de ar, para a mesma quantidade de energia (GOTTSHALK et al., 2010). Além do teor de oxigênio na corrente de gás, outro parâmetro importante para a eficiência do processo de ozonização é a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. De modo a maximizar a transferência de massa, diversos sistemas foram desenvolvidos visando aumentar a interface líquido/gás, seja através da formação de microbolhas com maior área interfacial como no caso dos difusores, inserindo turbulência através de agitadores magnéticos, entre outros (RIBEIRO, 2012).

Ribeiro (2012) afirma que o conhecimento dos mecanismos de decomposição do ozônio em soluções aquosas e de seus ataques à matéria-orgânica é de suma importância para a aplicação adequada do processo e para o desenvolvimento de novas aplicações. Tais mecanismos são objeto de estudo de diversos autores (BÜHLER et al,. 1984; TOMIYASU et al., 1985; HARRISON, 2000; VON GUTEN, 2003; LOVATO et al., 2009; GOTTSCHALK et al., 2010) porém ainda não são totalmente compreendidos devido à sua complexidade.

Ribeiro (2012) também descreve os mecanismos de degradação do ozônio. Segundo o autor, o ozônio pode reagir diretamente com o composto orgânico, configurando uma reação direta, ou ainda gerar radicais hidroxila que irão atacar as moléculas orgânicas, chamada reação indireta. O mecanismo seguido pelo ozônio é influenciado por diversos parâmetros como temperatura, pH e a natureza dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na matriz aquosa.

Normalmente, em condições ácidas (pH < 4) o mecanismo de reação direta predomina, com a oxidação dos compostos ocorrendo via ozônio molecular, enquanto que para pH > 10 quem predomina é o mecanismo

indireto através da decomposição do ozônio em radicais livres. Em condições neutras (pH ≈ 7), como as encontradas em águas superficiais, ambos os mecanismos (direto e indireto) podem ser relevantes (GOTTSCHALK et al., 2010).

Pelo mecanismo de reação direta, na reação com compostos aromáticos, o ozônio atua como agente eletrofílico atacando o anel aromático do composto, causando sua abertura e a consequente geração de compostos com cadeias menores. Em compostos alifáticos insaturados o ozônio molecular ataca diretamente as duplas ligações, ocasionando a quebra da ligação. Porém, de um modo geral, a oxidação dos compostos orgânicos pelo ozônio molecular é, diferentemente da reação por radicais hidroxila, uma reação seletiva (principalmente a compostos aromáticos e insaturados) e com constantes de reação lentas (GOTTSCHALK et al., 2010).

A Figura II.5 exemplifica algumas reações de oxidação de matéria orgânica por ação do O_3 molecular.

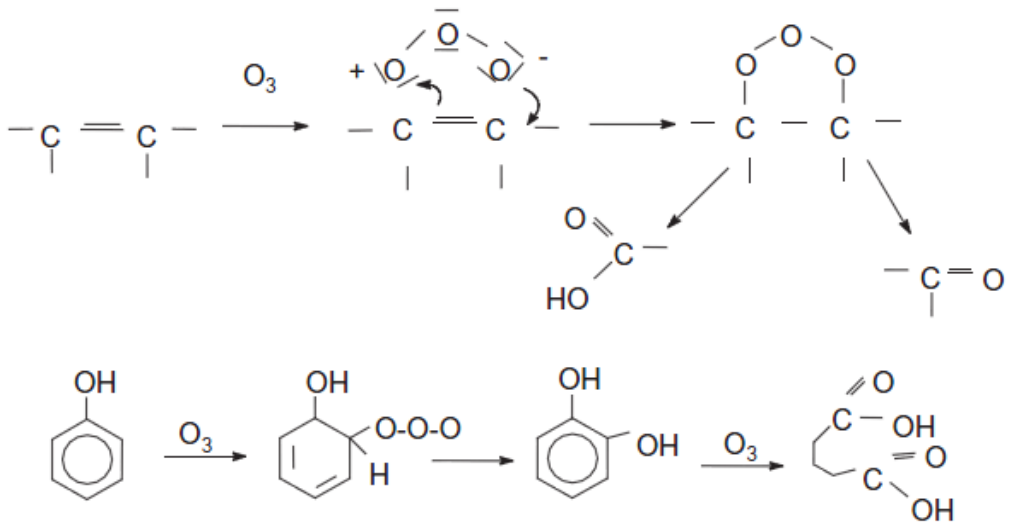


Figura II.5 – Exemplos de ataques eletrofílicos do ozônio em compostos orgânicos.
Fonte: GOTTSCHALK et al. (2010)

O mecanismo de reação indireta envolve a produção de radicais hidroxila a partir das moléculas de ozônio, as quais atacam os contaminantes da mesma forma que a descrita na Equação 2. O mecanismo de formação dos radicais consiste em etapas de iniciação, propagação e terminação. Ribeiro (2012) descreveu as principais reações dessas etapas. Essa descrição encontra-se resumida a seguir:

A etapa de iniciação consiste na decomposição do ozônio por iniciadores, como o íon OH^- (por isso a importância de a processo ocorrer em pH alcalino caso se deseje realizar o processo por reação indireta. Outros iniciadores podem agir no lugar do OH^-, mas isso será abordado mais à frente). A decomposição do ozônio gera oxidantes secundários que reagem imediatamente e não seletivamente com outras moléculas. A reação entre o ozônio e os íons hidroxila, por exemplo, origina a formação de um ânion radical superóxido (O_2^-•) e um radical hidroperoxila (HO_2•). Essas duas espécies radicalares se encontram em equilíbrio, como mostrado nas Equações 14 e 15.

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^- \bullet + HO_2 \bullet \quad (14)$$
$$k_{15} = 70\ L/(mol.s)$$

$$HO_2 \bullet \leftrightarrow O_2^- \bullet + H^+ \quad (15)$$
$$pKa = 4{,}8$$

Em seguida, o ânion radical superóxido (O_2^-•) reage com ozônio para formar um radical ozonóide (O_3^-•) que se decompõe imediatamente (via trióxido de hidrogênio HO_3•) para um radical •OH (Equações 16-18).

$$O_3 + O_2^- \bullet \rightarrow O_3^- \bullet + O_2 \quad (16)$$
$$k_{17} = 1{,}6 * 10^9\ L/(mol.s)$$

$$O_3^- \bullet + H^+ \leftrightarrow HO_3 \bullet \quad (17)$$
$$pKa = 6{,}2$$

$$HO_3 \bullet \rightarrow \bullet OH + O_2 \quad (18)$$
$$k_{19} = 1{,}1 * 10^5\ L/(mol.s)$$

O radical •OH, por sua vez, pode reagir com ozônio como mostrado nas Equações 19 e 20.

$$\bullet OH + O_3 \rightarrow HO_4 \bullet \quad (19)$$
$$k_{20} = 2{,}0 * 10^9\ L/(mol.s)$$

$$HO_4 \bullet \rightarrow O_2 + HO_2 \bullet \quad (20)$$
$$k_{21} = 2{,}8 * 10^4\ L/(mol.s)$$

Desta forma, com a decomposição do radical HO_4• em O_2 e HO_2•, a reação em cadeia pode recomeçar através da Equação 15.

A etapa de terminação consiste na reação do radical •OH com substâncias orgânicas e inorgânicas chamadas “capturadores” de radical •OH. Ao contrário dos promotores, estas substâncias inibidoras formam radicais secundários que não produzem radicais superóxido (O_2^-• ou HO_2•) e, geralmente, terminam a reação em cadeia, inibindo a decomposição do ozônio. As Equações 21 e 22 ilustram as reações de captura dos radicais •OH pelos íons carbonato e bicarbonato, respectivamente.

$$\bullet OH + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^- \bullet \quad (21)$$
$$k_{22} = 4{,}2 * 10^8\ L/(mol.s)$$

$$\bullet OH + HCO_3^- \rightarrow OH^- + HCO_3 \bullet \quad (22)$$
$$k_{23} = 1{,}5 * 10^7\ L/(mol.s)$$

Outra possibilidade de terminar a reação em cadeia é a reação de dois radicais. Neste caso, o elétron desemparelhado de cada radical é pareado novamente e a reação em cadeia termina (Equação 23).

$$\bullet OH + HO_2 \bullet \rightarrow O_2 + H_2O \quad (23)$$
$$k_{24} = 3{,}7 * 10^{10}\ L/(mol.s)$$

Portanto, o balanço molar do mecanismo de reação indireta do ozônio (Equações 14 a 20) mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais •OH (Equação 24).

$$3O_3 + OH^- + H^+ \rightarrow 2 \bullet OH + 4O_2 \quad (24)$$

II.2.2.2 Princípios do processo Peroxone

Como dito anteriormente, durante o processo de ozonização via mecanismo de reação indireta, as moléculas de O_3 geram radicais hidroxila pela ação de iniciadores que, no caso, são as hidroxilas livres do meio reacional alcalino. Entretanto existem outros iniciadores que também podem promover a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Segundo Metcalf e Eddy (1991), a radiação UV, por exemplo, é capaz de agir como iniciadora deste processo e sua atuação junto ao ozônio gera radicais hidroxila através da reação global descrita da Equação 25.

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow 2 \bullet OH + O_2 \quad (25)$$

Além do pH alcalino e da radiação UV, Wu e Englehardt (2015) descrevem que o peróxido de hidrogênio, quando adicionado ao meio reacional da ozonização, é capaz de agir como iniciador da formação dos radicais hidroxila. As Equações 26 – 28 descrevem a iniciação desta forma de geração dos radicais.

$$H_2O_2 \overset{K_a}{\leftrightarrow} HO_2^- + H^+ \quad (26)$$

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + HO_2 \bullet + O_2 \quad (27)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow \bullet OH + O_2^- \bullet + O_2 \quad (28)$$

Ou seja, dependendo do K_a do meio reacional, o peróxido pode se apresentar na forma de H_2O_2 ou na forma de HO_2^-. Qualquer uma dessas duas espécies reage com as moléculas de ozônio presentes no meio e formam um radical hidroxila, uma molécula de O_2 e uma das duas espécies radicalares (HO_2• ou O_2^-•) que, conforme visto na Equação 15, estão em equilíbrio químico. Relembrando:

$$HO_2 \bullet \leftrightarrow O_2^- \bullet + H^+ \quad (15)$$

A partir de então, ocorre o mesmo processo que foi descrito anteriormente nas Equações 16 – 18.

$$O_3 + O_2^- \bullet \rightarrow O_3^- \bullet + O_2 \quad (16)$$

$$O_3^- \bullet + H^+ \leftrightarrow HO_3 \bullet \quad (17)$$

$$HO_3 \bullet \rightarrow \bullet OH + O_2 \quad (18)$$

E, finalmente, o balanço molar das Equações 26 – 28 e 15 – 18 fornece a reação global de formação de radicais hidroxila, expressa na Equação 29.

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2 \bullet OH + 3O_2 \quad (29)$$

Ao compararmos as reações globais dos processos de ozonização indireta com o processo Peroxone, é possível notar que o último apresenta a vantagem de produzir dois radicais hidroxila a partir de duas moléculas de ozônio, enquanto a ozonização produz os mesmos dois radicais a partir de três moléculas de ozônio. Ou seja, há um melhor aproveitamento do ozônio disponível via processo Peroxone, se avaliarmos em termos de eficiência de geração de radicais hidroxila.

É importante ainda que se evidencie a importância do cuidado com o pH do meio reacional. Enquanto a ozonização é favorecida em pH alcalino, o processo peroxone tende a ser favorecido em condições de pH neutro, uma vez que, segundo Lange et al. (2006), em pH alcalino, o H_2O_2 é levado à sua decomposição em H_2O e O_2, o que deprecia a iniciação do processo de formação dos radicais.

II.2.2.3 Parâmetros Importantes para os processos de ozonização e Peroxone

Conforme visto anteriormente, a oxidação por ação do ozônio pode ocorrer por diferentes mecanismos e diferentes conjuntos de reações. Em tratamento de efluentes, a composição de contaminantes é, em geral, desconhecida ou não conhecida com exatidão e/ou, ainda, muito complexa devido à grande variedade de compostos presentes. Quando o ozônio é aplicado neste tipo de tratamento, a tarefa de sugerir as rotas reacionais de oxidação que ocorrem no seio do líquido pode ser virtualmente impossível. Nesses casos, pode ser mais eficiente estudar as possíveis variações dos parâmetros do processo e o quanto estas variações impactam na qualidade final do efluente tratado.

A seguir, são listados alguns parâmetros que podem impactar de forma significativa a eficiência de oxidação de matéria orgânica de processos oxidativos utilizando o ozônio:

pH:

Conforme dito anteriormente, Gottschalk et al. (2010) classificam o pH como o principal responsável pelo mecanismo de oxidação com ozônio (reação direta ou indireta). Além disso, no caso do processo peroxone, existe a possibilidade de haver degradação do H_2O_2 em H_2O e O_2 quando em pH alcalino, devendo este ser preterido neste tipo de processo. Sendo assim,

ainda que as reações não sejam conhecidas com exatidão, o ajuste do pH ideal para a realização do processo fornece o mecanismo reativo mais apropriado para o tratamento de um efluente específico.

Vazão de O_3:

Moléculas de O_3 também podem atuar como sequestrantes dos radicais •OH já formados (Equação 19), dessa forma, é importante que seja verificada a concentração ótima de O_3 na corrente de alimentação do sistema de oxidação a fim de evitar-se desequilíbrio no conjunto de reações, o que pode prejudicar a eficiência do processo.

Concentração inicial de H_2O_2:

Como visto anteriormente, Wu e Englehardt (2015) mostram que o H_2O_2 pode catalisar a geração de radicais •OH tal qual o pH alcalino, porém, segundo a Equação 4, este composto químico, quando em excesso, pode sequestrar os radicais hidroxila formados. Dessa forma, é importante avaliar-se não só a melhor concentração inicial do peróxido no meio reacional como também se a sua presença se faz necessária, uma vez que a formação de radicais pode ser favorecida quando catalisada apenas pelo efeito do pH.

Tempo de reação:

O tempo de reação é diretamente afetado pelos demais parâmetros operacionais e pela natureza do efluente. Porém, diferentemente do processo Fenton (que apresenta, em geral, alta taxa de degradação de matéria orgânica em um tempo curto, seguida de uma taxa de degradação bastante reduzida), a remoção de matéria orgânica através do tempo tende a ter uma configuração mais linear devido à alimentação contínua de ozônio. Deve-se avaliar

criteriosamente o momento em que a interrupção torna o processo o mais vantajoso possível.

Coalescência da corrente gasosa no líquido:

Ribeiro (2012), conforme dito anteriormente, ressalta a importância do aumento da interface entre as fases líquida e gasosa para que se melhore a transferência do ozônio de uma fase para a outra. O tamanho das bolhas de gás injetado no seio do líquido, além do tempo de residência dessa bolha (diretamente ligado à altura da coluna de líquido) deve ser ajustado de modo a favorecer a difusão do O_3 para o efluente e, assim, aumentar a eficiência do processo.

A aplicação de processo de ozonização/Peroxone em efluentes de biodiesel será discutida no item II.2.3.

II.2.3 POA aplicados ao tratamento de efluentes de biodiesel

Em concordância com o que foi levantado por Veljkovic et al. (2014), os únicos trabalhos encontrados na literatura que utilizam POA em tratamento de efluente de biodiesel são as publicações de Hincapié-Mejía et al. (2011), Patiño et al. (2012) e Ramírez et al. (2012).

Os dois primeiros trabalhos visavam tratar efluentes de biodiesel produzido a partir de óleo de palma e utilizaram, para isso, metodologias bastante semelhantes entre si. Cada um deles avaliou dois processos oxidativos distintos, realizando, para cada processo, um planejamento experimental cujos experimentos foram aplicados ao efluente diluído 100 vezes. Após determinar as condições ótimas para os parâmetros estudados, essas foram aplicadas ao efluente diluídos 5 vezes e, posteriormente, ao efluente bruto (não diluído).

Os processos avaliados em cada uma das publicações e as respectivas condições ótimas para os parâmetros avaliados foram:

Hincapié-Mejía et al. (2011):

- Fotocatálise Heterogênea (sem resultados efetivos);
- Foto-Fenton (Fe^{2+} = 0,3 mmol/L; H_2O_2 = 35mmol/L).

Patiño et al. (2012):

- Ozonização (q(O_3) = 0,34 g/h; pH = 12,0);
- Oxidação eletroquímica (NaCl = 2,5 g/L; i = 0,04 A).

Os resultados obtidos para redução de DQO, de COT e remoção de metanol durante o tratamento do efluente bruto pelos três processos encontram-se na Figura II.6.

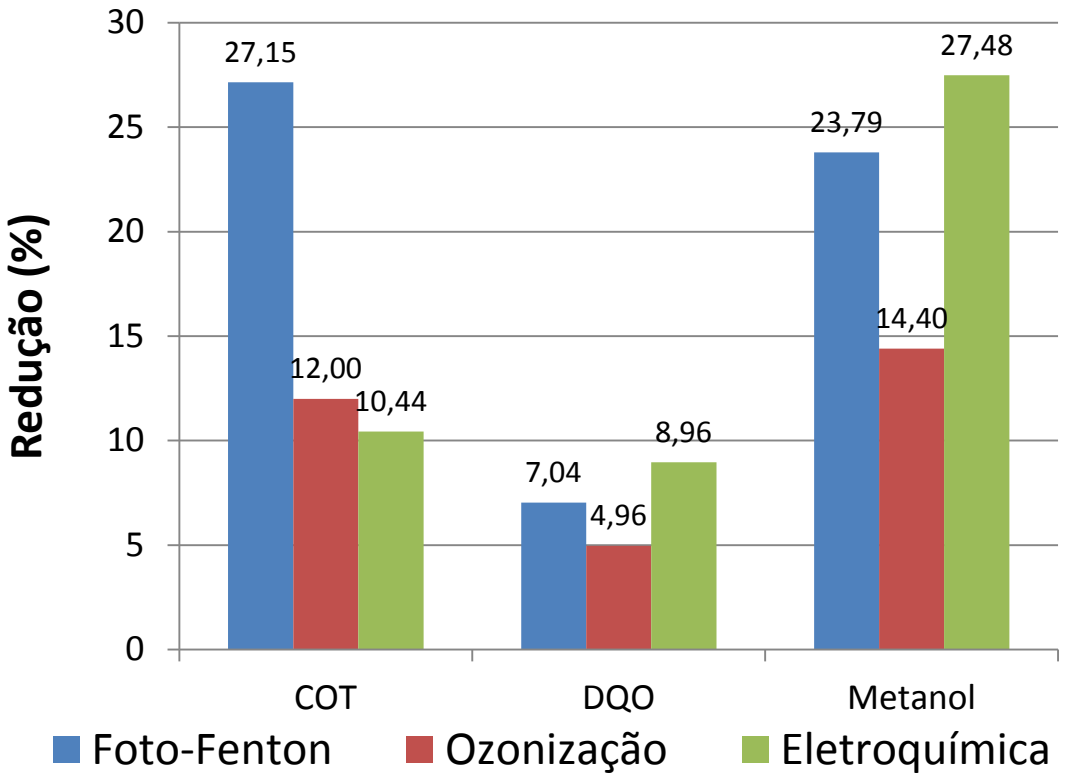


Figura II.6 – Resultados obtidos por técnicas de POA aplicadas ao tratamento de efluentes de biodiesel. Fonte: Adaptado de HINCAPIÉ-MEJÍA et al. (2011) e PATIÑO et al. (2012)

Os resultados de remoção de matéria orgânica não foram significativos, especialmente se levarmos em conta as concentrações originais de poluentes nesse efluente (DQO > 17.000 mg/L; COT > 6.500 mg/L; %metanol >2,5%). Contudo, entre as três técnicas estudadas pelos autores, pode-se observar que o processo Foto-Fenton foi a tecnologia que apresentou os melhores resultados.

Já Ramírez et al. (2012) avaliaram a eficiência do processo Foto-Fenton associado a um reator aeróbico do tipo SBR (*Sequential Batch Reactor*). Foram avaliadas as eficiências de remoção de poluentes em testes conduzidos com cada uma das tecnologias de forma isolada e, ainda, de forma acoplada, com o Foto-Fenton servindo de pré-tratamento para o reator biológico. As condições

dos parâmetros aplicadas nos ensaios de Foto-Fenton foram as mesmas condições ótimas obtidas no trabalho de Hincapié-Mejía et al. (2010). Neste trabalho, foram utilizados efluentes provenientes de biodiesel produzido a partir de óleo de palma e de óleo de mamona.

Os resultados obtidos nessa publicação são similares para ambos os efluentes. Os testes conduzidos apenas com o Foto-Fenton mostraram resultados que corroboram o descrito por Hincapié-Mejía et al. (2011). Já os resultados dos experimentos que utilizaram o SBR isoladamente e daqueles em que o Foto-Fenton foi associado ao SBR apresentaram resultados similares, com elevada eficiência de remoção de matéria orgânica (redução de DQO foi maior do 90% para o óleo de palma e maior do que 75% para o óleo de mamona nas duas metodologias). Porém os autores afirmam que a utilização de Foto-Fenton como pré-tratamento permitiu que essa remoção fosse obtida em 7 dias, metade do tempo necessário para se obter a mesma remoção no SBR isolado, o que melhora a eficiência global do processo. Isso mostra que a reação de Fenton pode funcionar como um bom pré-tratamento para esse tipo de efluente.

Nos trabalhos discutidos anteriormente é possível observar que os resultados da aplicação de POA como tratamento de efluentes de biodiesel não são, à primeira vista, muito promissores. Entretanto, algumas questões devem ser consideradas. Inicialmente, os efluentes de biodiesel apresentam uma grande variabilidade, dependendo da matéria-prima utilizada na produção, portanto, a baixa eficiência do POA em tratar um efluente específico não necessariamente significa baixa eficiência de tratamento em outros efluentes. O reduzido número de trabalhos sobre esse assunto ajuda a fomentar esta hipótese. Além disso, as concentrações de reagentes utilizadas pelos autores são relativamente baixas, quando associadas ao elevado potencial poluidor e, portanto, há espaço para melhora da eficiência de tratamento. E, por fim, deve-se salientar que, mesmo com resultados não tão expressivos quando utilizado de maneira isolada, POA podem representar potenciais pré-tratamentos para esse tipo de efluente, sendo necessária a combinação com outras tecnologias para adequação do efluente ao descarte nos corpos hídricos.

II.3 Processos de Separação por Membranas (PSM)

Os processos de separação por membranas (PSM) diferenciam-se dos processos convencionais de filtração clássica por apresentarem matriz seletiva com abertura de poros bem menores do que os processos convencionais ou, até mesmo, não apresentam poros. Suas principais vantagens são o fato de não ocorrer mudança de fase durante a separação e não necessitarem de adição de reagentes químicos. A membrana é definida como uma barreira que separa duas fases e restringe ou permite a passagem de espécies de maneira seletiva (HABERT et al., 2006).

Um aspecto importante das membranas é sua estrutura e morfologia. As membranas podem ser classificadas quanto à estrutura em: porosas, densas ou compostas, e quanto à morfologia em: isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas).

As membranas isotrópicas porosas possuem em sua estrutura poros aleatoriamente distribuídos e as membranas isotrópicas densas constituem-se de um filme denso através do qual o permeado é transportado por difusão. Enquanto que as membranas isotrópicas eletricamente carregadas podem ser porosas ou densas carregadas com íons positivos ou negativos (BAKER, 2004).

Já as membranas anisotrópicas apresentam uma camada superior mais fechada e fina, denominada de pele, com a presença ou não de poros em sua estrutura. Essas membranas podem ser ainda classificadas em integrais, quando essas duas regiões são formadas pelo mesmo material, ou compostas, quando um material diferente da matriz é utilizado para a formação da pele (HABERT et al., 2006). A Figura II.7 apresenta os diferentes tipos de estrutura e morfologia de membranas.

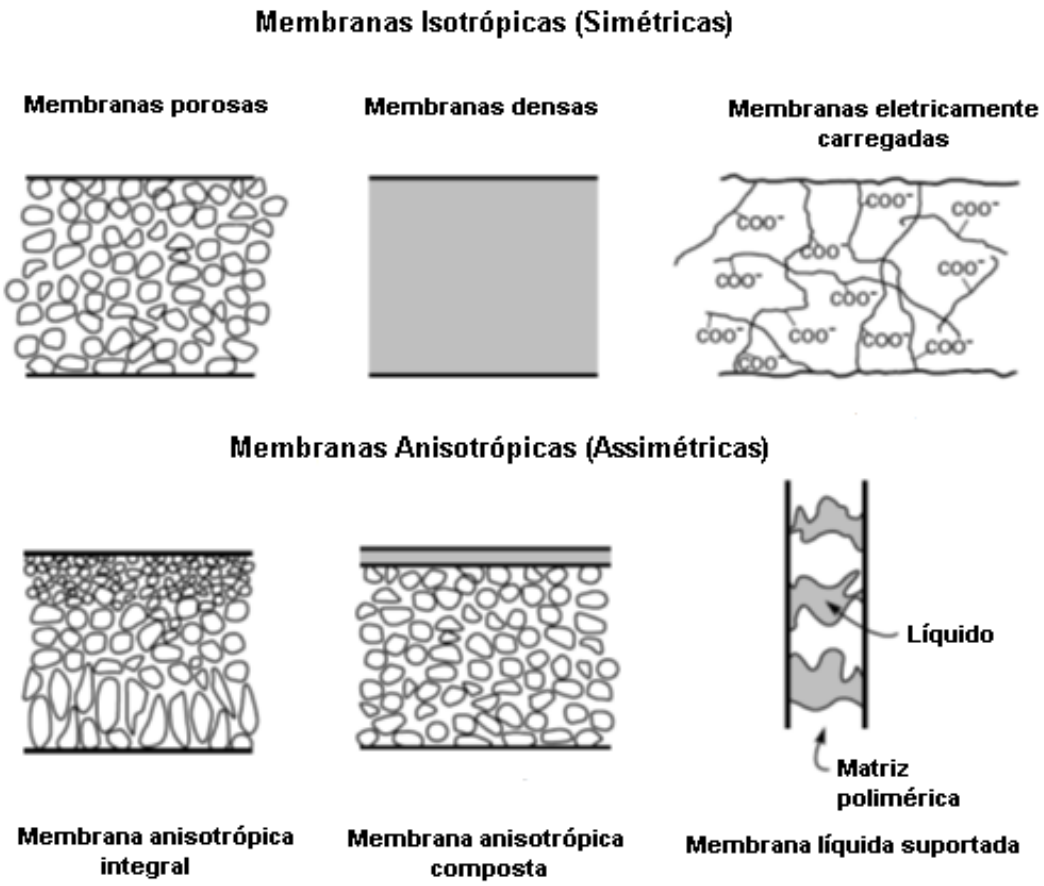


Figura II.7 – Classificação das membranas quanto à estrutura e morfologia. Fonte: Adaptado de BAKER (2004)

Em função do material de composição, as membranas podem ser naturais, sintéticas, neutras ou carregadas, e podem ser diferenciadas em: orgânicas (materiais poliméricos) ou inorgânicas (materiais cerâmicos ou metálicos). As membranas orgânicas são mais usuais por serem muito bem desenvolvidas, eficazes, além de bastante competitivas e econômicas. As membranas inorgânicas são de grande importância, pois apesar do custo elevado, geralmente, possuem alta durabilidade e resistem às altas temperaturas e meios agressivos (MORAVIA, 2010).

Os PSM operam, geralmente, utilizando pressão como força motriz e possuem três correntes características: a primeira é a corrente de alimentação, que se divide em duas outras, a do concentrado, mais rica na espécie menos permeável, e a do permeado, mais diluída em relação à espécie menos

permeável. A Figura II.8 exemplifica a divisão da corrente de alimentação pela membrana, nos casos em que a membrana não esteja imersa no efluente.

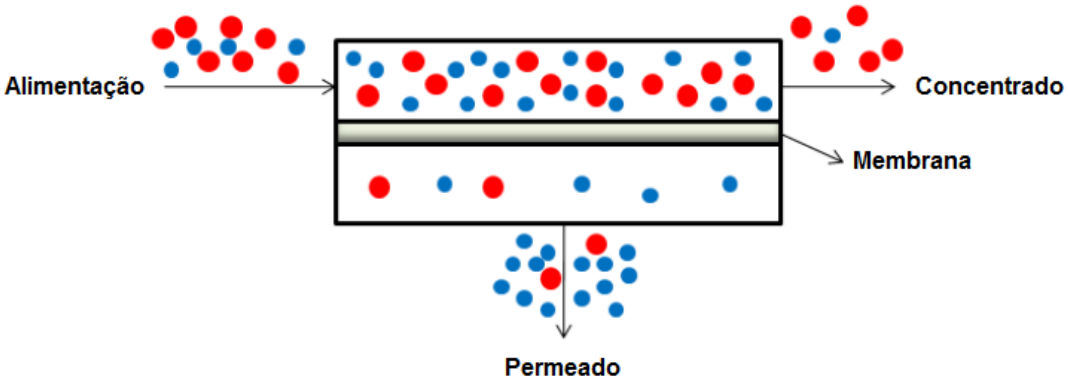


Figura II.8 – Correntes envolvidas nos PSM. Fonte: Adaptado de SILVA (2010)

Há, ainda, membranas que trabalham submersas no tanque de efluente. Nelas, existem apenas as correntes de alimentação e permeado. Não existe a corrente do concentrado, já que a espécie menos permeável fica retida dentro do tanque no qual as membranas estão imersas. Membranas submersas no tanque de efluente operam por diferença de pressão negativa (vácuo na corrente de permeado). A Figura II.9 exemplifica este processo e suas correntes.

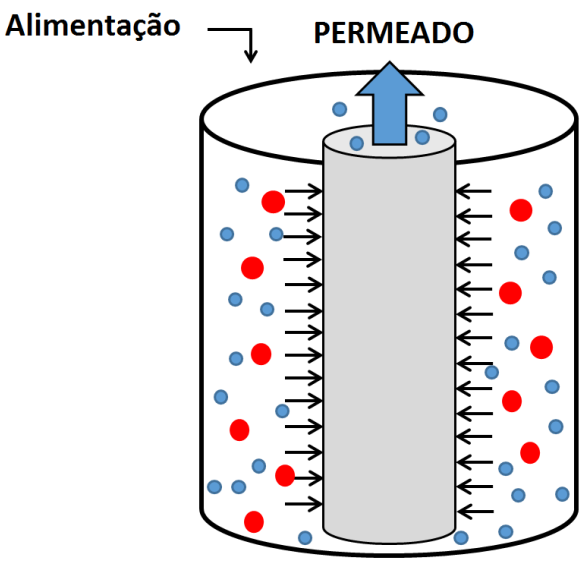


Figura II.9 – Membranas submersas: correntes de alimentação e permeado. Fonte: Adaptado de SILVA (2010)

Torres (2015) descreve o modo de operação dos PSM, que pode ocorrer via alimentação frontal ou tangencial. Na filtração frontal (*Dead End Filtration*), operação mais clássica, os materiais retidos acumulam-se na superfície da membrana. Este modo de operação é transiente, pois a concentração de soluto adjacente à membrana aumenta com o tempo. Na filtração em escoamento tangencial (*Cross Flow Filtration*), a alimentação escoa paralelamente, enquanto que o permeado é transportado transversalmente, ambos em relação à superfície da membrana. Este modo de operação limita o acúmulo da quantidade de material retido na superfície da membrana fornecendo condição de regime estacionário de transferência de massa. A Figura II.10, ilustra os dois modos de operação e suas respectivas características de escoamento.

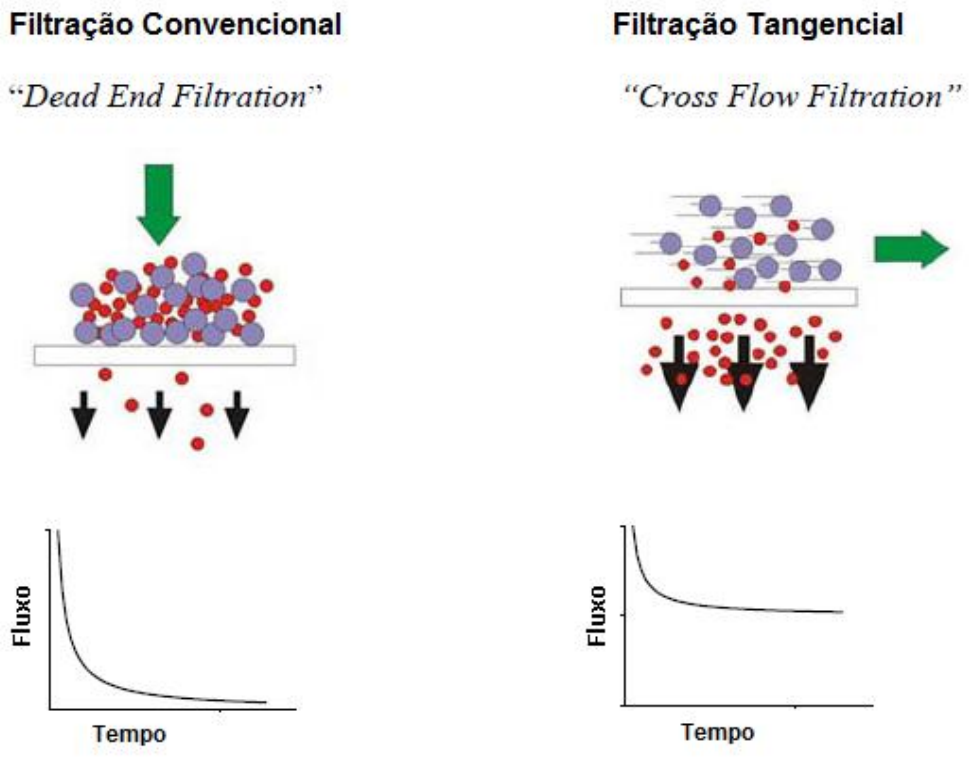


Figura II.10 – Comparação entre a filtração frontal e a tangencial. Fonte: Adaptado de HABERT et al. (2006)

Os processos de separação por membranas podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo. Os processos mais utilizados e comercializados são os que utilizam a pressão como força motriz como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. Outros tipos de força motriz são a diferença de pressão parcial, a diferença de concentração e a diferença de potencial elétrico (STRATHMANN, 2001).

Quando aplicados ao tratamento de efluentes, os PSM que trabalham utilizando a diferença de pressão como sua força motriz são aqueles que possuem maior empregabilidade industrial. A classificação desse tipo de PSM (de acordo com a dimensão das partículas retidas) e suas respectivas características estão resumidas na Tabela II.8.

Tabela II.8 – Classificação dos PSM por diferença de pressão e suas respectivas aplicações.

Processo	Força Motriz (ΔP)	Capacidade de Retenção	Material Retido
Microfiltração (MF)	0,5 a 3 bar	0,1 a 10 µm	Material em suspensão, bactérias
Ultrafiltração (UF)	1 a 7 bar	0,001 a 0,1 µm	Colóides, macromoléculas
Nanofiltração (NF)	5 a 25 bar	Moléculas de MM média, entre 500 e 2000 Da	Sais bivalentes solúveis ou em suspensão
Osmose Inversa (OI)	15 a 80 bar	Moléculas solúveis (membrana densa).	Todo material solúvel ou em suspensão

Fonte: Adaptado de HABERT et al. (2006)

As faixas de tamanho de poro de membranas de Microfiltração, Ultrafiltração, Nanofiltração e Osmose Inversa são descritas, também na Figura II.11.

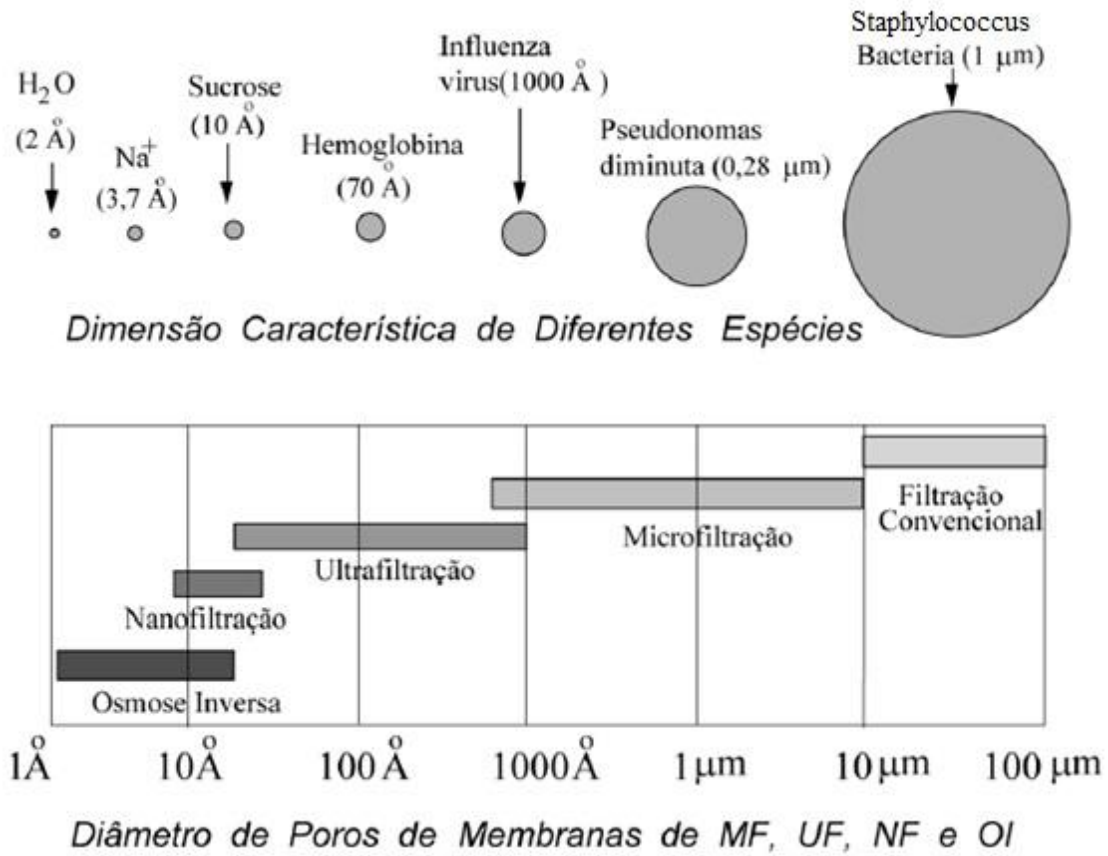


Figura II.11 – Faixa de tamanho de poro de membranas. Fonte: HABERT et al. (2006)

Reuther (2013) descreveu algumas vantagens e desvantagens da utilização de PSM frente a outros processos de separação. As principais vantagens são:

- A separação pode ser realizada de forma contínua;
- O consumo de energia é geralmente baixo;
- Os processos de separação por membranas podem ser facilmente combinados com outros processos de separação (processamento híbrido);
- A separação pode ser efetuada sob condições brandas;
- Não são necessários aditivos.

E as desvantagens são:

- A vida útil da membrana pode ser baixa;
- Baixa seletividade e/ou fluxo para determinadas aplicações;
- Ocorrência de polarização de concentração/incrustação da membrana.

A polarização de concentração e a incrustação são fenômenos responsáveis pela redução do fluxo de permeado em PSM. De acordo com Habert et al. (2006), enquanto a polarização de concentração é um efeito reversível, causado pelo acúmulo de soluto na superfície da membrana, a incrustação (ou *fouling*) é um efeito parcial ou totalmente irreversível, causado por possíveis alterações na membrana por espécies presentes na solução processada. A incrustação pode chegar a causar fluxos de permeado tão baixos que são capazes de inviabilizar uma dada aplicação.

A Figura II.12 ilustra o efeito da polarização da concentração e da incrustação no comportamento do fluxo de permeado nos PSM.

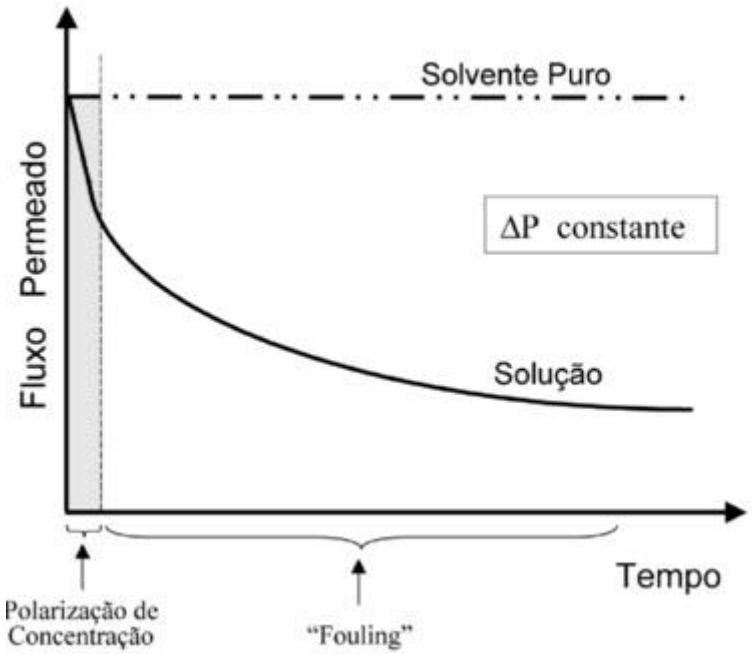


Figura II.12 – Variação esquemática do fluxo de permeado com o tempo causado por polarização da concentração e incrustação em PSM. Fonte: HABERT et al. (2006)

De acordo com os autores, os principais fenômenos que contribuem para a incrustação são a adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana ou no interior dos poros, entupimento dos poros por moléculas ou partículas em suspensão e depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana.

A incrustação deve ser uma preocupação na avaliação de PSM pois, conforme dito anteriormente, seu efeito pode ser tão acentuado que a redução do fluxo de permeado pode inviabilizar a aplicação. Dessa forma, é importante que seja avaliado o efeito da incrustação de dado efluente líquido em uma membrana específica. Essa avaliação da incrustação pode ser realizada, dentre outras opções, pelo índice de incrustação conhecido como *Modified Fouling* Index (MFI), que será discutido no item III.6.

É importante, sobretudo, avaliar a adequação da aplicação de um tipo específico de PSM para o tratamento de determinado efluente. Efluentes grosseiros podem causar incrustações acentuadas nas membranas, especialmente nas mais seletivas (NF e OI). Uma solução para contornar o problema da incrustação nesse tipo de membrana é a utilização de pré-tratamentos capazes de adequar os índices de incrustação do efluente às especificidades da membrana.

II.3.1 Princípios da Osmose Inversa (OI)

A osmose inversa é um processo de separação por membranas que é empregado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas orgânicas (glicose, por exemplo). O nome “osmose inversa” se deve ao fato de que neste tipo de processo o fluxo permeado ocorre no sentido contrário ao sentido do fluxo osmótico normal (METCALF & EDDY, 1991).

A Figura II.13 fornece uma ilustração explicativa do processo.

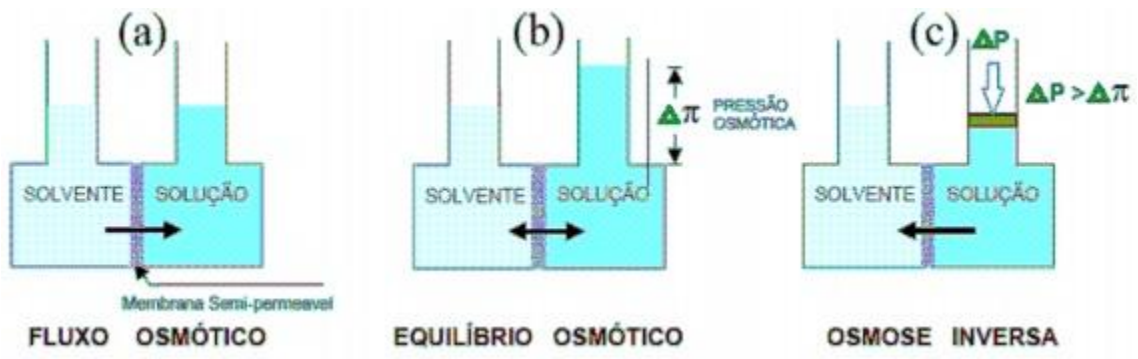


Figura II.13 – Fluxo osmótico (a), equilíbrio osmótico (b) e osmose inversa (c). Fonte: Adaptado de HABERT et al. (2006)

Quando uma membrana semipermeável separa uma solução de um solvente puro, haverá um fluxo de solvente na direção da solução (Figura II.13a), porque existe uma diferença de potencial químico entre as duas fases;

com isso o solvente atravessa a membrana para equilibrar o potencial químico dos dois lados, uma vez que o soluto não pode ultrapassar a membrana. A diferença de pressão gerada entre o solvente e a solução, neste momento, é a diferença de pressão osmótica, e, como não existe outra força motriz, atinge-se o equilíbrio osmótico (Figura II.13b). A osmose inversa ocorre quando se aplica uma diferença de pressão no lado da solução, forçando o solvente a atravessar a membrana para o lado do solvente puro, rompendo o equilíbrio e invertendo o fluxo osmótico (Figura II.13c). Para tanto, a diferença de pressão aplicada deve ser superior à diferença de pressão osmótica da solução (BAKER, 2004).

II.3.2 Avaliação das membranas

As membranas de OI podem ser avaliadas em termos de Rejeição, Fluxo permeado e Recuperação. A capacidade seletiva das membranas de OI pode ser avaliada através da rejeição percentual ao soluto, que pode ser calculada através da Equação 30.

$$Rejeição(\%) = \left(\frac{C_A - C_P}{C_A}\right) * 100 \qquad (30)$$

Onde, C_A e C_P representam a concentração do soluto na alimentação e no permeado, respectivamente (MULDER, 1991). Em sistemas em batelada, a rejeição pode ser calculada substituindo os valores de concentração pelos valores de massa de soluto, na alimentação e no permeado. A massa de soluto pode ser calculada pela multiplicação entre a concentração do soluto e o volume em cada fase.

Já a recuperação é definida como a razão entre as vazões de permeado e da alimentação, expressa em termos percentuais (Equação 31). Ela é utilizada para descrever a eficiência de operação de um sistema e está relacionada ao potencial de formação de incrustações (MULDER, 1991).

$$Recuperação(\%) = \frac{Q_P}{Q_A} * 100 \qquad (31)$$

Onde Q_P é a vazão de permeado e Q_A, a vazão da alimentação. Nos casos em que o processo ocorre em batelada, o cálculo de recuperação pode ser realizado com o volume de permeado e da alimentação.

A caracterização das membranas também é feita pela variação do fluxo de permeado obtido pela diferença de pressão aplicada. O fluxo permeado para o solvente puro, admitindo-se que a membrana não se deforme pela ação da pressão (compactação), será linearmente dependente da pressão, independente do processo em questão, como está mostrado na Figura II.14.

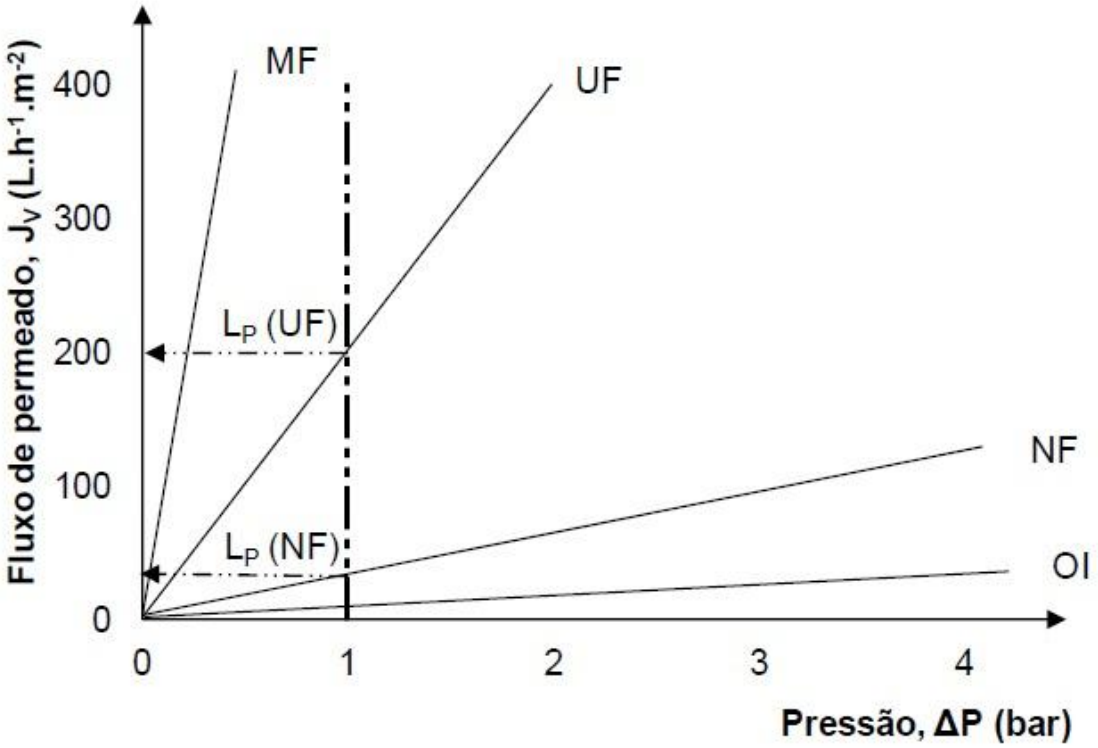


Figura II.14 – Influência do gradiente de pressão no fluxo de solvente puro (água) para vários tipos de membranas empregadas. Fonte: HABERT et al. (2006)

O coeficiente angular das retas representa a permeabilidade hidráulica da membrana (L_P) para o solvente em questão. Conforme pode ser observado, pode haver uma grande variação na permeabilidade à água em função do tipo de membrana utilizada. A ordem de grandeza da permeabilidade à água para

membranas de OI está em torno de 10^{-2} $m^3/(m^2.h.bar)$, enquanto que para membranas de MF o valor pode chegar a 10 $m^3/(m^2.h.bar)$, ou seja, uma variação de 3 ordens de grandeza (HABERT et al., 2006).

Devido à retenção dos solutos pela membrana e ao seu acúmulo próximo à superfície desta, o fluxo permeado de determinado solvente em uma solução é menor do que o fluxo do solvente puro. O aumento da diferença de pressão através da membrana intensifica este efeito e um comportamento típico para um processo de osmose inversa pode ser visualizado na Figura II.15, que ilustra a diferença entre um solvente puro e uma solução no comportamento do fluxo permeado através de uma membrana de OI.

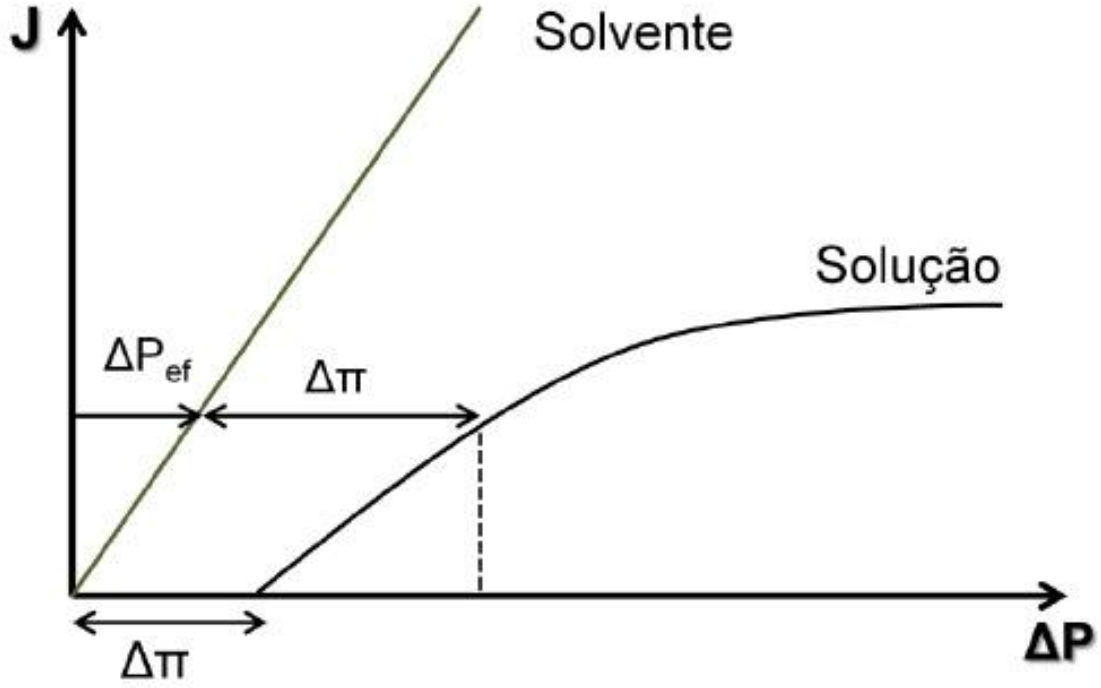


Figura II.15 – Fluxos de permeado de solvente puro (água) e de solução, ilustrando o efeito da pressão osmótica. Fonte: HABERT et al. (2006).

O fluxo de permeado deve ser expresso pelo produto do coeficiente de permeabilidade pela pressão efetiva, que representa a diferença entre a pressão aplicada e a pressão osmótica exercida pelo soluto, que atua como a

força motriz (MULDER, 1991 apud REUTHER, 2013). A Equação 32 ilustra a explicação acima.

$$J = L_P * (\Delta P - \Delta\pi) \quad (32)$$

Onde, J é o fluxo permeado, L_P é a permeabilidade hidráulica, ΔP é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana e Δπ é a diferença de pressão osmótica entre as soluções presentes nos dois lados da membrana. A Equação 32 ilustra quantitativamente o conceito da osmose inversa, na qual uma pressão mínima deve ser aplicada para se obter um fluxo permeado (HABERT et al., 2006).

II.3.3 PSM aplicados ao tratamento de efluentes de biodiesel

A literatura envolvendo a aplicação de PSM no tratamento de efluentes de biodiesel é bastante escassa. Os trabalhos citados por Veljkovic et al. (2014) em sua revisão utilizam as membranas como forma de polimento final para efluentes previamente pré-tratados por diversas outras técnicas, de forma a não permitir um efeito acentuado de incrustação, como é o caso de De Gisi et al. (2013); Goldani et al. (2008) e De Boni et al. (2007). Além disso, conforme citado no item II.1.4, a patente de Hwan et al. (2009) versa sobre a utilização de membranas no tratamento de efluente de biodiesel com uma técnica que causa pouca obstrução das mesmas. Nesses quatro trabalhos, é possível notar a preocupação com a incrustação das membranas, uma vez que o efluente de processo produtivo de biodiesel, que, em geral, possui grande concentração de material poluente, é potencialmente causador de efeitos acentuados de incrustação.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos deste trabalho foram realizados em escala de bancada no Laboratório de Tratamento de Água e Reúso de Efluentes (LabTARE), localizado na Escola de Química (EQ) – UFRJ.

III.1 Coleta do efluente

Este trabalho envolveu o uso de amostras de efluente da etapa de purificação da produção de indústria de médio porte que produz biodiesel a partir de transesterificação de uma mistura de óleo de fritura e óleo de soja através de catálise básica. As amostras foram coletadas em bombonas de 20 litros em outubro de 2014 (amostras utilizadas para alguns testes iniciais que nortearam esse trabalho) e em abril de 2015 (amostras utilizadas nos experimentos doravante apresentados) e enviadas ao Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (Labtare), na EQ da UFRJ. Todas as bombonas foram mantidas em refrigeração em torno de 10°C a fim de conservar as características do efluente.

As amostras coletadas correspondem ao efluente bruto, oriundo da purificação do biodiesel produzido, que acontecia em etapa única com o correspondente a 5% em água quente (60°C) do volume de biodiesel a ser purificado.

Os parâmetros avaliados na caracterização do efluente foram o Potencial Hidrogeniônico (pH), a Demanda Química de Oxigênio (DQO), a concentração de Carbonos Orgânicos Totais (COT), o teor de Óleos e Graxas (O&G), a turbidez, a condutividade, a alcalinidade, a absorbância em 254 nm (ABS 254), a concentração de ferro solúvel total e a concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}). Para monitoramento da eficiência dos processos de tratamento avaliados, foram utilizadas medidas de DQO e de H_2O_2 residual.

Os métodos de avaliação dos parâmetros estão descritos na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Metodologias analíticas realizadas no estudo.

Parâmetro	Método Utilizado	Descrição Resumida	Cuidados Práticos	Volume de Amostra
pH	4500 H+ B – Método eletrométrico – APHA (2005)	Determinação da atividade de íons hidrogênio por potenciômetro utilizando um eletrodo padrão. Utilização de pHmetro, marca Sanxin PHS 3D, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0.	Limpeza do eletrodo com água destilada antes e depois das medições.	50 mL (mínimo)
DQO	5220 D – Método Colorimétrico – APHA (2005)	Os ensaios são realizados sempre em triplicata, utilizando solução digestora de faixa alta ou baixa, dependendo da faixa de DQO que se pretende ler. Após dosagem da solução digestora é adicionado ácido argênico concentrado e o tubo de borossilicato é então agitado para homogeneizar a solução. Cada amostra fica, por 2 horas, aquecida à 150ºC e assim que retorna a temperatura ambiente é lida em equipamento apropriado (Espectrofotômetro Hach DR-2800).	Ao adicionar o ácido deve-se ter muito cuidado por se tratar de solução concentrada em ácido sulfúrico e também cuidado com o calor transferido ao tubo pela reação exotérmica. Além disso, devido às faixas de leitura do método aplicado (0 a 100 ou 100 a 1000 mg/L) diluições das amostras podem ser necessárias.	2 mL
COT	5310 B – Método de Combustão Catalítica – APHA (2005)	O método é baseado na combustão catalítica a alta temperatura (680°C) seguida pela quantificação do CO_2 formado por um detector de infravermelho (analisador de COT da marca HiPerToc)	-	50 mL

Continuação da Tabela III.1 – Metodologias analíticas realizadas no estudo

Parâmetros	Método Utilizado	Descrição Resumida	Cuidados Práticos	Volume de Amostra
O&G	Método de extração seguido de analisador de óleo e graxas APHA (2005)	A técnica consiste na absorção de energia no espectro infravermelho nos comprimentos de onda de 2.941 e 2.857cm^{-1}, característica de ligações carbono-hidrogênio. Para evitar a interferência da água, os hidrocarbonetos são extraídos com solvente fluoroclorado (S-316) indicado pelo fabricante que não absorve energia na faixa de comprimento de onda em questão (analisador da marca Horiba OCMA-350).	Devido à toxicidade do solvente comercial S-316, deve-se utilizar máscara e realizar os ensaios em capela.	30 mL
Turbidez	2130 B – Método nefelométrico – APHA (2005)	Definido como a quantidade de luz espalhada pela amostra sob determinadas condições em comparação a uma suspensão padrão (turbidímetro da marca Policontrol AP2000).	Homogeneizar a amostra e realizar a leitura.	50 mL
Conduti-vidade	Método instrumental – APHA (2005	Determinação da condutividade elétrica por condutivímetro utilizando eletrodo padrão. Equipamento da marca MS Tecnopon Instrumentação previamente calibrado com padrão de 146,9 µS/cm.	Limpeza do eletrodo com água destilada antes e depois das medições.	50 mL (mínimo)
Alcalinidade	Método da Titulação Potenciométrica – APHA (2005)	A amostra sofre adição contínua de solução de H_2SO_4 0,01 mol/L através de uma bureta. A adição é feita até que a amostra atinja pH = 4,5. A alcalinidade, expressa em mg$CaCO_3$/l, é, então, calculada pela fórmula (N*Vácido*50000)/(Vamostra).	-	20 mL

Continuação da Tabela III.1 – Metodologias analíticas realizadas no estudo

Parâmetro	Método Utilizado	Descrição Resumida	Cuidados Práticos	Volume de Amostra
ABS 254	5910 B – APHA (2005)	É medida utilizando um Espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-Mini 1240) no comprimento de onda de 254nm, comprimento utilizado para efluentes.	Limpar a parede do recipiente usado na leitura para não causar interferências.	10 mL
Ferro solúvel total	Método da Fenantrolina - FerroVer (Kit Hach)	Para as determinações de ferro dissolvido, alíquotas são retiradas do efluente, filtradas em membrana de 0,45 µm de tamanho médio de poro (Millipore) e, imediatamente, adiciona-se o reagente dos kits Hach. Após o período pré-estabelecido para reação entre o reagente e a solução, dá-se sequência a determinação da concentração de ferro, através de leitura em espectrofotômetro Hach DR-2800.	Limpar a parede do recipiente usado na leitura para não causar interferências nos resultados.	25 mL
Íons ferrosos	Método da Fenantrolina – Íon Ferroso (Kit Hach)	Procedimento similar ao do ferro solúvel total.	Similar ao do ferro solúvel total.	25 mL
Peróxido residual	Método Colorimétrico – Procedimentos descritos em literatura (Oliveira et al., 2001; Nogueira et al., 2005).	Este procedimento é fundamentado na reação do peróxido de hidrogênio com vanadato de amônio (em meio ácido), com a consequente formação do cátion peroxovanádio que absorve radiação fortemente em 446 nm. A concentração de peróxido residual é obtida pela absorbância lida em espectrofotômetro Hach DR-2800 e pela curva de calibração disponível no Apêndice A.	Faixa de leitura de 0 a 100 mg/L. Diluições podem ser necessárias.	4 mL

III.2 Ensaios experimentais: rotas avaliadas

Neste trabalho, os processos Fenton e Peroxone foram investigados para o tratamento do efluente da indústria de biodiesel, visando adequar este efluente ao tratamento por osmose inversa. A rota experimental avaliada é ilustrada pelo diagrama de blocos da Figura III.1.

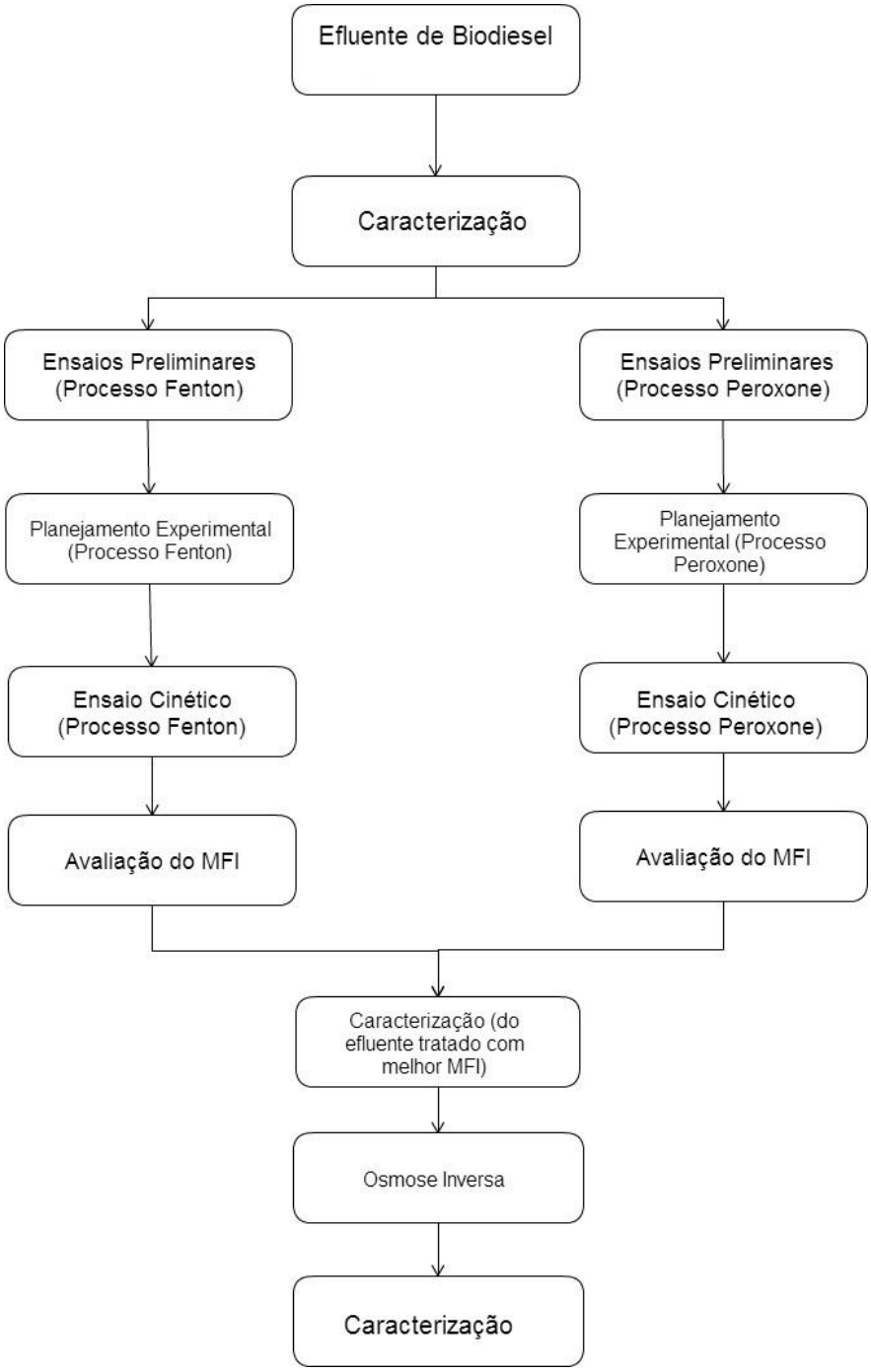


Figura III.1 – Rota experimental avaliada

Como se pode observar no diagrama de blocos, inicialmente, o efluente coletado foi caracterizado de acordo com os parâmetros citados anteriormente. Em seguida, para as duas rotas avaliadas (Fenton e Peroxone), foram realizados ensaios preliminares que visavam auxiliar a decisão de quais parâmetros seriam avaliados experimentalmente e em que condições tais parâmetros deveriam ser avaliados.

Posteriormente, a partir dos resultados preliminares, foram realizados planejamentos experimentais utilizando a metodologia de superfície de resposta para análise estatística de dados. O planejamento foi realizado com o auxílio do software *Design Expert 6.0.4*. De posse das condições ótimas obtidas através do software, foram realizados ensaios cinéticos para os dois pré-tratamentos a fim de se determinar os tempos de reação.

Depois de descobertas as condições ótimas para uma melhor remoção de matéria-orgânica em cada método de pré-tratamento, os dois efluentes pré-tratados, obtidos nessas condições, foram avaliados quanto ao *Modified Fouling Index* (MFI) a fim de averiguar-se qual dos dois processos fornecia o efluente pré-tratado com melhor filtrabilidade e que, portanto, forneceria melhores resultados ao ser submetido à Osmose Inversa.

Por fim, o efluente pré-tratado que apresentou melhor MFI foi caracterizado, submetido à Osmose Inversa e caracterizado novamente, a fim de se verificar a eficiência da etapa de OI.

A seguir são descritas as metodologias usadas em todos os ensaios de Fenton e Peroxone apresentados doravante.

III.2.1 Processo Fenton

Os ensaios do processo Fenton foram realizados em bécher sob agitação gerada a partir de um agitador magnético. Inicialmente, uma amostra de um volume determinado do efluente bruto era adicionada ao bécher e a

agitação era acionada. O volume reacional variava de acordo com a etapa do estudo e será especificada para cada item mais adiante.

Em seguida, o pH era ajustado para o desejado no processo com o auxílio de soluções de H_2SO_4 e NaOH (ambos a 50% p/p) e um pHmetro, mantido no meio reacional durante todo o processo a fim de monitorar o pH e reajustá-lo, caso necessário, mantendo sempre uma margem de erro de ± 0,2.

Em seguida, prosseguia-se a adição dos reagentes. Foram utilizados sulfato ferroso heptaidratado ($FeSO_4 \bullet 7H_2O$) como fonte de íons Fe^{2+} e solução de H_2O_2 com concentração, sempre padronizada, mínima de 550 e máxima de 600 g/L. A quantidade de reagente necessária para cada ensaio era previamente calculada e, assim como o volume reacional, ela também variava e será especificada para cada item mais adiante. O sulfato ferroso era adicionado ao efluente com pH ajustado, sob agitação, na forma sólida e, após sua diluição, era adicionado o volume calculado de solução de H_2O_2. A Figura III.2 ilustra um típico ensaio do processo Fenton.

Figura III.2 – Aspecto visual de um típico ensaio do processo Fenton aplicado ao efluente bruto.

Ao final do tempo de reação determinado, o pH era elevado para 8,0 ± 0,2 a fim de interromper a reação pela precipitação dos íons de ferro. Em seguida, todo o efluente era filtrado em um funil com papel de filtro comum de filtração rápida de modo a se separar o lodo formado durante a reação pela precipitação do ferro. O clarificado, então, prosseguia para a averiguação de DQO e de H_2O_2 residual.

III.2.2 Processo de Ozonização/Peroxone

Os ensaios do processo de ozonização/Peroxone ocorreram em uma unidade experimental constituída por um gerador de O_3, um analisador de concentração de O_3, um reator semi-contínuo (em que o efluente permanece em batelada enquanto é alimentado continuamente pela corrente gasosa), dois banhos de destruição de O_3 e uma bomba (utilizada para a alimentação do efluente no reator, anterior à partida da unidade, e esvaziamento do reator, ao final do processo). A unidade está ilustrada nas Figuras III.3 a III.5.

Figura III.3 – Gerador (embaixo) e analisador (acima) de O_3 do sistema de ozonização.

Figura III.4 – Reator (1), banhos de destruição de O_3 (2) e bomba (3) do sistema de ozonização.

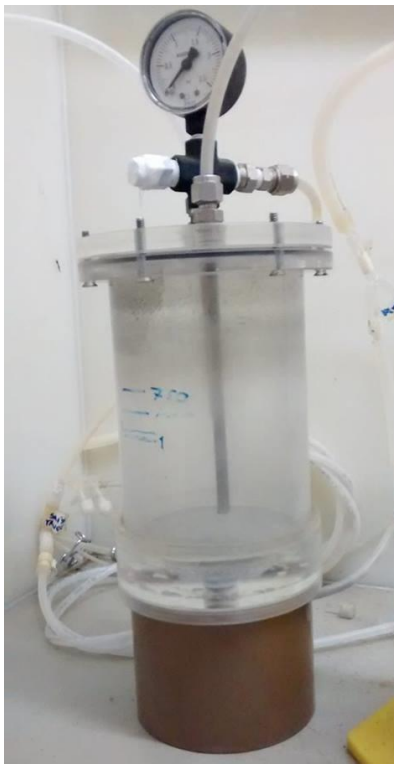


Figura III.5 – Reator semi-contínuo do sistema de ozonização.

A unidade é alimentada por uma corrente de O_2 com pureza de 99,5% pressurizada a 9 psia e com vazão fixa de 5 L/min, enviada ao gerador de O_3. Nele, uma descarga elétrica (descarga de corona) produz o ozônio a partir das moléculas de O_2 da corrente de alimentação. O gerador dispõe de um controlador de potência da descarga elétrica, o que possibilita a geração de uma corrente mais concentrada ou menos concentrada em ozônio, a depender da necessidade do processo. A corrente de saída do gerador, contendo O_2 e O_3, alimenta o reator semi-contínuo pelo fundo do mesmo, onde uma placa difusora divide o gás em pequenas bolhas para que elas percorram o efluente líquido contido no reator com grande interface gás-líquido, favorecendo a difusão do O_3 da fase gasosa para a fase líquida.

A corrente gasosa que sai no topo do reator é enviada para uma sequência de dois recipientes contendo solução de iodeto de potássio (KI) a 20 g/L, para que ocorra a destruição do ozônio residual, não consumido na difusão do reator. Após o segundo banho de destruição de ozônio, a corrente gasosa é enviada ao sistema de exaustão da capela em que a unidade está inserida.

O analisador de ozônio, capaz de medir a concentração de O_3 em correntes gasosas na forma de g/m^3 de gás, é ligado às correntes de entrada e de saída do reator. Ambas as ligações dispõem de válvulas, de forma que o sistema atue sempre com uma válvula aberta e a outra fechada, possibilitando ao analisador medir a concentração de O_3 presente na corrente de entrada ou na de saída do reator. A corrente gasosa que sai do analisador, após a medida da concentração, também é enviada para os banhos de destruição de ozônio.

Para a realização dos experimentos, contou-se ainda com o auxílio de uma bomba utilizada para preencher o reator com o efluente antes da partida na unidade e para retirar o efluente durante a coleta de alíquotas ou no esvaziamento do reator, ao final do processo. A reação é interrompida pela cessação da corrente de alimentação de gás. Os volumes de efluente utilizados e condições reacionais variam a cada etapa e são especificados nos itens adiante.

III.3 Etapa 1: experimentos preliminares

Os experimentos preliminares foram testes que ajudaram a nortear as decisões tomadas neste trabalho. Para a sua realização, experimentos similares, comumente encontrados na literatura especializada, serviram de base para os primeiros ensaios e adaptações foram feitas nos ensaios seguintes conforme os resultados eram avaliados.

III.3.1 Processo Fenton

Nos experimentos preliminares do processo Fenton, utilizou-se 300 mL de efluente bruto e o pH de reação foi igual a 3,0 ± 0,2. O tempo de reação foi de 1 ou 2 horas, a razão H_2O_2:DQO variou entre 0 e 1:0,75 e a razão de Fe^{2+}:H_2O_2 variou entre 1:20 e 1:1, conforme mostra a Tabela III.2.

Tabela III.2 – Condições reacionais preliminares avaliadas para o processo Fenton

nº	t (h)	pH	H_2O_2:DQO	Fe^{2+}:H_2O_2
1	1	3,0	1:10	1:20
2	2	3,0	1:10	1:20
3	1	3,0	1:2	1:20
4	2	3,0	1:2	1:20
5	1	3,0	1:1	1:10
6	2	3,0	1:1	1:10
7	1	3,0	1:0,75	1:10
8	2	3,0	1:0,75	1:10
9	1	3,0	1:1	1:5
10	2	3,0	1:1	1:5
11	1	3,0	1:3	1:10
12	2	3,0	1:3	1:10
13	1	3,0	1:2	1:5
14	2	3,0	1:2	1:5
15	1	3,0	1:2	1:1
16	2	3,0	1:2	1:1
17	1	3,0	1:2	1:1
18	2	3,0	1:2	1:1
19	1	3,0	0	1:1
20	2	3,0	0	1:1
21	1	3,0	1:4	1:1
22	2	3,0	1:4	1:1

É importante ressaltar que o cálculo da concentração de H_2O_2 no meio reacional para que se mantenha as relações de H_2O_2:DQO estabelecidas deve levar em conta a decomposição da molécula de peróxido de hidrogênio em uma molécula de água e meia de O_2, e suas respectivas massas molares. Dessa forma, para se manter, por exemplo, esta relação igual a 1:1 em um litro de efluente cuja DQO seja igual a 1000 mg/l, deve-se adicionar um total de (1000 mg)*(34/16) = 2125 mg de peróxido de hidrogênio. Nos ensaios 19 e 20 as razão Fe^{2+}:H_2O_2 = 1:1 significa a mesma quantidade de Fe^{2+} adicionada nos ensaios 15 – 18.

III.3.2 Processo de Ozonização/Peroxone

Nos experimentos preliminares de ozonização/Peroxone, foram utilizados 700 mL de efluente por ensaio, valor suficiente para preencher, aproximadamente, 70% do volume do reator. Os efluentes passavam por adição de volume determinado de solução de H_2O_2, quando necessário, e, em seguida, tinham o seu pH ajustado para o pH determinado para cada ensaio. Só então o efluente era bombeado para o interior do reator. Com o reator 70% cheio, dava-se partida na unidade e o ozônio começava a ser borbulhado através do efluente. A cada hora, uma alíquota de aproximadamente 10 mL era retirada do efluente para análises de DQO e H_2O_2 residual. Os ensaios preliminares tiveram duração de 7 horas. Vale ressaltar que a descarga elétrica do gerador foi mantida em sua potência máxima durante todo o ensaio de modo a gerar o máximo de O_3 possível. A Tabela III.3 relaciona os ensaios preliminares realizados para o processo de ozonização/Peroxone.

Tabela III.3 – Condições reacionais preliminares avaliadas para o processo de ozonização/Peroxone.

nº	t (h)	pH	H_2O_2:DQO	Potência (%)	O_3 (g/m³)
1	7	4,5	0	100,0	de 12 a 16
2	7	4,5	1:50	100,0	de 12 a 16
3	7	7,0	0	100,0	de 12 a 16
4	7	7,0	1:50	100,0	de 12 a 16
5	7	11,0	0	100,0	de 12 a 16

A razão H_2O_2:DQO = 1:50, baixa em comparação às razões praticadas para o processo Fenton neste trabalho (em torno de 1:1), foi selecionada para a avaliação preliminar dos efeitos da inserção do peróxido de hidrogênio pois, ao se utilizar a razão elevada (1:1) em um teste inicial, a quantidade de H_2O_2 residual após as 7 horas de reação correspondia a 97% do H_2O_2 adicionado. Vale ressaltar que o objetivo da utilização de H_2O_2 nos testes preliminares é apenas verificar se a sua presença oferece vantagens para a eficiência de remoção de matéria orgânica frente ao processo de ozonização. O efeito da concentração inicial de peróxido será averiguado no planejamento experimental.

Não foi realizado ensaio com adição de H_2O_2 em pH = 11,0 pois, conforme citado anteriormente e de acordo com Lange et al. (2006), em pH alcalino, supõe-se que o peróxido de hidrogênio se decomponha em água e O_2.

III.4 Etapa 2: Planejamento experimental

A resposta avaliada em determinado experimento (geralmente o rendimento de uma reação) é influenciada por diversos fatores, como temperatura, tempo de reação, quantidade de reagentes adicionados, pH do meio reacional, etc. Cada um desses fatores que influenciam a resposta é chamado de ‘parâmetro’. Um parâmetro qualquer, como a quantidade adicionada de um reagente utilizado na reação, pode ser utilizado em diversos valores em um experimento. Cada possível valor diferente para um mesmo parâmetro é chamado de ‘nível’.

O planejamento experimental é uma ferramenta estatística que visa avaliar as respostas de um determinado experimento a partir dos parâmetros estudados e, ainda, em que níveis esses parâmetros podem ser mais bem utilizados, fornecendo um modelo matemático que expressa um valor de resposta do ensaio a partir dos valores dos níveis utilizados em cada parâmetro e que se adequa aos resultados experimentais apresentados, sendo capaz de predizer o valor da resposta do experimento. O método de Superfície de

Resposta de análise estatística de dados é um método que possibilita a avaliação de diversos níveis em um número reduzido de ensaios, se comparados aos métodos tradicionais de avaliação estatística (análise fatorial). No método de Superfície de Resposta, o número de ensaios que devem ser realizados para um experimento é definido pela Equação 33.

$$nº\ ensaios = N^P + N * P + C \quad (33)$$

Onde: N (número de níveis); P (número de parâmetros); C (número de pontos centrais).

Nesta equação, a primeira parcela da soma equivale aos experimentos da análise fatorial, a segunda é referente à análise dos pontos axiais e a última parcela é referente aos pontos centrais que se deseja realizar. Neste trabalho, para cada uma das técnicas de pré-tratamento, foram avaliados 3 parâmetros em 2 níveis diferentes e foram realizados 4 pontos centrais, portanto, o total de ensaios realizados em cada um dos planejamentos é igual a:

$$nº\ ensaios = 2^3 + 2 * 3 + 4 = 18$$

O objetivo da utilização do planejamento experimental neste trabalho é a obtenção de um modelo matemático que determine o percentual de redução da DQO do efluente (resposta) a fim de otimizá-la. É importante ressaltar que o modelo matemático é válido apenas para o intervalo de níveis estudados. A aplicação do método de Superfície de Resposta a cada um dos pré-tratamentos avaliados encontra-se discutido a seguir.

III.4.1 Processo Fenton

Os ensaios deste planejamento experimental seguiram a metodologia apresentada no item III.2.1. Os seguintes parâmetros foram estudados:

- pH (entre 3,0 e 5,0);
- H_2O_2 (entre 8.500 mg/L e 17.000 mg/L);
- Fe^{2+} (entre 4.250 mg/L e 8.500 mg/L).

A escolha dos valores de pH foi realizada por se tratar de uma faixa de valores de pH ácido e que compreende o pH ótimo para as reações de Fenton segundo a literatura (3,0) e o pH natural do efluente bruto (5,0). Já os intervalos de valores dos reagentes foram selecionados de modo a tentar manter as razões H_2O_2:DQO e Fe^{2+}:H_2O_2 entre 1:2 e 1:1. Todos os ensaios do planejamento foram realizados com 300 mL de efluente. As reações foram interrompidas após 1 hora. A Tabela III.4 apresenta o planejamento experimental utilizado para o processo Fenton.

Tabela III.4 – Planejamento Experimental para o processo Fenton

nº	(A)	pH	(B)	H_2O_2 (mg/L)	(C)	Fe^{2+} (mg/L)	
1	-1	3,0	-1	8500,0	-1	4250,0	Pontos fatoriais
2	+1	5,0	-1	8500,0	-1	4250,0	
3	-1	3,0	+1	17000,0	-1	4250,0	
4	+1	5,0	+1	17000,0	-1	4250,0	
5	-1	3,0	-1	8500,0	+1	8500,0	
6	+1	5,0	-1	8500,0	+1	8500,0	
7	-1	3,0	+1	17000,0	+1	8500,0	
8	+1	5,0	+1	17000,0	+1	8500,0	
9	-α	2,3	0	12750,0	0	6375,0	Pontos axiais
10	+α	5,7	0	12750,0	0	6375,0	
11	0	4,0	-α	5602,4	0	6375,0	
12	0	4,0	+α	19897,6	0	6375,0	
13	0	4,0	0	12750,0	-α	2801,2	
14	0	4,0	0	12750,0	+α	9948,8	
15	0	4,0	0	12750,0	0	6375,0	Pontos centrais
16	0	4,0	0	12750,0	0	6375,0	
17	0	4,0	0	12750,0	0	6375,0	
18	0	4,0	0	12750,0	0	6375,0	

As colunas denominadas (A), (B) e (C) representam os parâmetros pH, H_2O_2 e Fe^{2+}, respectivamente, em seus valores codificados, onde -1 representa o valor mínimo do intervalo, +1, o valor máximo, 0, o valor intermediário, -α, o

valor axial inferior e +α, o valor axial superior. No planejamento com 3 parâmetros e dois níveis, o valor padrão de α é 1,68. As colunas denominadas pH, H_2O_2 e Fe^{2+} representam os valores reais desses parâmetros.

III.4.2 Processo Peroxone

Os ensaios deste planejamento experimental seguiram a metodologia apresentada no item 3.2.2. Assim como nos experimentos preliminares, no planejamento experimental também foram utilizados 700 mL de efluente e a adição de H_2O_2 e o ajuste de pH do meio reacional foram realizados previamente ao bombeamento do efluente para o reator. Entretanto, não foram realizadas coletas de alíquotas a cada hora de reação, e sim uma única coleta, ao final do ensaio. Todos os ensaios tiveram duração de 4 horas. Além disso, diferentemente dos experimentos preliminares, o gerador não tinha a sua potência ajustada para um valor percentual específico. A potência era ajustada manualmente de forma contínua para manter um valor mais ou menos constante de concentração de O_3, lida no analisador.

Os seguintes parâmetros foram estudados:

- pH (entre 5,0 e 9,0);
- O_3 (entre 4,0 g/m^3 e 10,0 g/m^3);
- H_2O_2 (entre 340 mg/L e 1.020 mg/L).

O pH foi investigado variando os valores para faixas ácidas, básicas e neutras, de forma a verificar a eficiência de todos os mecanismos reacionais possíveis. A escolha por esses valores (5,0 e 9,0) ao invés de valores de pH mais extremos se deu para evitar que o ponto axial superior ultrapassasse o valor de 10,5, valor limite para o bom funcionamento do processo Peroxone, de acordo com EPA (1999), e o ponto central coincidisse com o valor de 7,0, neutro.

O intervalo de concentração de O_3 foi selecionado de modo a não ultrapassar o limite máximo de concentração de O_3 gerado que o sistema pôde garantir durante os experimentos preliminares (12,0). E o intervalo de concentração inicial de H_2O_2 foi selecionado de modo a não se distanciar muito da relação H_2O_2:DQO = 1:50, a fim de se evitar altas concentrações de H_2O_2 residual, ao fim do processo.

A Tabela III.5 representa o planejamento experimental para o processo Peroxone utilizado neste trabalho.

Tabela III.5 – Planejamento Experimental para o processo Peroxone

nº	(A)	pH	(B)	O_3 (g/m^3)	(C)	H_2O_2 (mg/L)	
1	-1	5,0	-1	4,0	-1	340,0	Pontos fatoriais
2	+1	9,0	-1	4,0	-1	340,0	
3	-1	5,0	+1	10,0	-1	340,0	
4	+1	9,0	+1	10,0	-1	340,0	
5	-1	5,0	-1	4,0	+1	1020,0	
6	+1	9,0	-1	4,0	+1	1020,0	
7	-1	5,0	+1	10,0	+1	1020,0	
8	+1	9,0	+1	10,0	+1	1020,0	
9	-α	3,6	0	7,0	0	680,0	Pontos axiais
10	+α	10,4	0	7,0	0	680,0	
11	0	7,0	-α	2,0	0	680,0	
12	0	7,0	+α	12,0	0	680,0	
13	0	7,0	0	7,0	-α	108,8	
14	0	7,0	0	7,0	+α	1251,2	
15	0	7,0	0	7,0	0	680,0	Pontos centrais
16	0	7,0	0	7,0	0	680,0	
17	0	7,0	0	7,0	0	680,0	
18	0	7,0	0	7,0	0	680,0	

As colunas (A), (B) e (C) representam os parâmetros pH, O_3 e H_2O_2, respectivamente, em seus valores codificados e as colunas pH, O_3 e H_2O_2 representam os valores reais desses parâmetros.

III.5 Etapa 3: Estudo do tempo de reação

III.5.1 Processo Fenton

De posse das informações sobre as concentrações ótimas de reagentes e do pH ótimo de reação, um novo ensaio de Fenton foi realizado, nessas condições e, novamente, seguiu-se a metodologia descrita em 3.2.1. O volume de efluente utilizado foi de 1 litro.

A reação, entretanto, não foi interrompida em todo o meio reacional de uma só vez, ao final de 1 hora, como na etapa anterior. Ao invés disso, a cada 10 minutos, uma alíquota de 100 mL do volume reacional era separada em outro bécher. Essa alíquota, sim, tinha o pH elevado para 8,0 ± 0,2, interrompendo a reação, antes de prosseguir à filtração e à avaliação da DQO e do peróxido residual. O processo foi repetido até os 90 minutos de reação, a fim de averiguar como o tempo de reação de Fenton influencia na degradação de matéria orgânica.

A partir da determinação do tempo ótimo de reação, novos ensaios foram realizados a fim de se averiguar a influência do tempo de adição do H_2O_2 ao meio reacional. Foram realizados quatro ensaios, cada um com 1 litro de efluente bruto, seguindo a lógica descrita a seguir:

- Ensaio 1 (adição de H_2O_2 em 1 etapa): adição de volume V de H_2O_2 no tempo de reação igual a 0;
- Ensaio 2 (adição de H_2O_2 em 2 etapas): adição de volume (V/2) de H_2O_2 nos tempos de reação iguais a 0 e (t/2);
- Ensaio 3 (adição de H_2O_2 em 3 etapas): adição de volume (V/3) de H_2O_2 nos tempos de reação iguais a 0, (t/3) e (2t/3);
- Ensaio 4 (adição de H_2O_2 em 4 etapas): adição de volume (V/4) de H_2O_2 nos tempos de reação iguais a 0, (t/4), (t/2) e (3t/4).

Onde t representa o tempo ótimo de reação, determinado anteriormente, e V representa o volume de solução de H_2O_2 necessário para que a

concentração inicial de H_2O_2 no meio reacional seja a concentração ótima, determinada durante o planejamento experimental do processo Fenton.

Nenhuma alíquota foi coletada nesses ensaios. Todos os quatro experimentos foram interrompidos no tempo de reação igual a T. Em seguida à interrupção, os experimentos foram submetidos à filtração e à avaliação de DQO e de H_2O_2 residual.

III.5.2 Processo Peroxone

O experimento de determinação do tempo ótimo de reação do processo Peroxone ocorreu de forma similar aos ensaios preliminares, porém com os valores de pH, concentração inicial de H_2O_2 e concentração de O_3 ótimos, determinados pelo planejamento experimental deste processo. As coletas de alíquotas ocorreram a cada hora e o experimento foi interrompido após 10 horas de reação.

Vale ressaltar que neste caso, diferentemente como ocorreu para o Processo Fenton, a concentração de O_3 aumenta com o tempo de reação, uma vez que a alimentação contínua de O_3 faz com que haja maior adição de reagente ao meio reacional com o passar do tempo, não sendo avaliada, dessa forma, a ação isolada do tempo de reação.

III.5.3 Avaliação do lodo gerado pelo processo Fenton

De posse de todas as condições ótimas definidas nos itens III.4 e III.5, novos ensaios foram realizados nestas condições (seguindo as metodologias descritas em III.2) a fim de se avaliar o MFI dos dois efluentes pré-tratados. Para permitir que a avaliação do índice de incrustação dos dois efluentes ocorresse em condições similares, os dois pré-tratados foram submetidos a uma filtração em papel de filtro comum de filtração rápida (o mesmo utilizado em todos os ensaios de Fenton), de modo a separar o lodo formado no

processo Fenton e quaisquer sólidos grosseiros formados durante o processo Peroxone que pudessem prejudicar a avaliação do MFI.

O lodo formado pelo processo Fenton desse experimento e devidamente separado pela filtração foi submetido a uma avaliação do teor de orgânicos a partir de ensaio de sólidos voláteis. Uma amostra de massa conhecida do lodo foi separada em um cadinho com massa também conhecida e colocado em estufa a 100±5°C por 24 horas para eliminação da umidade. Posteriormente, o cadinho foi resfriado e pesado. Então, ele seguiu para uma mufla a 550±10°C por 20 minutos para eliminação dos componentes orgânicos. Ao final desse tempo, o cadinho foi, novamente, resfriado e pesado. O teor de matéria orgânica do lodo foi determinado pela Equação 34.

$$\%\, org = \left(\frac{S-Q}{S}\right) * 100 \qquad (34)$$

Onde:

S – massa de lodo seco (após a estufa) menos a massa do cadinho;

Q – massa de lodo queimado (após a mufla) menos a massa do cadinho.

III.6 Etapa 4: Modified Fouling Index (MFI)

O índice MFI (Modified Fouling Index) é um índice que determina a capacidade de incrustação (*fouling*) na filtração de um determinado efluente. É determinado por um sistema pressurizado, no qual o efluente atravessa uma membrana de 0,45 µm (Millipore) com 47mm de diâmetro interno a uma pressão de 20 psia (aproximadamente 1,38 bar), em um equipamento ilustrado na Figura III.6.

Figura III.6 – Sistema pressurizado para ensaio de MFI.

As análises de MFI ocorreram na pressão de operação especificada, à temperatura ambiente (25ºC). O tempo de filtração é medido em intervalos de 50 mL de filtrado (ou em intervalos de volume menores, caso a filtração seja muito lenta), de modo a se obter em torno de 10 medidas da taxa de filtração, que corresponde ao volume filtrado em função do tempo. A partir disso, é confeccionado um gráfico com o inverso da taxa de filtração como função do volume filtrado, ilustrado na Figura III.7. O MFI é definido graficamente como a inclinação da curva que relaciona o fluxo inverso ao volume filtrado (DURANCEAU et al., 2011).

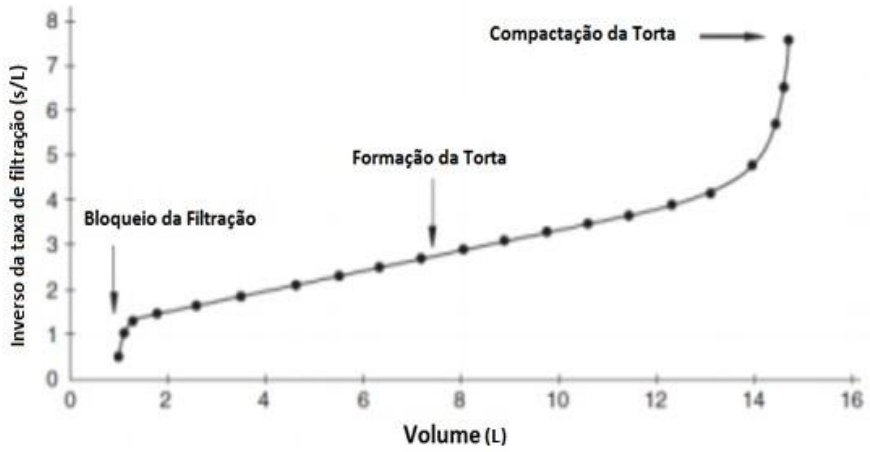


Figura III.7 – Curva típica de MFI. Fonte: Adaptado de DURANCEAU et al. (2011)

A determinação dos índices de incrustação, como o MFI, é importante para projetos de sistemas de membranas, principalmente, em sistemas de nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Efluentes com índices excessivos podem causar depósito irreversível na membrana, prejudicando o fluxo de permeado e o bom funcionamento do processo de filtração. De acordo com Duranceau et al. (2011), a Nanofiltração é indicada para efluentes que apresentem MFI entre 0 e 10 s/L^2, enquanto que a Osmose Inversa é indicada para MFI entre 0 e 2 s/L^2.

As avaliações de MFI dos dois efluentes pré-tratados (em suas respectivas condições ótimas), bem como do efluente bruto, foram realizadas em duplicata.

III.7 Etapa 5: Osmose Inversa (OI)

Dentre os dois efluentes pré-tratados, aquele que apresentou menor valor de MFI (preferencialmente menor do que 2) foi caracterizado (de acordo com o descrito no item III.1) e, posteriormente, submetido à etapa de Osmose Inversa.

A filtração aconteceu em um sistema simples, que opera em batelada e modo de operação frontal (*Dead End Filtration*), pressurizado por ação de gás inerte (N_2) e agitado através de placa de agitação magnética. O sistema está ilustrado na Figura III.8.

Figura III.8 – Sistema pressurizado de Osmose Inversa

A membrana utilizada nesse processo foi a membrana de poliamida NF90-4040 fabricada pela *Dow Chemical Company*. Ela foi caracterizada quanto à sua permeabilidade hidráulica (L_P) e à sua rejeição a solução de NaCl com concentração conhecida. Conforme explicitado por Habert et al. (2006), a permeabilidade hidráulica (L_P) da membrana é determinada pelo coeficiente

angular do gráfico do fluxo de permeado (J) pela diferença de pressão aplicada à alimentação (ΔP).

Já a avaliação da rejeição a solutos da membrana polimérica foi realizada com 2000 mL de solução de NaCl a 4,07 g/L. Após se atingir uma condição de fluxo constante de permeado, o ensaio foi interrompido e verificou-se os volumes e concentrações de sal no permeado e no concentrado. A partir de tais valores, utilizou-se a Equação 30 para se determinar o valor da rejeição.

A pressão de operação foi de 18 bar e a operação foi mantida até que se que se obtivesse uma recuperação de 70% do efluente alimentado no sistema. Após o término do processo, o permeado foi, também, caracterizado de acordo com o descrito no item III.1 de modo a verificar a eficiência da etapa de Osmose Inversa.

Além disso, foi calculado um fluxo médio de permeado na operação com o efluente a partir do volume obtido de permeado, da área da membrana e do tempo de filtração.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 Caracterização do efluente bruto

A Figura IV.1 mostra o aspecto visual do efluente de biodiesel (bruto) utilizado neste trabalho.

Figura IV.1 – Aspecto visual do efluente do processo produtivo de biodiesel

Ao contrário do que foi descrito por Grangeiro (2009), o efluente de biodiesel estudado não possui coloração esbranquiçada e uma fina camada de óleo em sua superfície, mas apresenta uma coloração amarelado-esverdeada, sem a presença de fase oleosa. Além disso, a caracterização físico-química do efluente bruto demonstra que ele não se assemelha ao comportamento padrão

dos efluentes de biodiesel descritos pela literatura, como poderá ser visto adiante.

Os resultados da caracterização físico-química do efluente bruto estão apresentados na Tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Caracterização físico-química do efluente bruto.

Parâmetros	Valor médio
pH	4,95
DQO (mgO_2/L)	7650
COT (mg/L)	1980
O&G (mg/L)	23,38
Turbidez (NTU)	202,7
Condutividade (µS/cm)	518
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	152
ABS 254 nm	2,72
Ferro total (mg/L)	12,30
Fe^{2+} (mg/L)	2,65

A Tabela IV.2 traz uma comparação entre os valores dos principais parâmetros avaliados nesta caracterização e os valores de outras caracterizações de efluentes de biodiesel disponíveis na literatura consultada, conforme previamente apresentado na Tabela II.3.

Tabela IV.2 – Comparativo de caracterização físico-química de efluentes de biodiesel.

Parâmetros	Valor médio	Valor máximo da literatura	Valor mínimo da literatura
pH	4,95	11,0	4,5
DQO (mgO_2/L)	7.650	150.000	8.000
O&G (mg/L)	23,38	15.100	500
Turbidez (NTU)	202,7	3.196	788

A partir das Tabelas IV.1 e IV.2, é possível concluir que o efluente bruto estudado apresenta composição físico-química destoante dos efluentes de biodiesel relatados na literatura consultada. Ele apresenta pH ácido, o que difere da maioria dos demais efluentes de biodiesel, e o teor de poluentes é bastante inferior a todos os demais efluentes apresentados.

Essa discrepância de caracterizações físico-químicas relatadas para efluentes de biodiesel pode ser explicada pela grande variabilidade de processos produtivos deste tipo de combustível, que pode variar quanto à natureza da reação, tipo de catálise, número de ciclos de lavagem na etapa de purificação e, principalmente, natureza da matéria-prima oleaginosa utilizada. A matéria-prima utilizada no processo produtivo em questão, conforme dito anteriormente, é composta principalmente por óleo de fritura, que, como descrito pela Figura II.1, corresponde a apenas 0,68% das matérias-primas da produção nacional de biodiesel. Logo, essa é uma possível justificativa para a diferença entre o efluente bruto apresentado e a maioria dos efluentes deste tipo de processo.

IV.2 Processo Fenton

IV.2.1 Experimentos preliminares

A Tabela IV.3 apresenta os resultados dos ensaios preliminares realizados para o processo Fenton.

Tabela IV.3 – Resultados dos ensaios preliminares com o Processo Fenton

nº	t (h)	pH	H_2O_2: DQO	H_2O_2 (mg/L)	Fe^{2+}: H_2O_2	Fe^{2+} (mg/L)	Consumo de H_2O_2 (%)	Redução de DQO (%)
1	1	3,0	1:10	1625,6	1:20	81,3	70,6	10,7
2	2	3,0	1:10	1625,6	1:20	81,3	72,0	10,0
3	1	3,0	1:2	8128,1	1:20	406,4	76,9	12,7
4	2	3,0	1:2	8128,1	1:20	406,4	78,1	12,3
5	1	3,0	1:1	16256,3	1:10	1625,6	88,7	8,7
6	2	3,0	1:1	16256,3	1:10	1625,6	89,9	8,8
7	1	3,0	1:0,75	21675,0	1:10	2167,5	88,2	7,5
8	2	3,0	1:0,75	21675,0	1:10	2167,5	89,1	7,7
9	1	3,0	1:1	16256,3	1:5	3251,3	92,3	43,6
10	2	3,0	1:1	16256,3	1:5	3251,3	93,6	44,1
11	1	3,0	1:3	5418,8	1:10	541,9	91,6	9,3
12	2	3,0	1:3	5418,8	1:10	541,9	92,9	9,8
13	1	3,0	1:2	8128,1	1:5	1625,6	94,3	39,5
14	2	3,0	1:2	8128,1	1:5	1625,6	96,8	40,2
15	1	3,0	1:2	8128,1	1:1	8128,1	100,0	45,5
16	2	3,0	1:2	8128,1	1:1	8128,1	100,0	45,2
17	1	3,0	1:2	8128,1	1:1	8128,1	100,0	47,4
18	2	3,0	1:2	8128,1	1:1	8128,1	100,0	48,1
19	1	3,0	0	0,0	1:1	8128,1	-	15,8
20	2	3,0	0	0,0	1:1	8128,1	-	15,5
21	1	3,0	1:4	4064,1	1:1	4064,1	100,0	41,0
22	2	3,0	1:4	4064,1	1:1	4064,1	100,0	40,5

Os resultados preliminares mostram que as maiores eficiências de redução de DQO ocorrem quando são utilizadas elevadas concentrações de H_2O_2 (razão DQO:H_2O_2 igual a 1:1 e 1:2) e de íons Fe^{2+} (razão Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:1). Para a relação de H_2O_2 igual a 1:0,75 (ensaios 7 e 8), houve menor eficiência de redução da DQO em relação aos mesmos ensaios com relação 1:1 (ensaios 5 e 6) o que indica que, para relações maiores do que 1:1, pode prevalecer o sequestro de radicais hidroxila pelo H_2O_2 em excesso, conforme descrito pela Equação 4, citada novamente a seguir.

$$H_2O_2 + \bullet \mathrm{OH} \rightarrow H_2O + \bullet O_2\mathrm{H} \quad (4)$$

Além disso, experimentos em que foram utilizadas concentrações baixas de ferro apresentaram consumo de H_2O_2 abaixo de 100%, o que deve ser levado em consideração uma vez que o peróxido residual no efluente influencia positivamente na leitura da DQO da amostra (os valores percentuais de redução de DQO mostrados na tabela já apresentam essa influência descontada, conforme correlação disponível no Apêndice A).

As relações H_2O_2:DQO com bons resultados encontram-se dentro do descrito pela literatura (TORRES, 2015; SILVA (2009); ARAUJO, 2008). Já a relação Fe^{2+}:H_2O_2 igual a 1:1 representa uma adição de ferro consideravelmente acima do descrito pela literatura para reações de Fenton, que, conforme dito previamente, costumam variar entre 1:5 (LANGE et al., 2006) e 1:40 (TANG e TASSOS, 1997; RUPPERT e BAUER, 1993). Esse aumento da necessidade de ferro para melhora nos resultados pode ser explicado pelo fato de haver, além de efeito de oxidação, efeito de coagulação, conforme descrito por Neyens e Bayens (2003), onde o ferro em excesso no sistema age como agente coagulante.

A ação isolada da coagulação pode ser observada nos ensaios 19 e 20, que são reproduções dos ensaios 15 – 18, porém sem adição de H_2O_2. Nesses dois ensaios, é possível notar que a coagulação sozinha exerce um efeito considerável na redução da DQO (em torno de 15% de redução).

Vale destacar que o tempo de reação não influenciou os resultados, o que mostra que o tempo de 1 hora de reação é suficiente para que a eficiência de oxidação seja máxima.

Tendo em vista os resultados preliminares apresentados, decidiu-se por, no planejamento experimental, estudar os parâmetros concentração de peróxido e de ferro, já que no planejamento experimental é conveniente que os parâmetros sejam independentes, inviabilizando a utilização das razões H_2O_2:DQO e Fe^{2+}:H_2O_2 como parâmetros, nos intervalos de 8500 a 17000 mg/L

e 4250 a 8500 mg/L, respectivamente, a fim de tentar manter as razões H_2O_2:DQO e Fe^{2+}:H_2O_2 sempre em torno de 1:1 a 1:2. Além disso, optou-se por estudar o pH de reação no intervalo de 3,0 a 5,0, uma vez que o pH do efluente bruto é ácido (aproximadamente 5,0) o que pode minimizar a necessidade de acidificação do mesmo para a reação, reduzindo custos.

IV.2.2 Planejamento experimental

Os resultados obtidos no planejamento experimental realizado para o Processo Fenton encontram-se representados na Tabela IV.4, que é um complemento da Tabela III.4, onde são incluídas as colunas "Real (%)", que representa a porcentagem de redução de DQO real obtida nos ensaios realizados em laboratório, e "Previsto (%)", que representa o percentual previsto de redução de DQO para cada ensaio, calculado através do modelo matemático obtido pelo *software Design Expert 6.0.4*.

Tabela IV.4 – Resultados do planejamento experimental para o Processo Fenton

nº	pH	(A)	H_2O_2 (mg/L)	(B)	Fe^{2+} (mg/L)	(C)	Real (%)	Previsto (%)	
1	3,0	-1	8500,0	-1	4250,0	-1	34,2%	35,1%	Pontos fatoriais
2	5,0	+1	8500,0	-1	4250,0	-1	30,7%	30,7%	
3	3,0	-1	17000,0	+1	4250,0	-1	36,8%	37,3%	
4	5,0	+1	17000,0	+1	4250,0	-1	45,1%	43,5%	
5	3,0	-1	8500,0	-1	8500,0	+1	48,3%	46,3%	
6	5,0	+1	8500,0	-1	8500,0	+1	40,2%	42,0%	
7	3,0	-1	17000,0	+1	8500,0	+1	52,9%	48,5%	
8	5,0	+1	17000,0	+1	8500,0	+1	54,2%	54,8%	
9	2,3	-α	12750,0	0	6375,0	0	36,9%	39,4%	Pontos axiais
10	5,7	+α	12750,0	0	6375,0	0	41,9%	40,9%	
11	4,0	0	5602,4	-α	6375,0	0	41,3%	40,0%	
12	4,0	0	19897,6	+α	6375,0	0	50,6%	52,6%	
13	4,0	0	12750,0	0	2801,2	-α	32,0%	31,6%	
14	4,0	0	12750,0	0	9948,8	+α	48,6%	50,5%	
15	4,0	0	12750,0	0	6375,0	0	48,5%	46,3%	Pontos centrais
16	4,0	0	12750,0	0	6375,0	0	48,0%	46,3%	
17	4,0	0	12750,0	0	6375,0	0	43,7%	46,3%	
18	4,0	0	12750,0	0	6375,0	0	44,7%	46,3%	

O modelo matemático obtido está descrito na Equação 35.

$$Redução(\%) = 46{,}34 + 0{,}47 * A + 3{,}75 * B + 5{,}62 * C - 2{,}19 * A^2 - 1{,}87 * C^2 + 2{,}65 * A * B \quad (35)$$

A Equação 35 descreve um modelo com variáveis A (pH), B (H_2O_2) e C (Fe^{2+}), sendo este aplicado aos valores codificados dos parâmetros e não aos seus valores reais, ou seja, para efetuar o cálculo, deve converter os valores desejados em seus correspondentes no intervalo (-1,68;+1,68).

O modelo matemático é quadrático para os parâmetros pH e concentração de Fe^{2+} e linear para o parâmetro concentração de H_2O_2. O fator R^2 atribuído a ele em comparação aos valores reais de redução da DQO é igual a 0,9542, o que indica que este é um modelo confiável para predizer os valores de redução de DQO para experimentos, desde que os parâmetros estejam dentro das faixas estudadas.

A partir da Equação 35, é possível determinar os valores contidos no intervalo (-1,68;+1,68) para cada parâmetro que otimizam o valor de redução da DQO. Tais valores são:

- A = +0,70 (pH = 4,7)
- B = +1,68 ([H_2O_2] = 19897,6 mg/L)
- C = +1,50 ([Fe^{2+}]) = 9562,5 mg/L)

Esses valores codificados, ao serem aplicados no modelo matemático, predizem que ao realizarmos uma reação de Fenton com esses parâmetros quantificados, no final do tempo de reação de 1 hora é possível obter um efluente com 59,2 % de redução da DQO.

Portanto, a partir do planejamento experimental, pode-se verificar que a maior eficiência da reação de Fenton na redução de DQO do efluente bruto

ocorre, para intervalo estudado, em uma razão H_2O_2:DQO em torno de 1:0,80 e em razão Fe^{2+}:H_2O_2 em torno de 1:2. Essa alta dosagem de reagentes corrobora o que foi anteriormente visto nos ensaios preliminares. Como é elevada a dosagem de ferro adicionado na reação, é possível, prever a existência de um efeito de coagulação que atua em conjunto com a oxidação na remoção da matéria orgânica do efluente.

Efeito de oxidação em conjunto com coagulação similar foi observado no trabalho de Silva (2009) que utilizou o processo Fenton para tratar lixiviados de aterro sanitário. A autora observou que os melhores resultados ocorriam em uma relação H_2O_2:Fe^{2+} = 1:1, onde havia redução de 55% da DQO original e, ao repetir esses ensaios na ausência de H_2O_2, a redução foi de 45%, mostrando o efeito acentuado da coagulação.

Os resultados do planejamento permitem verificar que a eficiência da reação é favorecida em pH = 4,7, o que ajuda a tornar o processo mais vantajoso frente à suposta necessidade de utilizar pH = 3,0 pela menor necessidade de acidificação do meio reacional, já que o pH natural do efluente é em torno de 5,0.

É importante ressaltar que todos os ensaios do planejamento experimental obtiveram consumo de H_2O_2 adicionado superior a 99% e, ainda assim, em todos os casos, o valor de H_2O_2 residual, por mais irrisório que fosse, foi considerado para ser descontado do valor de DQO através da correlação expressa no Apêndice A.

Os parâmetros quantificados pelo planejamento experimental foram utilizados para a realização dos experimentos cinéticos do Processo Fenton.

IV.2.3 Redução da DQO com o tempo de reação

A Figura IV.2 representa redução da DQO no efluente bruto em função do tempo de reação de Fenton.

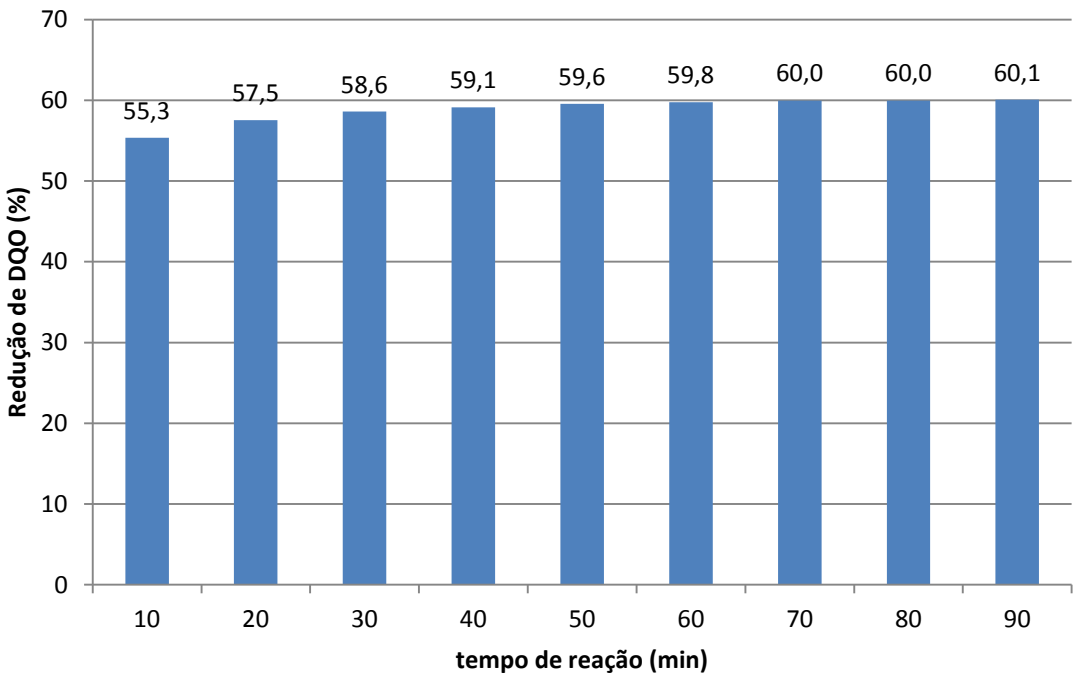


Figura IV.2 – Redução da DQO do efluente bruto no ensaio de processo Fenton em parâmetros otimizados pelo planejamento experimental (pH = 4,7; H_2O_2 = 19897,6 mg/L e Fe^{2+} = 9562,5 mg/L) com volume reacional de 1 litro em função do tempo de reação.

Conforme descrito por Martinez et al. (2003), a reação de Fenton é uma forma rápida de oxidação de matéria orgânica. No experimento dos autores, 90% da DQO foi reduzida nos primeiros 10 minutos de reação. Não foi diferente nos experimentos com o efluente bruto estudado neste trabalho. Se for considerado que o máximo de redução obtida foi em torno de 60,0% (após 70 minutos), a redução de 55,3% obtida após 10 minutos de reação corresponde a 92,0% da redução máxima.

Neste estudo, considerou-se que o tempo de 30 minutos correspondia ao tempo ideal de reação uma vez que o ganho da redução da DQO a partir desse instante até o final do experimento (em 90 minutos) foi de apenas 1,5% e, portanto, não é interessante dar continuidade à reação, uma vez que o ganho obtido não compensa o tempo empregado.

É importante salientar que após 10 minutos de reação, o consumo de H_2O_2 adicionado ao processo foi de 99,9% e, após 20 minutos, atingiu-se os

100,0% de consumo. Os valores de H_2O_2 residual, quando necessário, foram considerados no desconto da DQO lida de acordo com a correlação disponível no Apêndice A.

Com determinação do tempo ideal de reação de 30 minutos e de posse das condições ótimas determinadas pelo planejamento experimental, foi realizado o experimento de verificação do tempo de adição de H_2O_2. A lógica dos experimentos, portanto, foi a seguinte:

- Ensaio 1 (adição de H_2O_2 em 1 etapa): adição de 19897,6 mg de H_2O_2 no tempo de reação igual a 0 minutos;
- Ensaio 2 (adição de H_2O_2 em 2 etapas): adição de 9948,8 mg de H_2O_2 nos tempos de reação iguais a 0 e 15 minutos;
- Ensaio 3 (adição de H_2O_2 em 3 etapas): adição de 6632,5 mg de H_2O_2 nos tempos de reação iguais a 0, 10 e 20 minutos;
- Ensaio 4 (adição de H_2O_2 em 4 etapas): adição de 4974,4 mg de H_2O_2 nos tempos de reação iguais a 0, 7,5, 15 e 22,5 minutos.

Todos os experimentos foram interrompidos em 30 minutos pela elevação do pH para 8,0±0,2. Os resultados de redução de DQO e consumo total de H_2O_2 ao final do processo obtidos nesses experimentos encontram-se demonstrados nas Figuras IV.3 e IV.4.

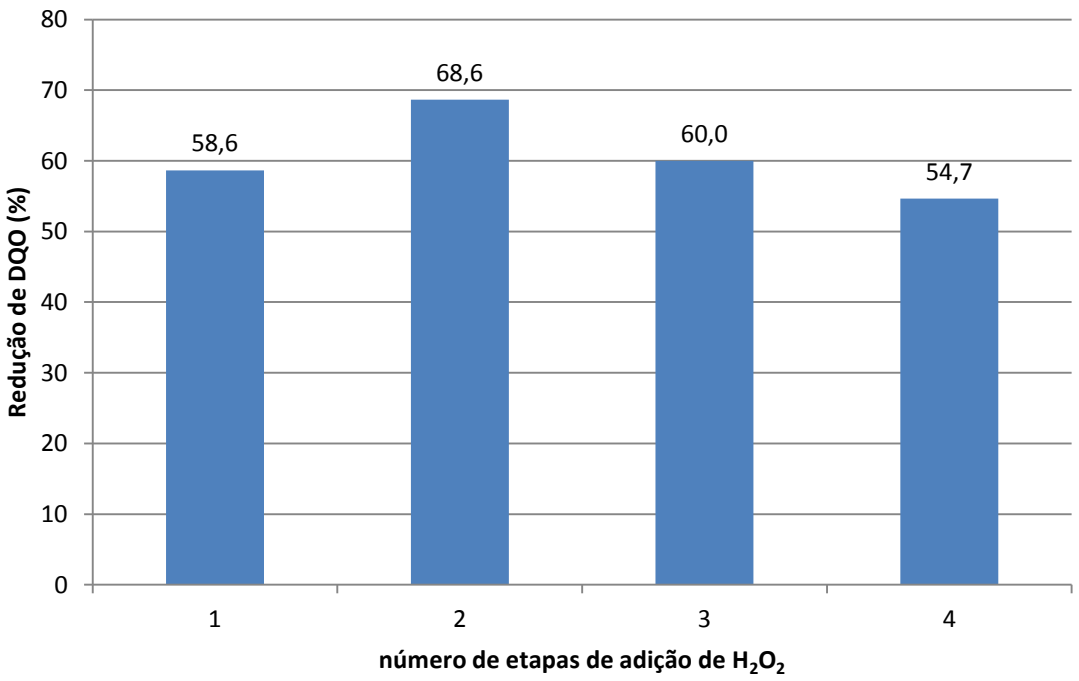


Figura IV.3 – Redução de DQO do efluente bruto pela reação de Fenton em ensaio com parâmetros otimizados pelo planejamento experimental (pH = 4,7; H_2O_2 = 19897,6 mg/L e Fe^{2+} = 9562,5 mg/L) com V = 1L em função do número de etapas de adição de H_2O_2.

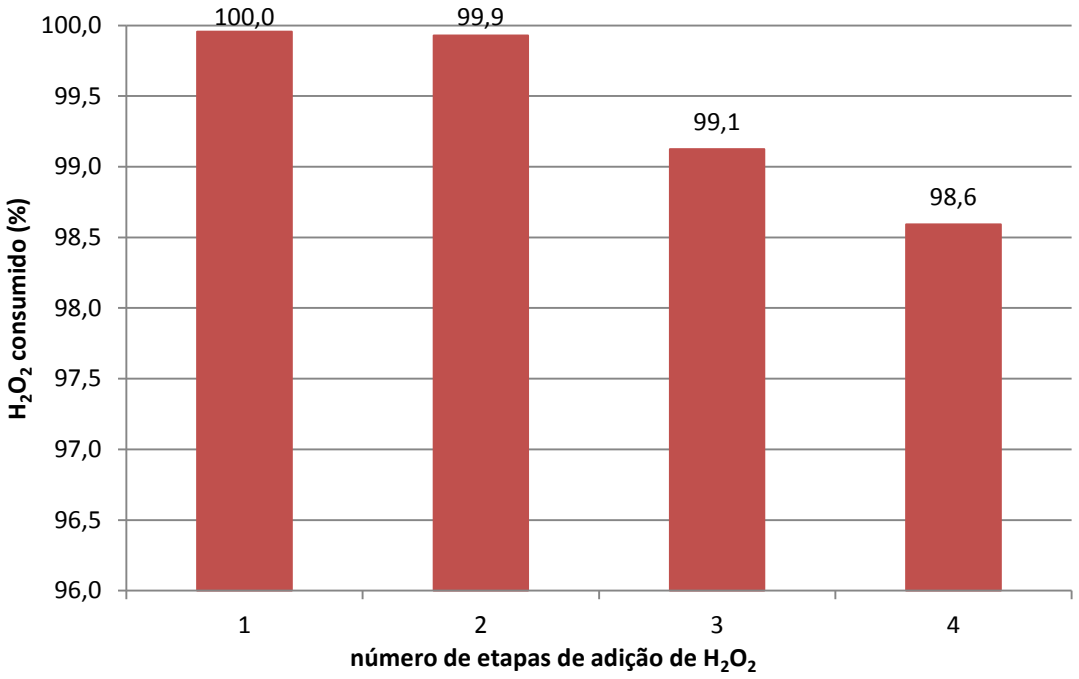


Figura IV.4 – Consumo de H_2O_2 pela reação de Fenton em ensaio com parâmetros otimizados pelo planejamento experimental (pH = 4,7; H_2O_2 = 19897,6 mg/L e Fe^{2+} = 9562,5 mg/L) com V = 1L em função do número de etapas de adição de H_2O_2.

A partir desses experimentos, é possível observar que se a adição da carga total de H_2O_2 ao meio reacional for dividida em dois momentos distintos, pode-se obter um aumento de 10 pontos percentuais na redução da matéria orgânica do efluente bruto. Essa informação corrobora a tese de Moravia (2010), que afirma que, para efluentes que contenham contaminantes muito complexos ou que se apresentem muito concentrados (o que aparenta ser o caso dos efluentes brutos dos processos produtivos de biodiesel, em geral), a adição gradativa dos reagentes pode ser mais efetiva e mais segura do que adicioná-los todos na carga inicial.

Este ganho de redução da DQO acontece, provavelmente, pois, quando a adição de H_2O_2 ocorre toda no início da reação, a elevada concentração imediata de H_2O_2 no meio reacional favorece a reação de sequestro dos radicais hidroxila formados pelo H_2O_2 em excesso, conforme descrito pela Equação 4, citada novamente a seguir.

$$H_2O_2 + \bullet\mathrm{OH} \rightarrow H_2O + \bullet O_2\mathrm{H} \qquad (4)$$

Quando a adição acontece em dois momentos distintos, a menor concentração de H_2O_2 no meio permite um melhor aproveitamento aos radicais formados pela reação de Fenton (Equação 1, descrita novamente a seguir) com os íons de ferro disponíveis no meio reacional.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet\mathrm{OH}\ \text{(em meio ácido)} \qquad (1)$$

Já a perda de eficiência de remoção da matéria orgânica nos experimentos com 3 e 4 etapas de adição de H_2O_2 pode ser explicada pelas baixas concentrações momentâneas de H_2O_2 frente às altas concentrações de íons de ferro disponíveis no meio reacional. Esse desequilíbrio entre as concentrações dos reagentes pode favorecer a reação de sequestro dos radicais hidroxila formados pelos íons ferrosos em excesso, reação descrita pela Equação 3, citada novamente a seguir.

$$Fe^{2+} + \bullet \mathrm{OH} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (3)$$

Portanto, a remoção da matéria orgânica do efluente bruto é favorecida quando a adição de H_2O_2 ao meio reacional é dividida em dois momentos diferentes devido à provável maior disponibilização de radicais hidroxila para a oxidação desta matéria. Com isso, é possível enumerar as condições ótimas avaliadas neste estudo para a redução da DQO do efluente bruto, conforme descrito a seguir:

- pH: mantido em 4,7 durante toda a reação;
- Fe^{2+}: adicionado sob a forma de $FeSO_4 \bullet 7H_2O$ sólido, dissolvido no efluente antes do início da reação, de forma a manter a concentração inicial de Fe^{2+} do meio reacional igual a 9562,5 mg/L;
- H_2O_2: adicionado sob a forma de solução com concentração padronizada em volumes referentes 9948,8 mg de H_2O_2 por litro de efluente no início e após 15 minutos de reação;
- Tempo: reação interrompida após 30 minutos pela elevação do pH para 8,0±0,2.

Foram realizados novos experimentos, utilizando as condições otimizadas, para que o efluente tratado pelo Processo Fenton fosse avaliado em relação ao MFI, que será descrito no item IV.4.

Ao comparar os resultados obtidos neste estudo com o processo Fenton com o estudo desenvolvido por Hincapié-Mejía et al. (2011), que utilizaram foto-Fenton para tratar efluente de biodiesel produzido com óleo de palma, é possível notar uma grande diferença de redução de DQO, 68,6% para o presente trabalho e 7,04% para o trabalho da literatura. Entretanto, pode-se destacar outras diferenças entre os dois estudos, como as apresentadas na Tabela IV.5.

Tabela IV.5 – Comparação entre os resultados do Processo Fenton deste trabalho e o processo foto-Fenton do trabalho de Hincapié-Mejía et al. (2011).

	Hincapié-Mejía et al. (2011)	Presente trabalho
DQO inicial (mgO_2/L)	17.000	7650
DQO final (mgO_2/L)	15803	2402
ΔDQO (mgO_2/L)	1197	5248
pH de operação	2,0 – 2,3	4,7
[H_2O_2] (mmol/L)	35	585,2
[Fe^{2+}] (mmol/L)	0,3	170,8
Tempo (min)	120	30
UV	sim	não

Como já mencionado, a eficiência de remoção de matéria orgânica alcançada neste estudo é bastante superior à do processo realizado pelos autores, mesmo que o efluente deste trabalho apresente uma menor concentração inicial de matéria orgânica. Contudo, a quantidade de reagentes utilizados no processo deste trabalho também é bastante superior.

É sempre importante salientar as grandes diferenças de composição entre os efluentes dos processos produtivos de biodiesel que, conforme já mencionado, podem variar com o tipo de óleo utilizado na produção, tipo de catalisador, número de ciclos de lavagem, etc. Tais diferenças tornam as comparações entre estudos que versam sobre os tratamentos desses efluentes virtualmente impossíveis. Ressalta-se, mais uma vez, a importância de se analisar os resultados caso a caso além da necessidade de um número maior de publicações (especialmente sobre o uso de POA aplicados nesse tipo de tratamento).

IV.2.4 Avaliação do lodo gerado pelo processo Fenton

A partir do ensaio de sólidos voláteis, a Equação 34 determina que o teor de matéria orgânica presente na massa seca do lodo é igual a 82,81%. Portanto, é possível verificar que o lodo gerado pelo processo Fenton aplicado

no tratamento do efluente bruto é rico em matéria orgânica. Dessa forma, para evitar que um grande volume de resíduos sólidos gerados nesse processo seja enviado a aterros sanitários, se for o caso, é pertinente que se estude maneiras de aproveitá-lo energeticamente, uma vez que se presume que sólidos ricos em matéria orgânica apresentem elevado poder calorífico.

IV.3 Processo Peroxone

IV.3.1 Experimentos preliminares

As Figuras IV.5 a IV.9 apresentam os resultados dos ensaios preliminares realizados para os Processos de Ozonização e Peroxone.

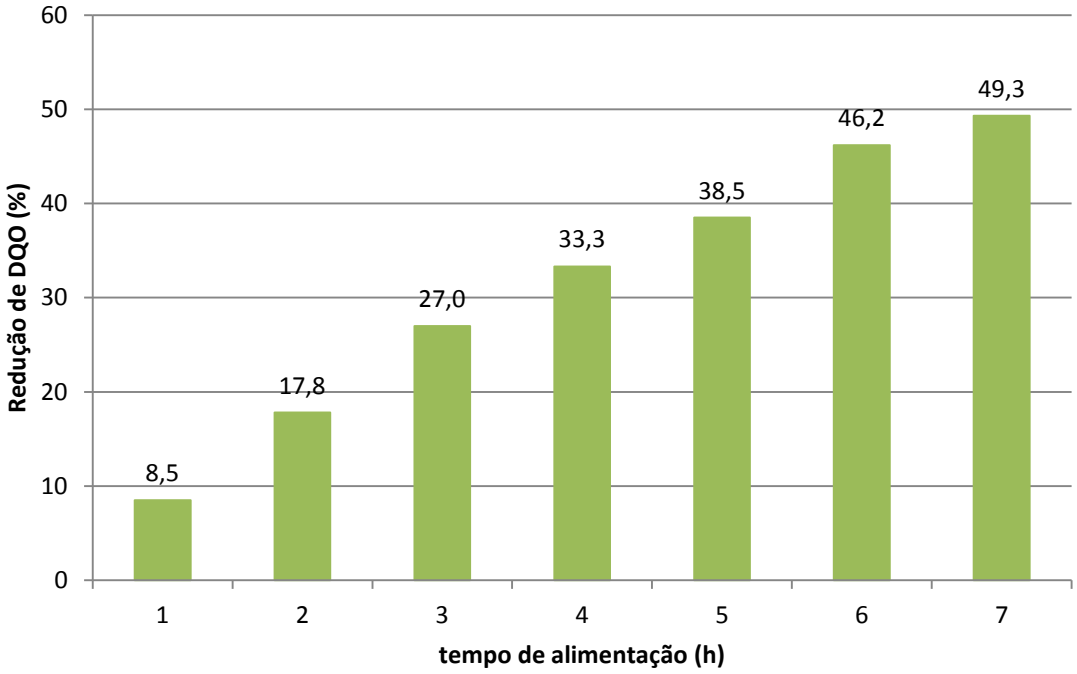


Figura IV.5 – Resultados de redução da DQO em 700 mL do efluente bruto pelo processo de ozonização em pH inicial = 11,0 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa.

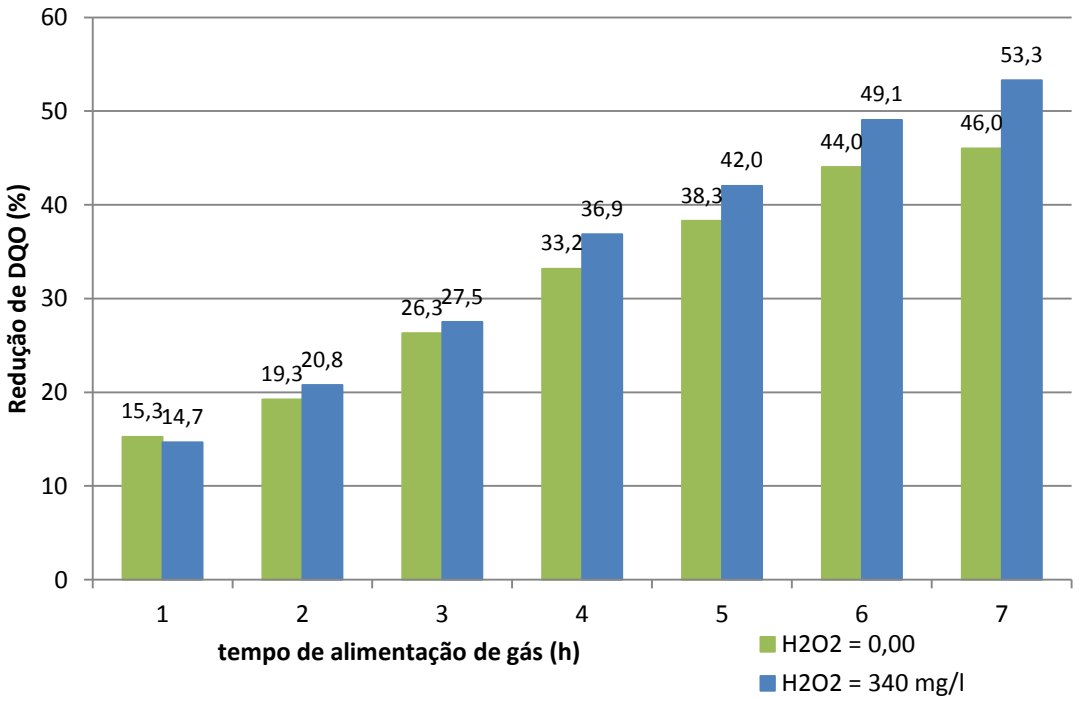


Figura IV.6 – Resultados de redução da DQO em 700 mL do efluente bruto pelos processos de ozonização e Peroxone (H_2O_2 inicial = 340 mg/L) em pH inicial = 7,0 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa.

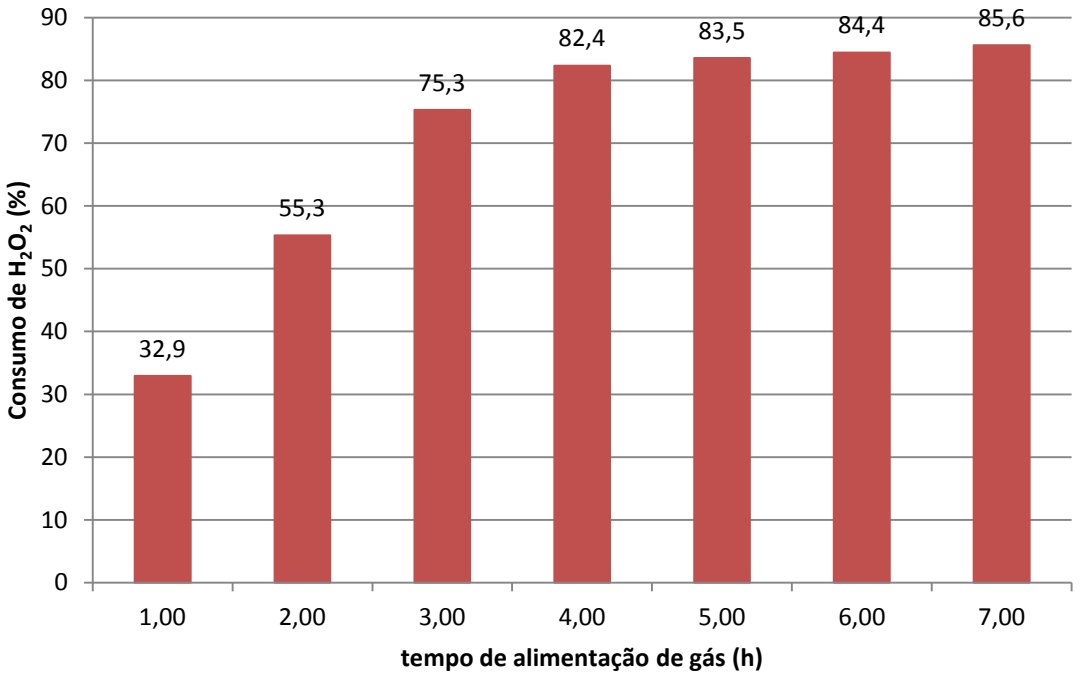


Figura IV.7 – Consumo de H_2O_2 pelo processo Peroxone (H_2O_2 inicial = 340 mg/L) em pH inicial = 7,0 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa.

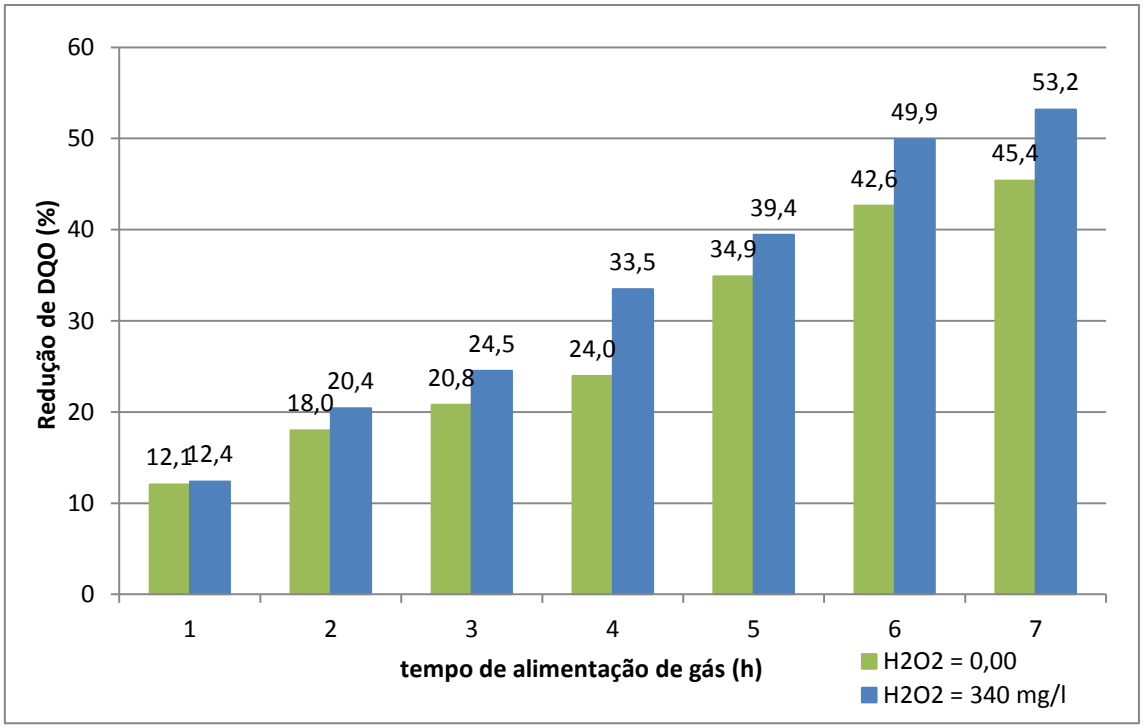


Figura IV.8 – Resultados de redução da DQO em 700 mL do efluente bruto pelos processos de ozonização e Peroxone (H_2O_2 inicial = 340 mg/L) em pH inicial = 4,5 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa.

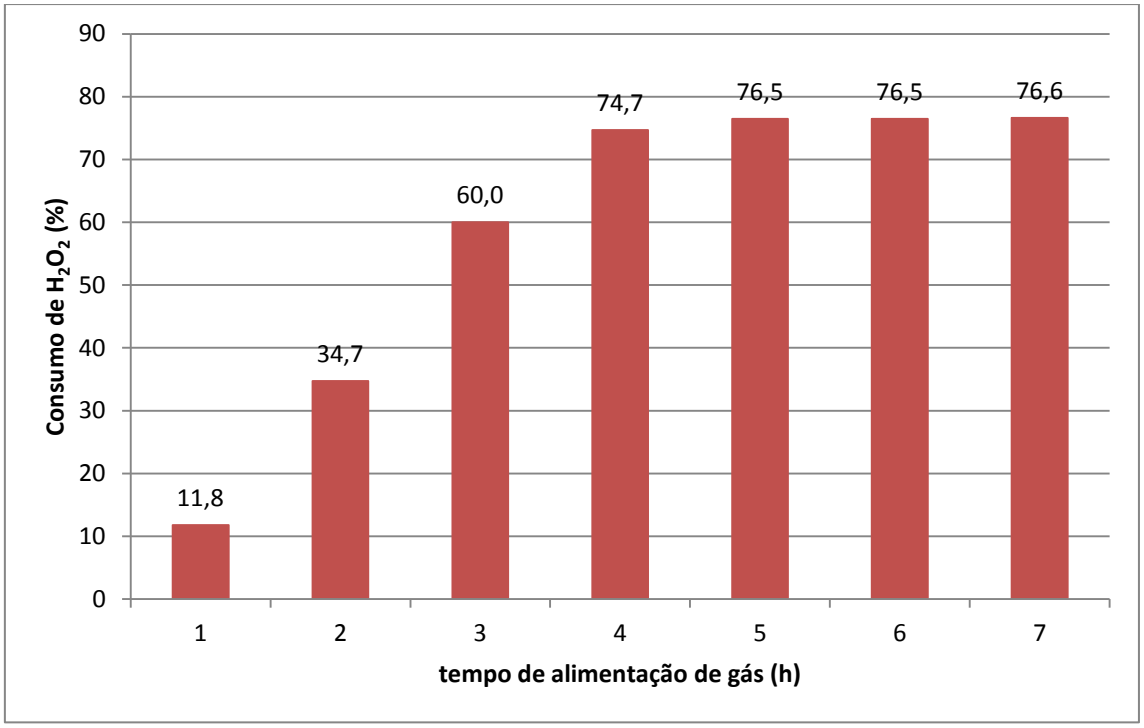


Figura IV.9 – Consumo de H_2O_2 pelo processo Peroxone (H_2O_2 inicial = 340 mg/L) em pH inicial = 4,5 e alimentação contínua de gás com concentração de O_3 entre 12 e 16 g/m³ em função do tempo de alimentação da corrente gasosa.

De acordo com os resultados apresentados nas figuras IV.6 e IV.8, os processos Peroxone (em azul) são mais eficientes que a ozonização (em verde) para os valores pH 7,0 ou 4,5. Ou seja, isso pode significar que o mecanismo de reação direta do O_3, descrito por Gottschalk et al. (2010) em seu trabalho, quando age sobre a matéria orgânica do efluente bruto, apresenta eficiência reduzida frente ao mecanismo de reação indireta catalisada por H_2O_2, descrito por Wu e Englehardt (2015). Ou seja, a presença de H_2O_2 parece ser eficiente para a redução da DQO, provavelmente pela maior geração de radicais hidroxilas, como descrito no item II.2.2.

Entretanto, a ozonização (ausência de H_2O_2) em pH = 11,0 apresentou eficiência de redução de DQO maior do que as reações realizadas nos demais valores de pH, ou seja, o mecanismo de reação indireta catalisado pelo pH alcalino, descrito por Ribeiro (2012), também parece ser mais eficiente do que a ozonização direta. De forma geral, pode-se concluir que a oxidação por geração de radicais hidroxila é mais indicada para a degradação da matéria orgânica do efluente bruto do que a oxidação por ação direta do ozônio.

O analisador de concentração de O_3 foi utilizado prioritariamente na corrente de alimentação a fim de se verificar o quanto de O_3 o gerador, trabalhando em sua potência máxima, era capaz de fornecer (os valores variavam constantemente entre 12 e 16 g/cm^3, provavelmente devido a oscilações na rede elétrica). Porém, a intervalos esporádicos, as válvulas eram operadas de modo a alimentar o analisador com a corrente de saída, a fim de se verificar o consumo de O_3 no reator. Apesar de não haver um levantamento preciso de dados, verificou-se que o consumo de O_3 no reator girava em torno de 25% do O_3 alimentado ao longo de todo o tempo de processo. Esse valor baixo de aproveitamento do reagente fornecido ao meio reacional pode ser explicado pela coalescência ineficiente da corrente gasosa no efluente líquido, ou seja, o tamanho das bolhas de gás formadas e o tempo de residência delas no líquido não estão adequados ao melhor aproveitamento do O_3. Estudos futuros de otimização da coalescência do gás se fazem necessários.

Além disso, ao se observar as Figuras IV.7 e IV.9, que representam o consumo percentual de H_2O_2 nos processos Peroxone, pode-se perceber que, em ambos os casos, há uma desaceleração do consumo de H_2O_2 a partir das 4 horas de processo. Na conversão com a concentração inicial de peróxido (340,0 mg/L), percebe-se que a concentração de H_2O_2 residual final fica em torno de 60 – 80 mg/L nos dois casos, o que pode indicar que existe uma faixa de concentração mínima para que o peróxido aja como iniciador da geração de radicais no processo Peroxone e que, abaixo desses valores, o peróxido se torna inerte. Vale ressaltar, mais uma vez, que os valores de H_2O_2 residual foram levados em conta e descontados da leitura de DQO de acordo com a correlação apresentada no Apêndice A. Em todo o caso, essa observação fomentou a decisão de se realizar os ensaios do planejamento experimental do processo Peroxone no tempo de 4 horas, já que esse tempo demonstra ser o limite para a ação do peróxido como iniciador da geração de radicais hidroxila.

Um último aspecto observado é que, possivelmente, a ação conjugada de H_2O_2 e pH alcalino pode ajudar a melhorar esse processo de remoção de matéria orgânica. Sabe-se que o processo Peroxone não apresenta bom desempenho em valores de pH superiores a 10,5 (EPA, 1999) devido ao favorecimento da degradação do H_2O_2 em água e O_2, entretanto, é possível que em níveis de pH alcalino inferiores a esse valor, as reações dos conjuntos de Equações 14-15 e 26-28, citados novamente a seguir, atuem paralelamente como iniciadores da geração de •OH, maximizando o aproveitamento do O_3 disponível no meio reacional pela alimentação contínua.

$$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^- \bullet + HO_2 \bullet \quad (14)$$

$$HO_2 \bullet \leftrightarrow O_2^- \bullet + H^+ \quad (15)$$

$$H_2O_2 \overset{K_a}{\leftrightarrow} HO_2^- + H^+ \quad (26)$$

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + HO_2 \bullet + O_2 \quad (27)$$

$$O_3 + HO_2^- \rightarrow \bullet OH + O_2^- \bullet + O_2 \quad (28)$$

A partir dos resultados preliminares, decidiu-se por, no planejamento experimental, estudar os parâmetros pH inicial (entre 5,0 e 9,0), concentração de O_3 na alimentação (entre 4,0 e 10,0 g/m³) e concentração inicial de H_2O_2 no efluente (entre 340 e 1020 mg/L), por razões discutidas no item III.4.2.

IV.3.2 Planejamento experimental

Os resultados obtidos no planejamento experimental realizado para o Processo Peroxone encontram-se apresentados na Tabela IV.6, que é um complemento da Tabela III.5, onde são incluídas as colunas "H_2O_2 (%)", que representa o consumo percentual de H_2O_2 ao longo do processo (todos os valores de H_2O_2 residual foram utilizados para desconto nas DQO lidas de acordo com correlação no Apêndice A), "Real (%)", que representa porcentual de redução de DQO obtida nos ensaios realizados em laboratório, e "Previsto (%)", que representa o percentual de redução de DQO previsto através do modelo matemático obtido pelo *software Design Expert 6.0.4*.

Tabela IV.6 – Resultados do planejamento experimental para o Processo Peroxone

nº	pH	(A)	O_3 (g/m³)	(B)	H_2O_2 (mg/L)	(C)	Real (%)	Previsto (%)	H_2O_2 (%)	
1	5,0	-1	4,0	-1	340,0	-1	24,0%	24,0%	41,2%	Pontos fatoriais
2	9,0	+1	4,0	-1	340,0	-1	30,0%	30,9%	91,8%	
3	5,0	-1	10,0	+1	340,0	-1	26,8%	27,6%	40,6%	
4	9,0	+1	10,0	+1	340,0	-1	35,0%	34,5%	97,9%	
5	5,0	-1	4,0	-1	1020,0	+1	26,7%	28,0%	22,5%	
6	9,0	+1	4,0	-1	1020,0	+1	34,7%	34,9%	73,3%	
7	5,0	-1	10,0	+1	1020,0	+1	32,5%	31,6%	34,3%	
8	9,0	+1	10,0	+1	1020,0	+1	39,0%	38,5%	71,6%	
9	3,6	-α	7,0	0	680,0	0	22,0%	21,4%	25,0%	Pontos axiais
10	10,4	+α	7,0	0	680,0	0	33,0%	33,1%	92,2%	
11	7,0	0	2,0	-α	680,0	0	30,5%	29,2%	59,6%	
12	7,0	0	12,0	+α	680,0	0	34,4%	35,2%	64,7%	
13	7,0	0	7,0	0	108,8	-α	31,7%	31,1%	93,5%	
14	7,0	0	7,0	0	1251,2	+α	37,8%	37,8%	46,5%	
15	7,0	0	7,0	0	680,0	0	33,0%	32,2%	62,3%	Pontos centrais
16	7,0	0	7,0	0	680,0	0	33,7%	32,2%	60,4%	
17	7,0	0	7,0	0	680,0	0	31,3%	32,2%	60,3%	
18	7,0	0	7,0	0	680,0	0	30,7%	32,2%	63,6%	

O modelo matemático obtido está descrito na Equação 36.

$$Red.(\%) = 32{,}20 + 3{,}46 * A + 1{,}79 * B + 2{,}00 * C - 1{,}75 * A^2 - 0{,}81 * C^2 \quad (36)$$

A Equação 36 descreve um modelo com variáveis A (pH), B (O_3) e C (H_2O_2), sendo este válido para os valores codificados dos parâmetros e não para os seus valores reais, ou seja, para que se efetue o cálculo, deve-se converter os valores numéricos desejados aos seus correspondentes no intervalo (-1,68;+1,68).

O modelo matemático é quadrático para os parâmetros pH e concentração de H_2O_2 e linear para o parâmetro concentração de O_3. O fator R^2 atribuído a ele em comparação aos valores reais de redução da DQO é igual a 0,9637, o que indica que este é um modelo confiável para predizer os valores de redução de DQO para experimentos, desde que os parâmetros estejam dentro das faixas estudadas.

A partir da Equação 36, é possível determinar os níveis contidos no intervalo (-1,68;+1,68) para cada parâmetro que otimizam o valor de redução da DQO. Tais valores são:

- A = +1,15 (pH = 9,3)
- B = +1,68 ([O_3] = 12,0 g/cm³)
- C = +1,68 ([H_2O_2]) = 1251,2 mg/L)

Esses valores codificados, ao serem aplicados no modelo matemático, predizem que ao realizarmos um processo Peroxone com esses parâmetros quantificados, no final do tempo de reação de 4 horas é possível obter um efluente com 42,5% de redução da DQO.

Portanto, a partir do planejamento experimental, pode-se concluir que a maior eficiência do processo Peroxone na redução de DQO do efluente bruto se dá, dentro do intervalo estudado, em uma razão H_2O_2:DQO em torno de 1:13. As concentrações de peróxido de hidrogênio e de ozônio consideradas ótimas foram as máximas estudadas no planejamento experimental.

Já o pH inicial ótimo para a remoção de matéria orgânica via processo Peroxone foi de 9,3, justamente um pH alcalino inferior ao limite de 10,5. Esses resultados corroboram a hipótese de que ambas as iniciações, via OH^- e via H_2O_2, acontecem em paralelo, melhorando o aproveitamento de O_3 disponível no meio reacional e, por consequência, a eficiência de redução da DQO do efluente bruto. O O_3, aliás, foi alimentado em excesso, pois, tal qual nos experimentos preliminares, o consumo de O_3 no reator girava em torno de 25% e a coalescência do gás no líquido não foi otimizada devido à limitação do reator disponível para os ensaios.

Os parâmetros quantificados pelo planejamento experimental acima foram utilizados para a realização do experimento cinético do Processo Peroxone.

IV.3.3 Redução da DQO com o tempo de reação

As Figuras IV.10 e IV.11 representam a evolução da redução da DQO no efluente bruto e o consumo percentual de H_2O_2, respectivamente, ambos em função do tempo de reação do processo Peroxone. Vale ressaltar, mais uma vez, que este não é um ensaio cinético propriamente dito, pois não é possível fazer uma avaliação da influência isolada do tempo de reação, devido à alimentação contínua de O_3 pela corrente gasosa.

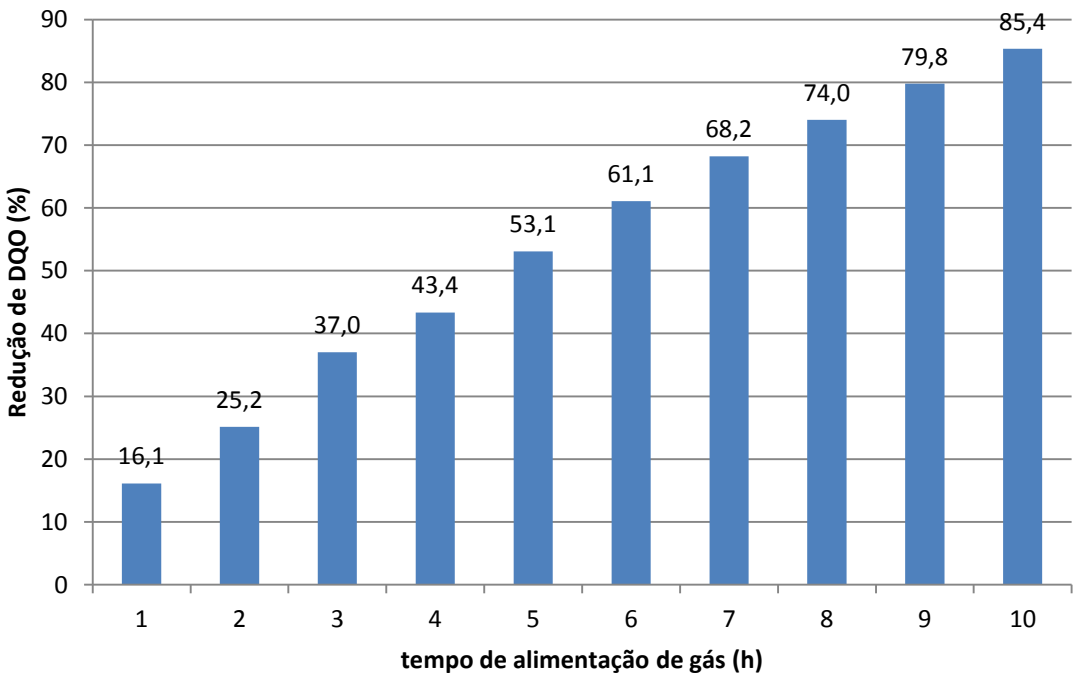


Figura IV.10 – Resultados de redução da DQO em 700 mL do efluente bruto pelo processo Peroxone nas condições otimizadas pelo planejamento experimental (pH inicial = 9,3; O_3 = 12,0 g/cm³ e H_2O_2 = 1251,2 mg/L) em função do tempo de alimentação da corrente gasosa.

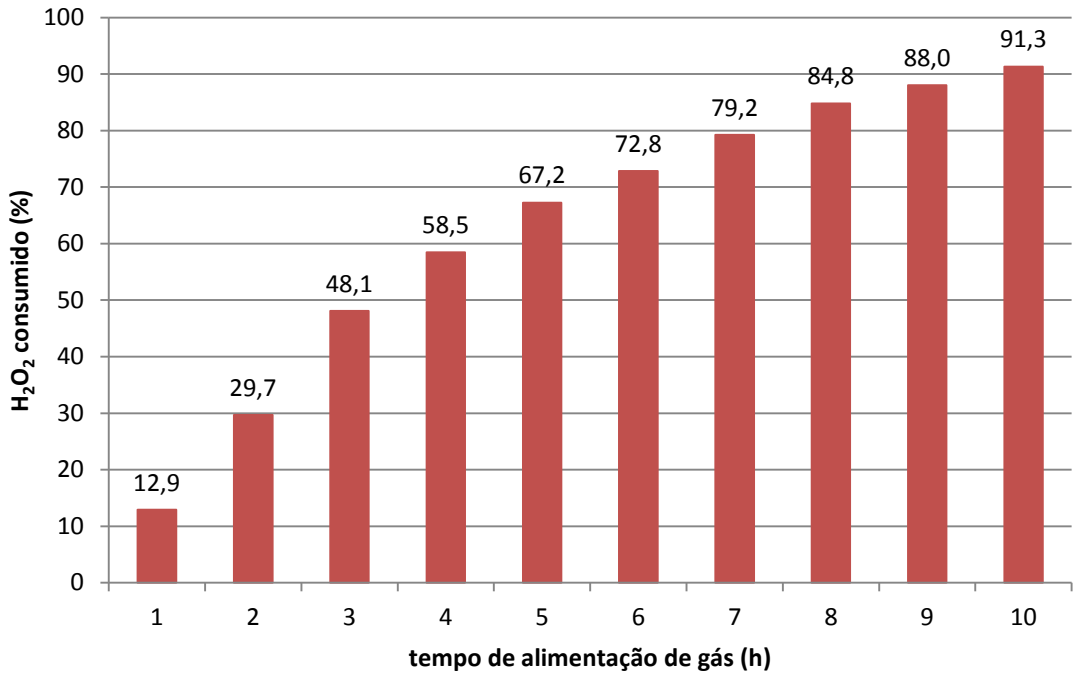


Figura IV.11 – Consumo de H_2O_2 pelo processo Peroxone nas condições otimizadas pelo planejamento experimental (pH inicial = 9,3; O_3 = 12,0 g/cm³ e H_2O_2 = 1251,2 mg/L) em função do tempo de alimentação da corrente gasosa.

Os gráficos mostram que o comportamento de redução de DQO do efluente bruto via processo Peroxone é bastante distinta daquele via processo Fenton. Além de ter sido um processo oxidativo consideravelmente mais lento que o processo Fenton, o processo Peroxone parece degradar a matéria orgânica de forma mais linear em relação ao tempo de reação, enquanto que o processo Fenton atinge rapidamente um máximo de degradação e praticamente não reduz mais a DQO a partir de então. Essa diferença pode ser explicada, em grande parte, pela distinção na forma de alimentação do agente oxidante, uma vez que o O_3 é alimentado continuamente no processo Peroxone.

Diferentemente dos experimentos preliminares, o percentual de consumo de H_2O_2 pelo processo Peroxone não desacelerou de forma acentuada logo após 4 horas de experimento. O consumo continuou aumentando de forma gradativa até o final do experimento. Porém é importante ressaltar que o experimento cinético foi iniciado com uma maior concentração de H_2O_2 do que os experimentos preliminares (1251,2 mg/L frente a 340 mg/L), portanto, havia mais peróxido de hidrogênio para ser consumido, e, ao se avaliar a concentração de H_2O_2 residual após 10 horas de ensaio, tem-se um valor de aproximadamente 110 mg/L, bastante próximo à faixa de 60 – 80 mg/L em que os experimentos preliminares estagnaram o consumo de H_2O_2. Essa constatação corrobora a hipótese de que existe uma concentração mínima, em torno de 60 – 80 mg/L, para que o peróxido atue como iniciador da geração de radicais hidroxila no processo Peroxone. Sendo isto verdade, este último ensaio foi interrompido antes do momento em que essa concentração mínima seria atingida, o que justifica a ausência de desaceleração acentuada no consumo de H_2O_2 como ocorreu nos experimentos preliminares.

A degradação da matéria orgânica não atingiu um máximo após 10 horas de processo e, possivelmente, atingiria percentuais maiores caso fosse dado prosseguimento ao teste. Porém, manter o processo Peroxone por mais de 10 horas com uma corrente de O_2 cuja vazão é de 5 L/min para tratar 700 mL de efluente seria, certamente, economicamente inviável. Portanto, para a avaliação do MFI do efluente pré-tratado pelo processo Peroxone, optou-se

pelo tempo de 7 horas por haver, nesse tempo de reação, uma eficiência de redução de DQO de 68,2%, bastante próxima à redução obtida pelas condições ótimas do processo Fenton (68,6%). Assim, os efluentes pré-tratados estariam em condições supostamente similares para a avaliação do MFI subsequente.

Com isso, é possível enumerar as condições ótimas avaliadas neste estudo para a redução da DQO do efluente bruto via processo Peroxone, conforme descrito a seguir:

- pH: ajustado para 9,3 antes da partida da unidade;
- O_3: concentração na corrente de alimentação mantida em 12 g/cm³ durante todo o processo via ajuste manual da potência de descarga elétrica do gerador de O_3;
- H_2O_2: adicionado sob a forma de solução com concentração padronizada de forma a tornar a concentração inicial de H_2O_2 no efluente igual a 1251,2 mg/L;
- Tempo: reação interrompida após 7 horas pela interrupção da alimentação do gás.

Foram realizados novos experimentos nessas condições otimizadas para que o efluente pré-tratado pelo Processo Peroxone fosse avaliado quanto ao seu MFI, que será descrito no item IV.4.

Ao comparar os resultados obtidos pelo processo Peroxone com o estudo desenvolvido por Patiño et al. (2012), que utilizaram ozonização para tratar efluente de biodiesel produzido com óleo de palma, é possível notar uma grande diferença de redução de DQO entre os dados apresentados (68,2% de redução) e o que foi estudado pelos autores (4,96% de redução). Entretanto é importante notar algumas diferenças entre os dois estudos, como as apresentadas na Tabela IV.7.

Tabela IV.7 – Comparação entre os resultados do Processo Peroxone deste trabalho e a ozonização do trabalho de Patiño et al. (2012).

	Patiño et al. (2012)	Presente trabalho
DQO inicial (mgO_2/L)	17750	7650
DQO final (mgO_2/L)	16870	2433
ΔDQO (mgO_2/L)	880	5217
pH de operação	12,0	9,3
O3 (g/h)	0,34	3,60
H_2O_2 (mmol/L)	0,0	36,8
Tempo (horas)	*	7,0

*** não informado.**

A tabela mostra que, similar ao que ocorreu para o processo Fenton, a eficiência de remoção de matéria orgânica do presente trabalho é bastante superior à do processo realizado pelos autores, mesmo que o efluente deste trabalho já seja, naturalmente, muito menos concentrado em matéria orgânica. Entretanto, a quantidade de reagentes utilizados no processo deste trabalho também é bastante superior.

Mais uma vez, é importante salientar as grandes diferenças de composição entre os efluentes dos processos produtivos de biodiesel que, conforme já mencionado, podem variar com o tipo de óleo utilizado na produção, tipo de catalisador, número de ciclos de lavagem, etc. Tais diferenças tornam as comparações entre estudos que versam sobre os tratamentos desses efluentes virtualmente impossíveis.

IV.4 Avaliação do MFI

A Figura IV.12 representa os resultados da avaliação do MFI do efluente bruto.

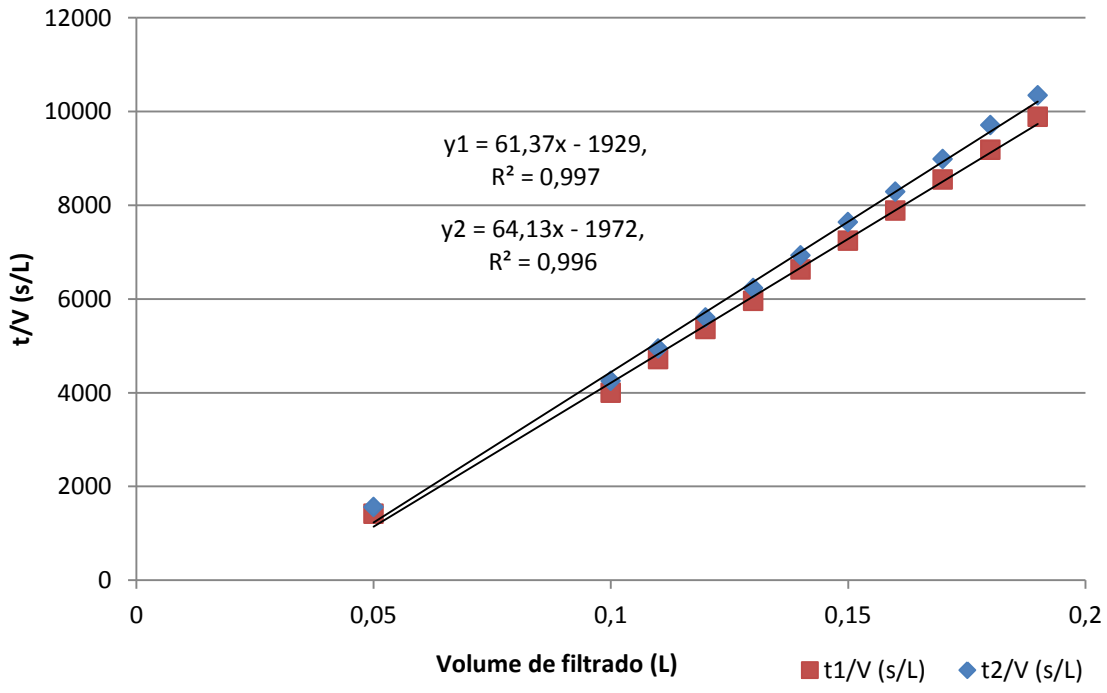


Figura IV.12 – MFI do efluente bruto

Conforme dito anteriormente, Duranceau et al. (2011) descrevem o MFI como sendo o coeficiente angular do gráfico do inverso da taxa de filtração (t/V) pelo volume de filtrado, portanto, a Figura IV.12 determina que os valores de MFI para o efluente bruto são 61,37 e 64,13 s/L², o que fornece um MFI médio de 62,75 s/L². Este valor é bastante elevado em comparação ao intervalo descrito pelos autores como sendo seguro para a utilização dos PSM mais seletivos (NF e OI) sem que a incrustação do efluente cause danos à membrana (entre 0 e 10 s/L² para a NF e entre 0 e 2 s/L² para a OI).

As Figuras IV.13 e IV.14 representam as avaliações de MFI para o efluente pré-tratado pelo processo Fenton e para o pré-tratado pelo processo Peroxone, respectivamente.

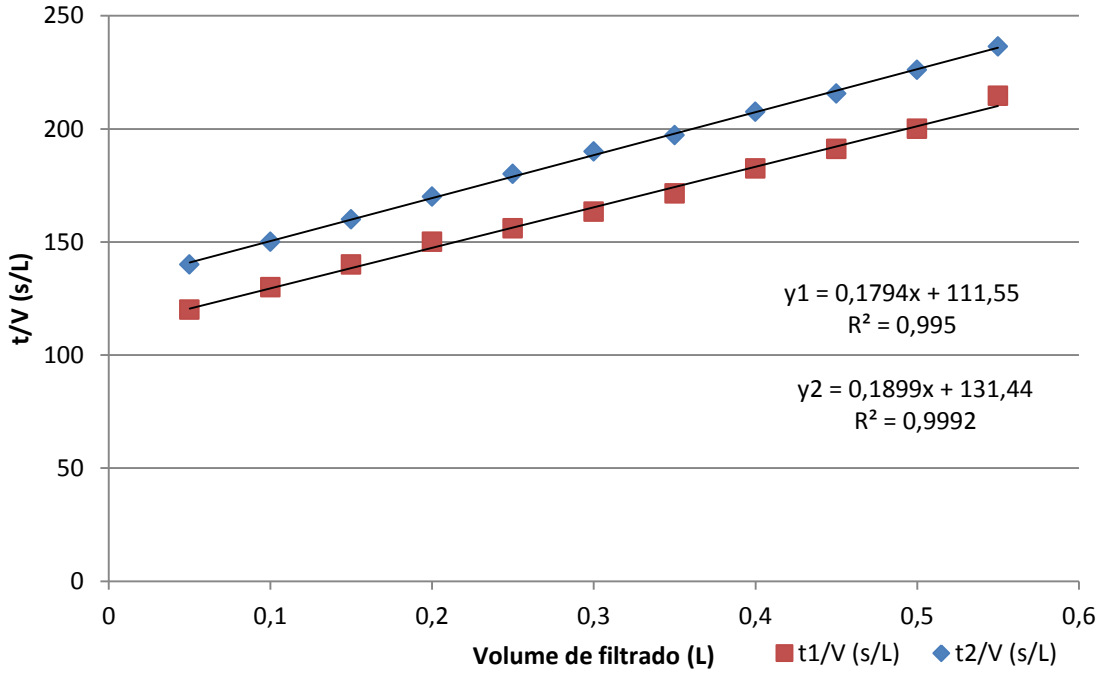


Figura IV.13 – MFI do efluente pré-tratado pelo processo Fenton otimizado (pH = 4,7; 19897,6 mg/L de H_2O_2, em duas etapas; 9562,5 mg/L de Fe^{2+}; t = 30 min).

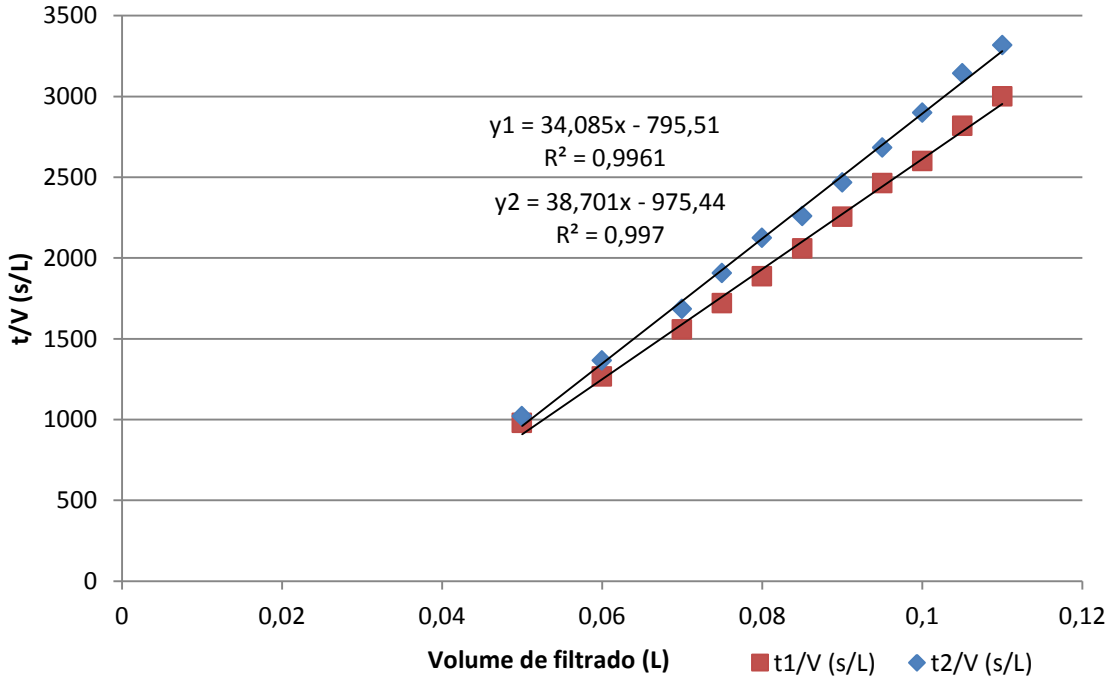


Figura IV.14 – MFI do efluente pré-tratado pelo processo Peroxone otimizado (pH inicial = 9,3; O3 = 12,0 g/m³; H2O2 = 1251,2 mg/L; t = 7,0 h).

Os valores de MFI obtidos para o efluente pré-tratado com o processo Fenton foram 0,1794 e 0,1899 s/L², o que fornece um valor médio de MFI de 0,1847 s/L². Já os valores obtidos para o efluente pré-tratado com o processo Peroxone foram 34,085 e 38,701 $s.l^{-2}$, o que fornece um valor médio de MFI de 36,393 s/L².

O processo Peroxone, apesar de reduzir o índice de incrustação do efluente pela metade, não o reduz o suficiente para que ele possa ser submetido a um dos PSM mais seletivos, de acordo com a classificação de Duranceau et al. (2011). Já o processo Fenton conseguiu reduzir significativamente o índice de incrustação do efluente, enquadrando-o, segundo a mesma classificação, como um efluente próprio a ser submetido a um processo de Osmose Inversa.

Portanto, é possível dizer que o processo Fenton, da forma como foi otimizado neste trabalho, representa uma boa forma de pré-tratamento à Osmose Inversa no tratamento do efluente do processo produtivo de biodiesel em questão, embora estudos aprofundados de sua aplicação, como a viabilidade econômica do processo e seu scale-up, ainda se façam necessários.

O efluente pré-tratado com o processo Fenton foi, então, caracterizado físico-quimicamente nos mesmos padrões que o efluente bruto para, então, ser submetido à Osmose Inversa. Nessa caracterização, os parâmetros ferro solúvel total e íons ferrosos são de suma importância, pois a presença de ferro no efluente pode degradar a membrana polimérica ou acentuar o efeito de incrustação da membrana. De acordo com a fabricante de membranas, *Dow Chemical Company*, são aceitáveis concentrações de ferro de 4 mg/L para valores de pH < 6,0 e 0,1 mg/L de ferro para valores de pH > 6,0 na água de alimentação dos processos de OI com a membrana de poliamida (DOW, 2015). Vale ressaltar que além da pequena concentração de ferro naturalmente presente no efluente bruto, uma enorme quantidade de ferro é adicionada como reagente para a reação de Fenton. Dessa maneira, é essencial que a elevação do pH no final do processo tenha sido eficiente quanto à precipitação desse metal para que a continuidade do tratamento não seja inviabilizada.

A Tabela IV.8 apresenta os resultados da caracterização físico-química do efluente pré-tratado pelo processo Fenton.

Tabela IV.8 – Caracterização do efluente pré-tratado pelo processo Fenton.

Parâmetros	Valor médio
pH	7,70
DQO (mgO_2/L)	2398
COT (mg/L)	603
O&G (mg/L)	6,28
Turbidez (NTU)	1,34
Condutividade (µS/cm)	18,9
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	404
ABS 254 nm	0,255
Ferro total (mg/L)	0,01
Fe^{2+} (mg/L)	0

A caracterização do efluente pré-tratado permite averiguar que o processo Fenton reduziu os parâmetros de quantificação de poluentes, especialmente a turbidez (o efluente pré-tratado apresenta aspecto de água limpa), em relação ao efluente bruto. As exceções são o pH e a alcalinidade que aumentaram, o que era esperado, uma vez que o pH é elevado ao final do processo Fenton para a precipitação do ferro. Além disso, o pH encontra-se dentro da faixa permitida para descarte nos corpos hídricos (5,0 a 9,0) de acordo com a resolução 430/2011 do CONAMA.

Já as concentrações de ferro se encontram em valores bem baixos, tendendo a zero. Isso mostra que praticamente todo o ferro é precipitado ao final do processo Fenton e, portanto, não há risco de degradação da membrana polimérica, como relatado pelo fabricante.

IV.5 Osmose Inversa

A caracterização (verificada em laboratório) da membrana polimérica de Osmose Inversa da DOW, utilizada neste estudo, encontra-se descrita na Tabela IV.9.

Tabela IV.9 –Caracterização da membrana polimérica de OI verificada em laboratório.

Parâmetros	Valores
L_P (L/m².h.bar)	0,766
Rejeição a NaCl (%)	98,02
J médio (L/m².h)	0,744

O ensaio destinado à confecção do gráfico de permeabilidade hidráulica foi realizado com água milli-Q e o gráfico encontra-se disponível no Apêndice B. Segundo Habert et al. (2006), membranas de OI possuem permeabilidade hidráulica cuja ordem de grandeza é inferior a 10 L/m².h.bar, portanto a membrana polimérica avaliada está de acordo com o especificado pelos autores. Entretanto, essa permeabilidade reduzida impacta diretamente no fluxo de permeado e, por consequência, no tempo necessário para o processo, tornando-o demorado. A rejeição a solução de NaCl também foi elevada, o que evidencia a elevada seletividade esperada para a membrana.

Para uma recuperação de 70%, foi obtido um fluxo de 0,744 L/m²h. Os resultados da caracterização físico-química do efluente pré-tratado por Fenton e posteriormente tratado por OI, são apresentados na Tabela IV.10.

Tabela IV.10 – Caracterização do efluente permeado através da membrana de Osmose Inversa.

Parâmetros	Valor médio
pH	7,65
DQO (mgO_2/L)	42,80
COT (mg/L)	9,93
O&G (mg/L)	0,117
Turbidez (NTU)	<0,10
Condutividade (µS/cm)	0,116
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	386
ABS 254 nm	0,004
Ferro total (mg/L)	0
Fe^{2+} (mg/L)	0

De acordo com os resultados apresentados na tabela, o polimento final com a Osmose Inversa propicia a produção de um permeado que apresenta parâmetros de avaliação de poluentes pelo menos 99,50% menores que os avaliados para o efluente bruto. Consequentemente, é possível aferir que o tratamento proposto permite que o efluente bruto estudado seja adequado às principais condições para lançamento em corpos hídricos dispostas nas resoluções 430/2011 do CONAMA e NT 202 R-10 do INEA que são pH entre 5,0 e 9,0 (7,65), DQO inferior a 200 mgO_2/L (42,80 mgO_2/L), óleos e graxas inferior a 50 mg/L (0,117 mg/L) e ausência de materiais flutuantes.

V. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Pelos resultados obtidos e apresentados no presente trabalho, é possível concluir que o processo Fenton como pré-tratamento foi otimizado nos seguintes parâmetros: pH de operação = 4,7; H_2O_2 = 19897,6 mg/L (adicionado no início e após 15 minutos de processo), Fe^{2+} = 9562,5 mg/L e t = 30 min, reduzindo a DQO do efluente bruto em 68,6%. A avaliação do MFI revela que o processo Fenton otimizado é capaz de reduzir o índice de incrustação de 62,75 s/L², no efluente bruto, para 0,1847 s/L² no efluente pré-tratado, tornando-o adequado a ser submetido à Osmose Inversa. O processo produziu grande quantidade de lodo que possui 82,8% de matéria orgânica (em base seca) e, portanto, pode ser, possivelmente, aproveitado energeticamente.

Além disso, pode-se concluir que a rota experimental em que se utiliza processo Fenton como pré-tratamento e Osmose Inversa como polimento final pode representar uma rota de tratamento tecnicamente viável para a adequação ao descarte nos corpos hídricos do efluente gerado no processo produtivo em questão. A rota mencionada reduz a DQO do efluente bruto em 99,44%, o teor de COT e de O&G em 99,50% e a turbidez em 99,95%. Além disso, o processo permite a remoção total do ferro adicionado durante o processo Fenton, evitando o surgimento de um novo composto ambientalmente indesejável ao final do tratamento.

Destaca-se que os resultados da caracterização físico-química do efluente tratado pela rota Fenton + OI mostram que este efluente está adequado com a resolução do CONAMA nº 430/2011 e a norma técnica do INEA nº 202 R-10 para descarte direto nos corpos hídricos por apresentar DQO inferior a 200 mgO2/L (42,80 mgO2/L), óleos e graxas inferior a 50 mg/L (0,117 mg/L), pH entre 5,0 e 9,0 (7,65) e ausência de materiais flutuantes.

O processo Peroxone otimizado apresentou os seguintes parâmetros de operação: pH inicial = 9,3, O_3 = 12 g/m³, H_2O_2 inicial = 1251,2 mg/L e t = 7 h, reduzindo a DQO do efluente bruto em 68,2%. A avaliação do MFI revelou uma que o índice de crustação do efluente pré-tratado por esse processo era igual a

36,393 s/L², o que mostra que este efluente é inadequado para ser submetido aos PSM mais seletivos (NF e OI).

Apesar de também apresentar boa eficiência de remoção de matéria orgânica do efluente, observada sob a forma de redução de DQO, o processo Peroxone, devido, principalmente, à limitação do estudo da coalescência do gás no efluente, se mostrou tecnicamente menos viável que o processo Fenton, sobretudo ao avaliar-se o tempo necessário para uma obtenção de redução da DQO semelhante (0,5h para o Fenton e 7h para o Peroxone) e a alta concentração de O_3 da corrente de saída do reator (em torno de 75% do O_3 presente na alimentação).

Contudo, existe a possibilidade de aumento da eficiência de degradação de poluentes por este processo, através do estudo de um reator apropriado a esse tratamento ou possibilidade de recirculação da corrente gasosa de saída. Vale ressaltar a grande redução de DQO para tempos superiores a 7 horas, o que indica a possibilidade de, após a otimização, o processo Peroxone, sozinho, adequar este efluente às normas vigentes para descarte.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar a viabilidade técnica da utilização dos tratamentos apresentados em escala industrial e as respectivas viabilidades econômicas;

- Verificar o poder calorífico do lodo gerado durante o processo Fenton e a possibilidade de aproveitamento energético do mesmo, diante do seu elevado teor de matéria orgânica;

- Avaliar modificações no reator do processo Peroxone para aumento da difusão do O_3 no líquido e possibilidade de recirculação da corrente gasosa de saída do reator;

- Averiguar se, apesar da turbidez do efluente, haveria melhoria nos resultados associada ao emprego de radiação UV nos dois métodos oxidativos;

- Estudar melhorias no PSM, como aumento da área de filtração, otimização da pressão aplicada na alimentação e meios de limpeza da membrana, para melhorar o fluxo de permeado, além de avaliar a eficiência do processo de Nanofiltração ao invés da Osmose Inversa;

- Verificar as possibilidades de reúso em processos industriais do efluente tratado.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; VIEIRA, J. N. S.; RAMOS, S. Y. **Programa Nacional para a Produção e uso do biodiesel: Diretrizes, Desafios e Perspectivas.** Revista de Política Agrária, ano XV, nº 3, 2006.

AHMADI, S.; SARDARI, E.; JAVADIAN, H. R.; KATAL, R.; SEFTI, M. V. **Removal of oil from biodiesel wastewater by electrocoagulation method.** Korean Journal of chemical Engineering, v. 28, p. 1025-1031, 2011.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Assessoria de Imprensa/SCI/ANP.** Disponível em: www.anp.gov.br. Acessado em: 25/11/2015.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biocombustíveis.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=74914&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&14307486. Acessado em: 05/12/2015.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal do Biodiesel – novembro de 2015.** Disponível em: http://www.ubrabio.com.br/1891/Noticias/BoletimMensalDoBiodieselAnpEdicaoDeNovembro_255247/ Acessado em: 10/12/2015.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF – WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 21ª Ed., Washington – DC, 2005.

ARAÚJO, A. B. L. **Tratamento do efluente da produção de biodiesel a partir do rejeito de óleo de fritura.** Dissertação de Mestrado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 89 p., 2011.

ARAUJO, F. V. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo.** Tese de Doutorado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 183 p., 2008.

ARAÚJO, M. H.; MEDEIROS, M. A.; LAGO, R. M. **Br PI0902240-6.** 2011.

ARAÚJO, R. N**. Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H2O2; UV/H2O2; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis.**

Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia Civil. UNICAMP, Campinas, SP, 134 p., 2002.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL-AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. **Refining technologies for the purification of crude biodiesel.** Applied Energy, v. 88, p. 4239-4251, 2011.

BAILER, J.; HUEBER, K. **Determination of saponifiable glycerol in "biodiesel".** Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 340:186, 1991.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications.** 2ª Ed., ED John Wiley &Sons Ltd., England, 2004.

BALAGOPAL, S. H.; PENDLETON, J. K.; JOSHI, A. V. **US Pat. 46,784.** 2007.

BEDOR, P. B. A. **Tratamento de efluente da produção de biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 114 p., 2015.

BIGDA, R. J. **Consider Fenton chemistry for wastewater treatment.** Chemical Engineering progress, v. 91, nº 12, p. 62-66, 1995.

BIODIESELBR. **Revista Biodieselbr.** Ano 7, nº 39, fevereiro/março, 2014.

BRASIL, Lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Lex: **Diário oficial da união** - Seção 1 - 14/01/2005, p. 8, 2005.

BÜHLER, R. E.; STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. **Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO_2/O_2^- and HO_3/O_3^- as intermediates.** Journal of Physical Chemistry, v. 88, p. 2560–2564, 1984.

CARVALHO, R. B., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 65-75, 2001.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. **Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology.** Journal of Environmental Sciences, Banguecoque, Tailândia, v. 21, p. 1491-1496, 2009.

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética. ***Resolução* N° 6**, de 2009.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. ***Resolução* N° 357**, de 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. ***Resolução* N° 430**, de 2011.

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

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, nº 7, p. 41-51, 2007.

DE GISI, S.; GALASSO, M.; DE FEO, G. **Full-scale treatment of wastewater from a biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification.** Environmental Technologies, v. 34, p. 861-870, 2013.

DEZOTTI, M. C. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos.** Ed. E-papers, v. 5, 2008.

DOMENECH, X.; JARDIM. W. F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea.** Blesa, M. Editor (ISBN-987-43-3809-1), La Plata, Argentina, p. 3-25, 2001.

DOW. **Water Chemistry and Pretreatment: Prevention of Iron and Manganese Fouling.** Tech Manual Excerpt, 2015.

DURANCEAU, S. J.; TAYLOR, J. S.; ALEXANDER, A. **Membranes. Water Quality & Treatment – A Handbook on Drinking Water.** J. K. Edzwald (Ed.), 6ª Ed., v. 1, 116 p., 2011.

EPA Guidance Manual. **Alternative Disinfectants and Oxidants.** 1999.

FANGRUI, M.; MILFORD, A. H. **Biodiesel production: a review.** Bioresource Technology, v. 70, 1999.

FONTANIER, V.; FARINES, V.; ALBET, J.; BAIG, S.; MOLINIER, J. **Study of catalyzed ozonation for advandec treatment of pulp and paper mill effluents.** Water Research, v. 40, p. 303-310, 2006.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

GERPEN, J. V. **Princípios da reação de transesterificação.** Manual do Biodiesel, OACS Press, 2006.

GOLDANI, E.; DE BONI, L. A. B.; FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELLI, M. **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel.** Anais do II Simpósio Estadual de Agroenergia – II Reunião Técnica Anual de Agraenergia, Porto Alegre, Brasil, 2008.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of water and wastewater – a practical guide to understand ozone and its applications.** 2ª Ed., WILEY-VCH Verlga GmbH & Co, KGaA, Weinheim, 2010.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 40 p., 2009.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de separação com membranas.** Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

HARRISON, J. F. **Ozone for point-of-use, point-of-entry, and small water system water treatment applications – a reference manual.** Water Quality Association, 2000.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica - UV/H_2O_2 - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 175 p., 2006.

HINCAPIÉ-MEJÍA, G. M.; OCAMPO, D.; RESTREPO, G. M.; MARÍN, J. M. **Fotocatálisis heterogénea y foto-Fenton aplicadas al tratamiento de águas de lavado de la producción de biodiesel.** Información Technológica, v. 22, nº 2, p. 33-42, 2011.

HUA, W.; BENNET, E. R.; LETCHER, R. J. **Ozone treatment and depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada.** Water Research, v. 40, p. 2259-2266, 2006.

HWAN, R. D.; JIN, E. Y.; EUN, L. Y. **Jpn. JP2008023411 (A).** 2009.

JARUWAR, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M. **Management of biodiesel wastewater by the combined processesof chemical recovery and electrochemical treatment.** Energy Convertion Management, v. 51, p. 531-537, 2010.

KATO, S.; YOSHIMURA, H.; HIROSE, K.; AMORNKITBAMURUNG, M.; SAKKA, M.; SUGAHARA, I. **Application of microbial consortium system to wastewater from biodiesel fuel generator.** IEA Waterqual, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook.** OACS Press, 2005.

KUMJADPAI, S.; NGAMLERDPOKIN, K.; CHATANON, P.; LERTSATHITPHONGS, P.; HUNSOM, M. **Management of fatty acid methyl ester (FAME) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process.** Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 89, p. 369-376, 2011.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova. v. 25, nº 1, p. 78-82, 2002.

KUO, W. G. **Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent.** Water Research, v. 26, p. 881-886, 1992.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, A. **Characteristics of pchlorophenol oxidation by Fenton's reagent.** Water Research, v. 33, nº 9, p. 2110-2118, 1999.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton.** Revista Sanitária e Ambiental, v. 11, nº 2, p. 175-183, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** Applied Energy, v. 87, p. 1083-1095, 2009.

LIMA, A. M.; **Tratamento de efluentes têxteis com peróxido de hidrogênio fotoativado com radiação UV.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia. PUC, Rio de Janeiro, RJ, 110 p., 1998.

LIU, S.; MUSUKU, S. R.; ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. **Adsorption of glycerol from biodiesel washwaters.** Environmental Technology, v. 30, p. 505-510, 2009.

LOVATO, M. E.; MARTÍN C. A.; CASSANO A. E. **A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH.** Chemical Engineering Journal, v. 146, p. 486-497, 2009.

MALATO, S.; BLANC0, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. **Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview.** Applied Catalysis B: Environmental. v. 37, p. 1-15, 2002.

MALISZEWSKI, T. A.; BUNNING, D. L.; SCHRECKD. J.; KAPICAK, L. A.; BALMER, N. L. **US Pat. 0126060A1.** 2010.

MARTÍNEZ, N. S. S.; FERNÁNDEZ, J. F.; SEGURA, X. F. **Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by Fenton's reagent.** Journal of Hazardous Materials, v. B101, p. 315-322, 2003.

MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. **Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais.** Química Nova, v. 35, nº 2, p. 235-240, 2012.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse.** 3 ed. McGraw-Hill, Nova York, 1991.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas.** Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 261 p., 2010.

MULDER, M. **Basic principles of Membrane Technology.** The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1991.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** Journal of Hazardous Materials, v. B98, p. 33-50, 2003.

NGAMLERDPOKIN, K.; KUMJADPAI, S.; CHATANON, P.; TUNGMANEE, U.; CHUENCHUANCHOM, S.; JARUWAT, P. **Remediation of biodiesel wastewater chemical and electrocoagulation: a comparative study.** Journal of Environment Management, v. 92, p. 2454-2460, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate.** Talanta, v. 66, p. 86-91, 2005.

O GLOBO. Disponível em: http://oglobo.globo.com/economia/petroleo-e-energia/governo-aumenta-mistura-de-biodiesel-no-diesel-partir-de-julho-12629355. Acessado em: 13/12/15.

OLIVEIRA, H. B. **Tratamento de efluente da indústria de biodiesel visando o aproveitamento energético.** Dissertação de Mestrado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 75 p., 2013.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G. **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio residual em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton.** Química Nova, v. 24, nº 2, p. 188- 90, 2001.

PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. **Tratamento dos efluentes gerados na produção de biodiesel.** Química Nova, v. 35, nº 2, p. 367-378, 2012.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment.** IWA Publishing., 2005.

PATIÑO, K. V.; ARROYAVE, S. M.; MARÍN, J. M.; **Oxidación electroquímica y ozonización aplicadas al tratamiento de águas e lavado de la producción de biodiesel.** Información Tecnológica, v. 23, nº 2, p. 41-52, 2012.

PHUKINGNGAM, D.; CHAVALPARIT, O.; SOMCHAI, D.; ONGWANDEE, M. **Anaerobic baffled reactor treatment of biodiesel-processing wastewater with high strength of methanol and glycerol: reactor performance and biogas production.** Chemical Papers, v. 65, p. 644-651, 2011.

PIGNATELLO, J. J. **Dark and photoassisted Fe^{3+}-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.** Environment Science Technology. v. 26, nº 5, p. 944-951, 1992.

PITAKPOOLSIL, W.; HUMSOM, M. **Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes.** Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering, v. 44, p. 963-971, 2013.

RAMÍREZ, X. M. V.; HINCAPIÉ-MEJÍA, G. M.; LÓPEZ, K. V. P.; VÁSQUEZ, G. R.; SEPÚLVEDA, J. M. M. **Wastewater treatment from biodiesel production via a coupled photo-Fenton aerobic sequential batch reactor (SBR) system.** Water Science & Technology, v. 66, nº 4, p. 824-830, 2012.

RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. **Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes.** Desalination, v. 280, nº 1-3, p. 370-377, 2011.

REUTHER, P. W. T. **Estudo da recuperação de módulos de Osmose Inversa.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 71 p., 2013.

RIBEIRO, T. F. S. **Avaliação da ozonização e O3/UV seguido de membranas para o reuso de efluentes da indústria do petróleo.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 136 p., 2012.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. **Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Quim. Nova, v. 30, nº 5, p. 1374-1380, 2007.

RUPPERT, G.; BAUER, R. **The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 73, p. 75-78, 1993.

SAWAIN, A.; TAWEEPREDA, W.; PUETPAIBOON, U.; SUKSAROJ, C. **Destabilization and demulsification of wastewater from biodiesel production by aluminum salts.** Thai Journal of Environmental Engineering, v. 24, p. 57-66, 2010.

SAWAIN, A.; TAWEEPREDA, W.; PUETPAIBOON, U.; SUKSAROJ, C. **The effect of pH on the stability of grease and oil in wastewater from biodiesel production process.** The 10th annual conference of Thai Society of Agricultural Engineering. Surasammanakhan, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, 2009.

SEIJI, Y.; MASASHIRO, H.; NAOHIKO, U.; KIYOSHI, S. **Jpn. JP2008023411 (A).** 2008.

SILES, J. A.; GUTIÉRREZ, M. C.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. **Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing.** Bioresource Technologies, v. 102, p. 6348-6351, 2011.

SILVA, F. B. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários.** Dissertação de Mestrado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 117 p., 2009.

SILVA, J. C. **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 142 p., 2010.

SRIRANGSAN, A.; ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O. **Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process.** Environment Asia, v. 2, p. 15-19, 2009.

STRATHMANN, H. **Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities.** American Institute of Chemical Engineers Journal, v. 47, nº 5, 2001.

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, nº 4, p. 437-442, 2005.

SUN, J. H.; SUN, S. P.; WANG, G. L. **Degradation of azo dye amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process.** Dyes and Pigments, v. 74, p. 647-652, 2007.

TANG, W.; TASSOS, S. **Oxidation kinetics and mechanisms of trihalo methanes by Fenton's reagent.** Water Research, v. 31, p. 1117-1125, 1997.

TELLES, C. A. S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 130 p., 2010.

TOMIYASU, H.; FUKUTOMI, H.; GORDON, G. **Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution.** Inorganic Chemistry, v. 24, p. 2962–2966, 1985.

TORRES, R. C. **Estudo do tratamento combinado de processo Fenton e microfiltração submersa em lixiviado de aterro sanitário.** Dissertação de Mestrado. Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 145 p., 2015.

VELJKOVIC, V. B.; STAMENKOVIC, O. S.; TASIC, M. B. **The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Leskovac, Sérvia, v. 32, p. 40-60, 2014.

VERA, Y. M. **Simulação de degradação de atrazina com ozônio gerado eletroquimicamente in situ para remediação de águas subterrâneas.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 126 p., 2008.

VON GUTEN, U. **Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation.** Water Research, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

WALTON, J. **Fuel Possibilities of Vegetable Oils.** Gas Oil Power, v. 33, p. 167-168, 1938.

WANG, R. **Development of biodiesel fuel.** Taiyangneng Xuebao, v. 9, p. 434-436, 1988.

WANG, X.; GU, X.; LIN, D.; DONG, F.; WAN, X. **Treatment of acid rose dye containing wastewater by ozonizing e biological aerated filter.** Dyes and Pigments, 2006 (em impressão).

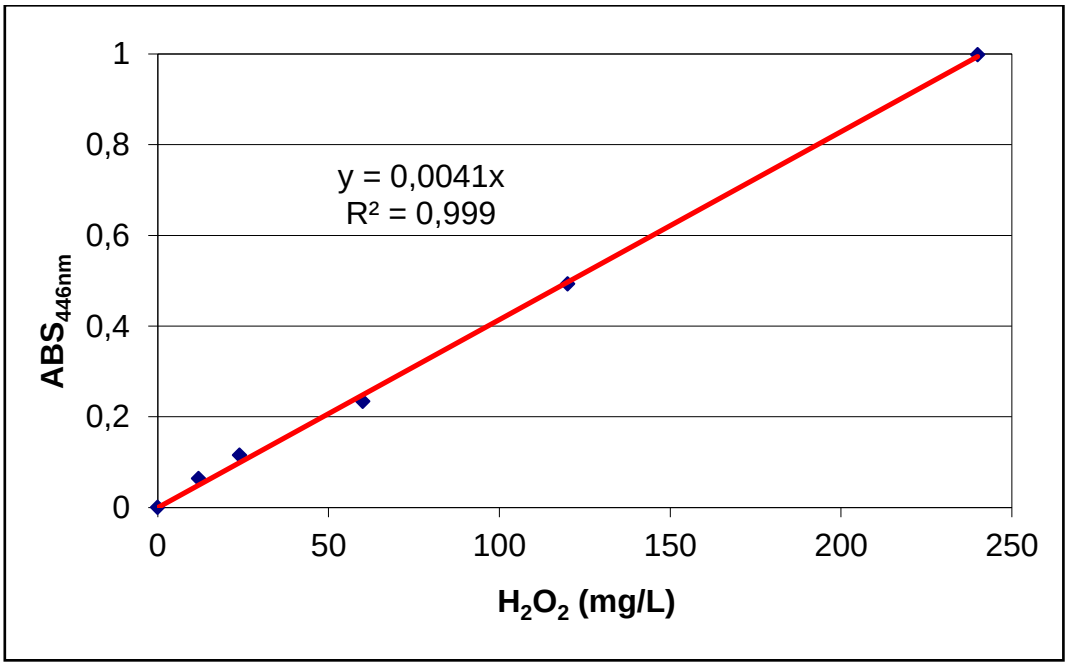
WU, T.; ENGLEHARDT, J. D. **Peroxone mineralization of chemical oxygen demand for direct potable water reuse: kinects and process control.** Water Research, v. 73, p. 362-372, 2015.

YUKSEL, A.; SASAKI, M.; GOTO, M. **A new green technology: hydrothermal electrolysis for the treatment of biodiesel wastewater.** Research on Chemical Intermediates, v. 37, p. 131-143, 2011.

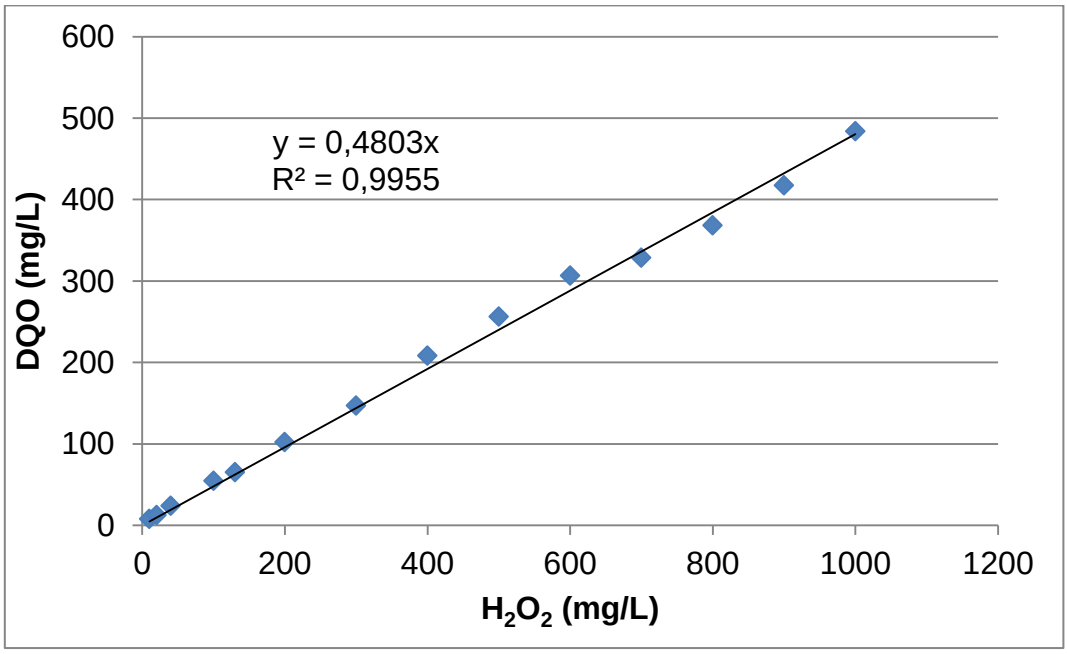
VII. APÊNDICES

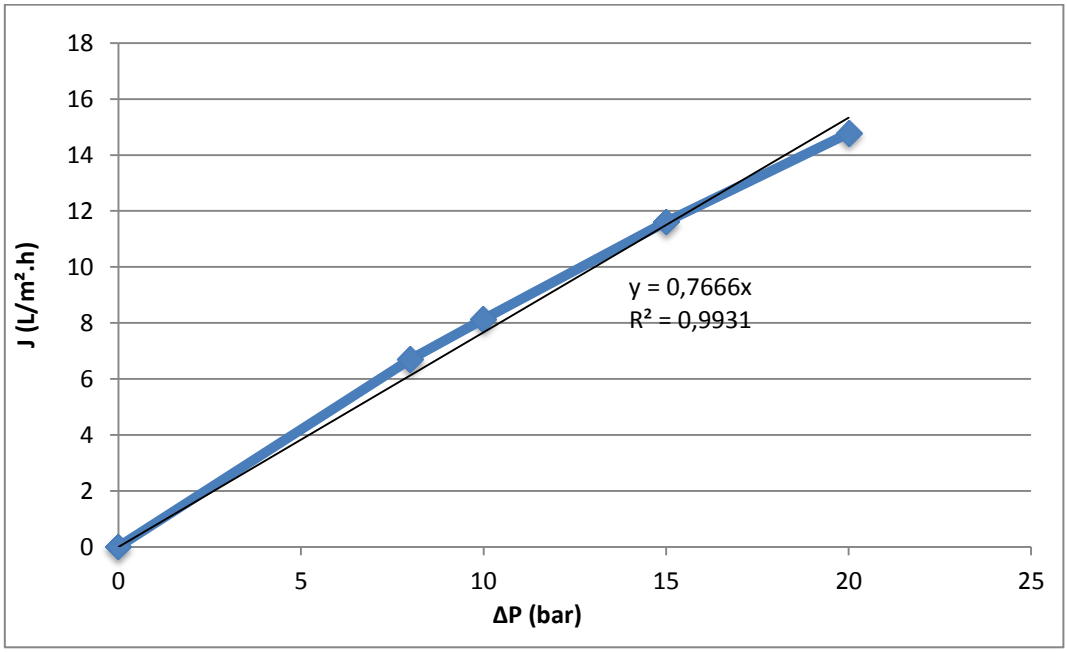
APÊNDICE A

Curva de calibração para determinação de peróxido de hidrogênio residual



Curva de Correlação entre as concentrações de DQO e de H_2O_2



APÊNDICE B

Permeabilidade hidráulica (LP) da membrana polimérica de Osmose Inversa