

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**TRATAMENTO DA FASE AQUOSA GERADA NO PROCESSO DE
PIRÓLISE DA BIOMASSA DE VAGEM DE FEIJÃO POR MEIO DO
PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO**

Autor: Gláucia Nicolau dos Santos

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª Eliane Bezerra Cavalcanti

Prof^ª. Dr^ª Silvia Maria Egues Dariva

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

TRATAMENTO DA FASE AQUOSA GERADA NO PROCESSO DE PIRÓLISE DA
BIOMASSA DE VAGEM DE FEIJÃO POR MEIO DO PROCESSO DE
ELETROFLOTAÇÃO

Gláucia Nicolau dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc..

Luiz Fernando Romanholo Ferreira, D.Sc.

Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

S237t Santos, Gláucia Nicolau dos
Tratamento da fase aquosa gerada no processo de pirólise da biomassa de vagem de feijão por meio do processo de eletroflotação / Gláucia Nicolau dos Santos; orientação [de] Prof.^a Dr.^a Eliane Bezerra Cavalcanti, Prof.^a Dr.^a Sílvia Maria Eques Dariva – Aracaju: UNIT, 2019.

82 f. il ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2019

1. Eletroflotação. 2. Tratamento eletroquímico. 3. Fase aquosa 4. Efluentes 5. Pirólise 6. Vagem de Feijão I. Santos, Gláucia Nicolau dos. II. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). III. Dariva, Sílvia Maria Eques (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 628.16

*Nunca nada grandioso no mundo, foi
feito sem uma grande dose de paixão
(Georg Wilhelm Friedrich Hegel).*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre estar ao meu lado me dando sabedoria, me guiando, iluminando e fortalecendo durante mais essa etapa da minha vida, pois sem Sua permissão, não seria possível. Aos meus pais e ao meu irmão, por estarem sempre presentes em todos os momentos, me apoiando com muita dedicação, amor, carinho, oração e paciência. Sou grata por não medirem esforços durante toda a minha vida. Às professoras Eliane Bezerra Cavalcanti e Silvia Maria Egues Dariva, pela orientação, incentivo, contribuição, sábios conselhos e paciência em todas as etapas do mestrado. À professora Lisiane dos Santos Freitas do Laboratório de Análises Cromatográfica da Universidade Federal de Sergipe por disponibilizar a fase aquosa em estudo. Ao professor Gabriel Francisco da Silva da Universidade Federal de Sergipe, por permite o uso do equipamento de análise de COT e a todos do Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA). A todos os meus amigos do Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE), os quais convive todos os dias, sou imensamente grata pelo apoio, amizade, e colaboração. Aos alunos de iniciação científica, Raul e Diego, os quais me auxiliaram na realização dos experimentos. A todo o grupo do Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSinCrom) por todo auxílio. Ao grupo do Laboratório de Catálise e Materiais e Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia e do Laboratório de Estudos Biológicos e Produtos Naturais por sempre ajudarem nos momentos que precisei. A todos colegas do mestrado. Ao corpo docente do Mestrado em Engenharia de Processos da UNIT, pelos ensinamentos A Universidade Tiradentes por conceder a isenção de mensalidade. A CAPES pela bolsa concedida. Ao ITP por toda a estrutura disponibilizada.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

TRATAMENTO DA FASE AQUOSA GERADA NO PROCESSO DE PIRÓLISE DA BIOMASSA DE VAGEM DE FEIJÃO POR MEIO DO PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO

Gláucia Nicolau dos Santos

A fase aquosa gerada na produção do bio-óleo obtido a partir da pirólise da vagem de feijão, contém alta concentração de compostos orgânicos dissolvidos, como os fenólicos, que impedem o seu descarte ao meio ambiente. Diante essa necessidade, este trabalho propões o tratamento desse efluente por meio de dois processos: foto-Fenton solar e eletroflotação, tendo como objetivo principal investigar a eficiência deste último processo. A eletroflotação consiste na geração de bolhas de gás de H_2 , O_2 e Cl_2 que possibilitam a remoção dos poluentes orgânicos presente no efluente. No processo foto-Fenton solar foi utilizado $[H_2O_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2C_2O_4] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, onde obteve-se redução do carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) em torno de 21 e 28 %, respectivamente. Para o tratamento de eletroflotação foi utilizado um reator tubular projetado e confeccionado pelo grupo, o qual contém ânodos dimensionalmente estáveis (DSA[®]) e cátodos de aço inoxidável 316. Deste modo, estudou-se o efeito do eletrólito suporte (NaCl) variando suas concentrações em 1, 2 e 3 g L^{-1} , densidade de corrente elétrica (1,5, 2,5 e 3,5 mA cm^{-1}) e vazão volumétrica de alimentação do reator eletroquímico (40 e 100 L h^{-1}), sob o processo de eletroflotação. Sendo assim, verificou-se que ao empregar $[NaCl] = 2 \text{ g L}^{-1}$, densidade de corrente de 3,5 mA cm^{-1} e vazão volumétrica de 100 L h^{-1} , foi possível reduzir o COT, DQO e cor em torno de 45, 41,5 e 64,5 %, respectivamente.

Palavras-chave: Eletroflotação; Tratamento Eletroquímico; Fase aquosa; Efluente; Pirólise; Vagem de Feijão.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

TREATMENT OF THE AQUEOUS PHASE GENERATED IN THE PYROLYSIS
PROCESS OF BEAN POD BIOMASS BY THE ELECTROFLOTATION PROCES

Gláucia Nicolau dos Santos

The aqueous phase generated in the production of the bio-oil obtained from the pyrolysis of the bean pod, contain high concentration of dissolved organic compounds that prevent their disposal to the environment. Given this need, this work proposes the treatment of this effluent by two processes: solar photo-Fenton and electroflotation, having as main objective to investigate the efficiency of this last process. The electroflotation process consists of the generation of gas bubbles of H_2 , O_2 and Cl_2 that allow the removal of the organic pollutants present in the effluent. In the solar photo-Fenton process was used using $[H_2O_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2C_2O_4] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, obtained reduction of total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) around 21 and 28 %, respectively. For the electroflotation treatment, a tubular reactor designed and manufactured by the group was used, which contains dimensionally stable anodes (DSA[®]) and 316 stainless steel cathodes. In this way, the effect of the support electrolyte varying its concentrations in 1, 2 and 3 g L⁻¹, of the electric current density (1,5, 2,5 and 3,5 mA cm⁻¹) and the volumetric flow rate of the electrochemical reactor (40 and 100 L h⁻¹), under the electroflotation process. Thus, it was found that by using $[NaCl] = 2 \text{ g L}^{-1}$, current density of 3.5 mA cm⁻¹ and volumetric flow rate of 40 L h⁻¹, it was possible to reduce the TOC, COD and color around 45, 41,5 and 64,5 %, respectively.

Keywords: Electroflotação; Electrochemical Treatment; Aqueous phase; Effluent; Pyrolysis; Bean pod.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVOS GERAIS	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 FEIJÃO.....	4
3.2 BIOMASSA.....	6
3.3 PIRÓLISE.....	7
3.4 TRATAMENTO DA FASE AQUOSA.....	11
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	12
3.5.1 <i>Processo Fenton</i>	14
3.5.2 <i>Processo foto-Fenton solar</i>	16
3.6 TRATAMENTO ELETROQUÍMICO.....	18
3.7 ELETROFLOTAÇÃO.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	28
4.1 ESQUEMA DO DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA.....	28
4.2 FASE AQUOSA DE PIRÓLISE.....	29
4.3 PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR.....	30
4.4 PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO.....	30
4.4.1 <i>Projeto do reator eletroquímico</i>	30
4.4.2 <i>Estudo do Processo de Eletroflotação</i>	31
4.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	32
4.5.1 <i>Determinação do carbono orgânico total</i>	32
4.5.2 <i>Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)</i>	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FASE AQUOSA.....	43
5.2 PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR.....	44
5.3 ESTUDO DO PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO.....	45
5.3.1 <i>Efeito da condutividade</i>	45
5.3.2 <i>Efeito do pH</i>	46
5.3.3 <i>Efeito do oxigênio dissolvido</i>	48
5.3.4 <i>Redução da cor</i>	49
5.3.5 <i>Remoção da Demanda Química de Oxigênio</i>	51
5.3.7 <i>Carbono Orgânico Total</i>	55
6. CONCLUSÕES	57
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	58
ANEXO I	67
ANEXO II	70
ANEXO III	73
ANEXO IV	76
ANEXO V	79
ANEXO VI	81

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA 1: PRODUÇÃO MUNDIAL DE FEIJÃO DE 2010 A 2016.....</i>	4
<i>FIGURA 2: PRODUÇÃO DE FEIJÃO (EM GRÃO), POR SAFRAS NO BRASIL, EM 2016.</i>	5
<i>FIGURA 3: COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA DA PIRÓLISE DE FIBRAS DE COCO (A), PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR (B) E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (C).....</i>	9
<i>FIGURA 4: VARIAÇÃO DO TAMANHO DAS BOLHAS DE GÁS ELETROGERADAS EM FUNÇÃO DO MATERIAL DO ELETRODO.....</i>	23
<i>FIGURA 5: ARRANJO DE ELETRODOS NA HORIZONTAL (A) E NA VERTICAL (B).....</i>	24
<i>FIGURA 6: FLUXOGRAMA REFERENTE AO DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA.</i>	29
<i>FIGURA 7: SISTEMA EXPERIMENTAL: (1) TANQUE DE MISTURA; (2) AGITADOR MAGNÉTICO; (3) BOMBA CENTRÍFUGA; (4) VÁLVULA DE CONTROLE DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DE ALIMENTAÇÃO; (5) ROTÂMETRO; (6) FONTE DE ENERGIA E (7) REATOR ELETROQUÍMICO.....</i>	31
<i>FIGURA 8: FASE AQUOSA GERADA NO PROCESSO DE PIRÓLISE DA VAGEM DE FEIJÃO.</i>	44
<i>FIGURA 9: VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ELETRÓLISE PARA $J = 2,5 \text{ MA CM}^{-2}$; $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ G L}^{-1}$ (\bullet) 2 G L^{-1} E (\blacktriangle) 3 G L^{-1}; $\text{PH}_i = 4,35$ E $Q = 40 \text{ L H}^{-1}$.</i>	46
<i>FIGURA 10: VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ELETRÓLISE PARA $J = 3,5 \text{ MA CM}^{-2}$; $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ G L}^{-1}$ (\bullet) 2 G L^{-1} E (\blacktriangle) 3 G L^{-1}; $\text{PH}_i = 4,35$ E $Q = 40 \text{ L H}^{-1}$.</i>	47
<i>FIGURA 11: VARIAÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ELETRÓLISE PARA $J = 3,5 \text{ MA CM}^{-2}$; $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ G L}^{-1}$ (\bullet) 2 G L^{-1} E (\blacktriangle) 3 G L^{-1}; $\text{PH}_i = 4,35$ E $Q = 40 \text{ L H}^{-1}$.</i>	49
<i>FIGURA 12: VARIAÇÃO DA COR DE ACORDO O TEMPO DE ELETRÓLISE PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE $\text{PH}_i = 4,35$, $J = 3,5 \text{ MA CM}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 3 \text{ G L}^{-1}$ E $Q = 40 \text{ L H}^{-1}$.</i>	50
<i>FIGURA 13: A INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE E VAZÃO VOLUMÉTRICA NO PERCENTUAL DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO (VERMELHO) E REMOÇÃO DE DQO (PRETO), PARA $[\text{NaCl}] = 2 \text{ G L}^{-1}$.</i>	52
<i>FIGURA 14: VARIAÇÃO DA DQO NORMALIZADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ELETRÓLISE PARA $J = 3,5 \text{ MA CM}^{-2}$; $[\text{NaCl}] = 2 \text{ G L}^{-1}$; $Q = 40 \text{ L H}^{-1}$ (\blacksquare) E 100 L H^{-1} (\bullet) E $\text{PH}_i = 4,35$.</i>	54
<i>FIGURA 15: VARIAÇÃO DA DQO (\blacksquare) E COT (\bullet) NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ELETRÓLISE PARA $J = 3,5 \text{ MA CM}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ G L}^{-1}$; $\text{PH}_i = 4,35$ E $Q = 100 \text{ L H}^{-1}$.</i>	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSTOS QUÍMICOS PRESENTES NA FASE AQUOSA DO BIO-ÓLEO GERADO A PARTIR DE TRÊS DIFERENTES BIOMASSAS.....	8
TABELA 2: COMPOSTOS PRESENTES NAS FASES AQUOSAS DAS BIOMASSAS DE PÓ DE CEDRO, RESÍDUO DO GRÃO DE CAFÉ E PALHA DE ARROZ.....	10
TABELA 3: POTENCIAL DE REDUÇÃO DE ALGUNS OXIDANTES.....	13
TABELA 4: DIFERENTES TIPOS DE POAS.....	14
TABELA 5: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS DIFERENTES FASES AQUOSAS GERADAS NO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	43
TABELA 6: CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO.....	45
TABELA 7: CONDUTIVIDADE ($MS\ CM^{-1}$) APÓS O PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.....	45
TABELA 8: O PH APÓS O PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.....	47
TABELA 9: CONCENTRAÇÃO DO OD ($MG\ L^{-1}$) APÓS O PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.....	48
TABELA 10: REMOÇÃO DA COR (%) APÓS O PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.....	50
TABELA 11: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA DQO ($MG\ L^{-1}$) APÓS O PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO PARA AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS.....	51
TABELA 12: TAXA DE PRODUÇÃO TEÓRICA DE BOLHAS DE GÁS ($V_{G,o}$) PARA AS DENSIDADE DE CORRENTE ESTUDADAS.....	53
TABELA 13: TRABALHOS SOBRE O TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	56

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

As fontes de energia não renováveis, como os combustíveis fósseis, são as mais utilizadas para atender a demanda mundial de energia, a qual tem aumentado devido a crescente tendência de modernização e industrialização. Isto tem causado preocupação, pois tem-se uma forte dependência desses combustíveis que são escassos e a sua queima pode gerar poluentes, como o dióxido de carbono. Esse fato incentiva o uso de fontes energéticas renováveis, pois a quantidade de dióxido de carbono emitida durante a sua queima para gerar energia é a mesma consumida para a sua produção. Atualmente tem chamado atenção da comunidade científica o uso da biomassa como fonte de energia alternativa para a produção de biocombustíveis e produtos químicos (KABIR; HAMEED, 2017).

A biomassa consiste num material orgânico, composto basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, destacando os resíduos agrícolas que podem ser utilizados como matéria-prima para produzir biocombustíveis, possibilitando assim uma fonte de energia ecologicamente correta, proporcionando benefícios para a economia, sociedade e meio ambiente (MOHAMED ABDUL GHANI *et al.*, 2018). Dentre os processos de conversão de biomassa, pode-se citar a pirólise, que consiste na degradação termoquímica de materiais orgânicos em temperaturas elevadas favorecendo o craqueamento de ligações químicas desses materiais (NICODÈME *et al.*, 2018). Neste processo são obtidos diferentes produtos, tais como o *biochar*, o bio-gás e um produto líquido composto por uma fase orgânica, chamada de bio-óleo e uma fase aquosa a qual contém compostos orgânicos dissolvidos, como os fenólicos ácidos, cetonas e aldeídos. Devido a isto, para possibilitar o descarte dessa fase aquosa, a mesma deve ser submetida a tratamentos capazes de resultar num efluente que não prejudique o corpo receptor (DE CAPRARIIS *et al.*, 2017a).

Alguns trabalhos verificaram que a fase aquosa gerada no processo de pirólise, utilizando matérias-primas distintas, continha alta concentração de compostos orgânicos, e investigaram a eficiência de diferentes tratamentos para possibilitar o descarte desse efluente. DE CAPRARIIS *et al.*, (2017a) estudaram sobre o tratamento da fase aquosa gerada no processo de pirólise da madeira de choupo por adsorção em *biochar* provindo dessa madeira, e verificaram que mesmo removendo 90 % do carbono orgânico total (COT), ao final do tratamento o efluente continha ainda uma alta carga orgânica (COT igual a 8.270 mg L⁻¹).

SILVA *et al.*, (2017) estudaram sobre o tratamento da fase aquosa da pirólise das fibras de coco por meio da oxidação eletroquímica combinado ao tratamento biológico, e obtiveram como resultado uma redução de 77 % de DQO, restando ainda 34.400 mg L⁻¹. Mesmo após os diferentes tratamentos propostos observa-se que o efluente ainda continha uma concentração de carga orgânica considerável, fazendo assim necessário a investigação de outros tratamentos que possibilitem obter resultados mais eficientes ou auxiliem os processos estudados.

De acordo com a revisão da literatura não há evidências de estudo sobre o tratamento de efluentes provindos da produção do bio-óleo obtido a partir da pirólise da vagem de feijão, sendo assim, torna-se indispensável explorar o tratamento desses efluentes.

Os processos oxidativos avançados (POAs) e os eletroquímicos vem sendo estudados para o tratamento de efluentes que contém compostos orgânicos, pois apresentam um grande potencial de degradação e/ou remoção da matéria orgânica (ADJEROUD *et al.*, 2015; CHANGMAI *et al.*, 2019; GÜVEN *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2010). O processo foto-Fenton solar, é um POAs, o qual consiste na produção dos radicais hidroxila (OH[•]) capazes de degradar compostos orgânicos recalcitrantes de modo mais eficiente em meio ácido (DOUMIC *et al.*, 2015). Dentre os processos eletroquímicos, a eletroflotação mostrou-se altamente eficaz no tratamento de efluentes que apresentam uma alta concentração de matéria orgânica, pois consiste na geração eletroquímica de minúsculas bolhas de H₂, O₂ e Cl₂ que possibilitam a remoção das partículas em suspensão (ADJEROUD *et al.*, 2015; ESFANDYARI *et al.*, 2014; GE *et al.*, 2004; PALOMINO-ROMERO *et al.*, 2012; PALOMINO ROMERO *et al.*, 2013).

Portanto, o presente trabalho propõe realizar o tratamento da fase aquosa gerada na produção do bio-óleo obtido a partir da pirólise da vagem de feijão por meio do processo foto-Fenton solar induzido e de eletroflotação.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo geral investigar o processo de eletroflotação para o tratamento do efluente gerado durante a produção do bio-óleo obtido a partir da pirólise da vagem de feijão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Projeto, confecção e montagem do sistema experimental para o processo de eletroflotação;
- Realizar o tratamento do efluente gerado na produção do bio-óleo da vagem de feijão, utilizando o processo de foto-Fenton solar induzido por ferrioxalato, com o intuito de reduzir a carga orgânica para alimentar o processo de eletroflotação.
- Estudar a eficiência de remoção da carga orgânica presente no efluente obtido na etapa anterior, empregando o processo de eletroflotação, em um circuito fechado de fluxo contínuo ascendente; utilizando como variáveis a concentração do eletrólito suporte (NaCl), densidade de corrente e vazão volumétrica de alimentação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FEIJÃO

No Brasil ocorre a produção de diferentes tipos de cultura, como arroz, soja, algodão, milho, amendoim, trigo, e feijão (CONAB, 2017), sendo este último uma das culturas mais importantes (OSMAN; SALIM, 2016), destacando-se como um alimento típico presente na culinária brasileira. Isto é devido aos grãos serem ricos em proteínas, carboidratos, fibras, vitaminas e minerais, garantindo uma dieta alimentar nutritiva, além de ser a principal fonte de renda para os pequenos produtores (COÊLHO, 2017; PARREIRA *et al.*, 2016).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017), os países produtores de feijão têm como intuito principal atender sua demanda interna, conseqüentemente a sua exportação é limitada, pois os grandes produtores são também os que mais consomem essa cultura. De acordo com *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), o Brasil se destaca como o terceiro maior produtor mundial de feijão, após Myanmar, o primeiro colocado e a Índia, segundo colocado, conforme observado na Figura 1.

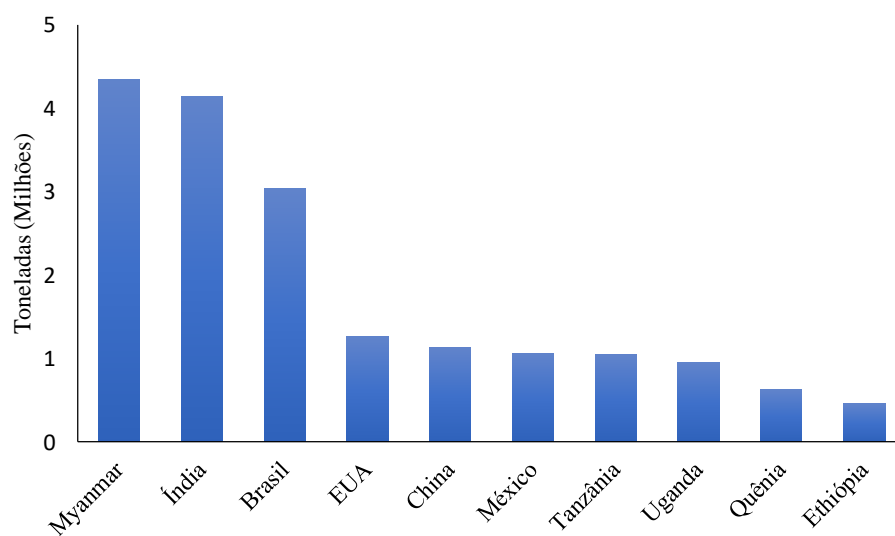


Figura 1: Produção mundial de feijão de 2010 a 2016.

Fonte: FAO, 2017.

No Mercosul, o Brasil é o principal produtor de feijão, responsável por 3 milhões de toneladas por ano, além disso se destaca por ter participação superior a 90 % no consumo e produção dessa cultura. No entanto, para atender a demanda interna, é necessário importar esse produto, cerca de 150 mil toneladas por ano, tendo como principal fornecedor a Argentina, que é o segundo maior produtor do Mercosul (CONAB, 2017).

A produção brasileira anual é dividida em três safras: primeira safra, também chamada de safra das águas, é colhida entre os meses de novembro e abril, a segunda safra (safra da seca), é colhida entre os meses de abril e julho, e a terceira safra (safra de inverno), sua colheita ocorre entre julho e outubro (COÊLHO, 2017). Segundo os dados publicados pelo Instituto Brasileiro de Pesquisa (IBGE, 2016), em 2016, a primeira e segunda safra são as mais produtivas, conforme ilustrado na Figura 2.

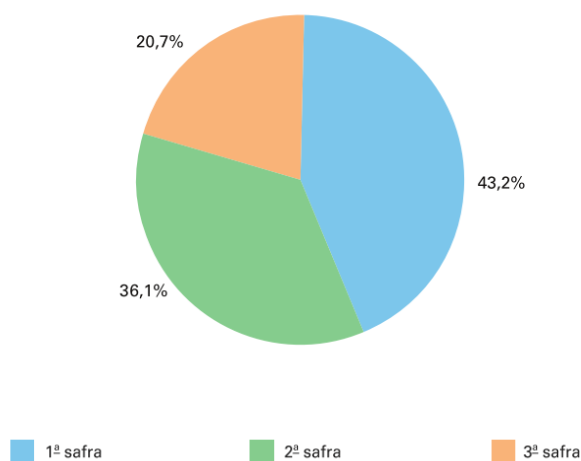


Figura 2: Produção de feijão (em grão), por safras no Brasil, em 2016.

Fonte: IBGE, 2016.

Segundo os dados disponibilizados pela (CONAB, 2017), em 2017 teve-se aumento da produtividade de feijão para todas as safras, tendo primeira, segunda e terceira safras, um acréscimo em torno de 18,8, 27,2 e 6,9 % quando comparado ao ano de 2016. Estes dados incluem três classes de feijão: comum cores, comum preto e caupi, os quais representam da produção total, 63,2 %, 15,2 % e 21,6 %, respectivamente.

Grande parte das leguminosas, como o feijão, são consumidas após a sua colheita e beneficiamento, onde grãos são separados das vagens, gerando assim um volume considerável de resíduo sólido (MATEOS-APARICIO *et al.*, 2010). Em feijões da espécie *Parkia Biglobosa*,

a vagem representa 39 % do peso dos frutos e os grãos 61 % (ATUANYA *et al.*, 2014). As vagens são um resíduo agrícola de baixo custo, e devido ao volume gerado, estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de reutilizá-las e assim minimizar o seu acúmulo. Este resíduo tem diversas aplicações, podendo ser empregado como um dos produtos utilizados na produção de resina epóxi (KAYA *et al.*, 2018) e na obtenção de carvão ativado (CABAL *et al.*, 2009).

3.2 BIOMASSA

A biomassa é uma das maiores fontes de energia renovável do mundo, pois, consiste em materiais biológicos, como madeira, resíduos agrícolas, algas, resíduos animais, fração orgânica de resíduos urbanos e outros. O interesse pelo uso da biomassa na produção de biocombustíveis e produtos químicos está crescendo nos últimos anos, por ser mais econômica e ecologicamente correta, diminui a dependência pelas fontes de energia não renováveis, como o petróleo e carvão, e conseqüentemente reduz a emissão de gases poluentes, como o dióxido de carbono (CO₂), responsáveis pelo efeito estufa (DE CAPRARIIS *et al.*, 2017b).

Os resíduos agrícolas, gerados após a colheita das culturas, podem causar problemas ambientais, pois a queima é o método mais econômico de eliminá-los, visto que o seu transporte para instalações de armazenamento tem custo elevado. Deste modo, é de suma importância a utilização desses resíduos agrícolas como biomassa, pois agregaria valor aos mesmos e seria mais uma fonte de renda para os agricultores (MOHAMED ABDUL GHANI *et al.*, 2018).

A biomassa pode ser empregada como matéria-prima na produção de biocombustíveis, produtos químicos e energia (DE CAPRARIIS *et al.*, 2017b), gerados através de diferentes processos, tais como bioquímico (digestão anaeróbia e fermentação), físico-químico (consiste no esmagamento de oleaginosas para extração do óleo) e termoquímico (pirólise, gaseificação, combustão e tratamento hidrotérmico), sendo que a escolha de um desses depende da disponibilidade, tipo e características da matéria-prima, do produto de interesse, dentre outros fatores (ADAMS *et al.*, 2018). Dentre esses processos de conversão da biomassa, destaca-se a pirólise devido ao baixo impacto ambiental, pois reduz a emissão de gases e a reutiliza produtos agrícolas e resíduos de indústria (SANTOS *et al.*, 2015).

3.3 PIRÓLISE

A conversão da biomassa em diferentes produtos com alto valor agregado pode ocorrer através do processo termoquímico denominado pirólise, o qual consiste na degradação termoquímica de materiais orgânicos em temperaturas elevadas (250 a 700 °C) em ausência de O₂ favorecendo o craqueamento térmico de ligações químicas desses materiais e obtendo compostos orgânicos de menor cadeia (NICODÈME *et al.*, 2018). Essa degradação da biomassa gera um resíduo sólido, chamado de *biochar*, uma fração gasosa composta principalmente por CO₂, CO, H₂ e hidrocarbonetos leves (DE CAPRARIIS *et al.*, 2015), e um produto líquido composto por duas fases, uma insolúvel em água (fase orgânica), chamada de bio-óleo e uma fase solúvel em água, denominada de fase aquosa a qual contém compostos orgânicos dissolvidos (MOHAMMED *et al.*, 2017; TOMASINI *et al.*, 2014).

Devido a necessidade de reduzir a dependência por combustíveis fósseis, com o intuito de minimizar a emissão de gases poluentes, o bio-óleo é o produto da pirólise que tem chamado atenção da comunidade científica e do setor industrial, pois pode ser empregado como biocombustível uma vez que apresenta características semelhantes ao diesel e à gasolina, sendo esses os combustíveis mais utilizados para o transporte. Porém, é sabido que junto a esse produto também é gerada uma fase aquosa que contém uma alta concentração de compostos orgânicos (DE CAPRARIIS *et al.*, 2017a).

MOHAMMED *et al.*, (2017) verificaram que a fase aquosa gerada no processo de pirólise é composta basicamente por água, ácidos, cetonas, aldeídos e alguns compostos fenólicos e outros orgânicos solúveis em água. Sendo que essa fase poderá conter compostos distintos, pois para a produção do bio-óleo emprega-se diversos tipos de biomassas, como gramíneas (REN; YE, 2018), bambu (FOLGUERAS *et al.*, 2017), casca de arroz (BETEMPS *et al.*, 2017), fibra de coco, palha de cana-de-açúcar, bagaço de cana-de-açúcar (TOMASINI *et al.*, 2014), pó de cedro, resíduo do grão de café e palha de arroz (YANG *et al.*, 2014).

TOMASINI *et al.*, (2014) identificaram os compostos da fase aquosa gerada no processo de pirólise a partir de três diferentes biomassas: fibra de coco, palha de cana-de-açúcar e bagaço de cana-de-açúcar. Observaram que as fases aquosas, geradas a partir dessas biomassas, apresentaram características semelhantes em relação a composição, conforme descrito na Tabela 1, porém, com algumas diferenças na concentração, pois pode-se observar na Figura 3 que a fibra de coco é a amostra mais rica em fenol (pico 14), o bagaço de cana-de-

açúcar é o mais em furfural (pico 8), enquanto que a palha de cana-de-açúcar apresentou a menor quantidade de quase todos os componentes.

Tabela 1: Compostos químicos presentes na fase aquosa do bio-óleo gerado a partir de três diferentes biomassas.

Nº	Composto	Biomassa		
		Fibra de coco	Palha de cana-de açúcar	Bagaço de cana-de -açúcar
1	5- (hidroximetil) furfural	n.d.	n.d.	ident.
2	1,4-benzenodiol	ident.	ident.	ident.
3	2-ciclopenteno-1-ona	ident.	ident.	ident.
4	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	ident.	ident.	ident.
5	2-furanometanol	ident.	ident.	n.d.
6	3-metil-2-ciclopenteno-1-ona	ident.	ident.	ident.
7	1,2-benzenodiol	ident.	n.d.	ident.
8	furfural	ident.	ident.	ident.
9	2-metil-2-ciclopenteno-1-ona	n.d.	ident.	ident.
10	1- (2-furanil) -etanona	ident.	ident.	ident.
11	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenteno-1-ona	n.d.	ident.	n.d.
12	5-metilfurfural	ident.	n.d.	ident.
13	4-metil-1,2-benzenodiol	ident.	ident.	n.d.
14	fenol	ident.	ident.	ident.
15	2,6-dimetoxifenol	ident.	ident.	ident.
16	2-metoxifenol	ident.	ident.	ident.
17	4-etil-1,3-benzenodiol	ident.	ident.	ident.
18	4-metilfenol	ident.	ident.	ident.
19	2-metilfenol	ident.	ident.	ident.
20	2-metoxi-4-metilfenol	ident.	ident.	ident.
21	4-etilfenol	n.d.	ident.	ident.
22	2,4-dimetilfenol	ident.	n.d.	ident.
23	4-etil-2-metoxifenol	n.d.	n.d.	ident.

n.d.= não detectado. ident.= identificado.

Fonte: TOMASINI *et al.*, 2014.

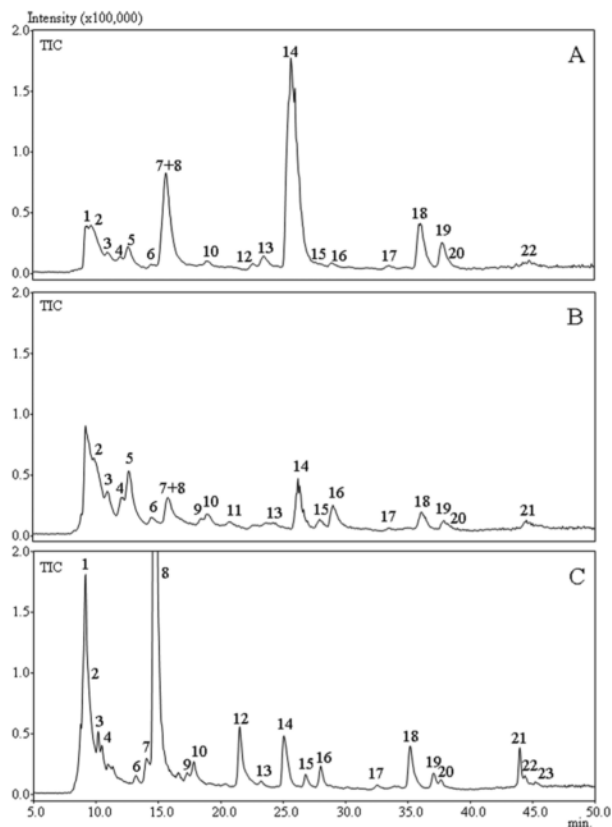


Figura 3: Composição da fase aquosa da pirólise de fibras de coco (A), palha de cana-de-açúcar (B) e bagaço de cana-de-açúcar (C).

Fonte: TOMASINI *et al.*, 2014.

YANG *et al.*, (2014) estudaram sobre a fase aquosa gerada na pirólise rápida para produzir bio-óleo a partir de três diferentes biomassas: pó de cedro, resíduo do grão de café e palha de arroz. Verificaram que as fases aquosas geradas para as diferentes biomassas continham compostos semelhantes, diferenciando apenas nas suas concentrações. Essas fases contêm principalmente compostos aromáticos e oxigenados, como ácidos carboxílicos, fenóis e cetonas, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Compostos presentes nas fases aquosas das biomassas de pó de cedro, resíduo do grão de café e palha de arroz.

Composto	Área (%)		
	Pó de cedro	Resíduo do grão de café	Palha de arroz
Água	4,19	15,29	13,91
Acetona	1,56	0,99	1,54
Hidroxi-acetaldeído	0,19	0,27	0,30
Ácido acético	0,39	2,1	2,92
Ácido propanoico	0,52	0,64	1,43
1-hidroxi-2-propanona	0,61	1,72	0,98
Piridina	0,12	0,24	0,17
1-Hidroxi-2-butanona	0,14	0,17	0,35
2-Hidroxitetrahydrofurano	0,13	0,13	0,14
Ciclopentanona	0,11	0,16	0,21
Ácido butanoico	0,13	0,17	0,33
2-ciclopenteno-1-ona	0,14	0,24	0,22
Álcool furfurílico	0,2	0,88	0,71
Butirolactona	0,39	0,71	0,61
3-Metil-2-ciclopenten-1-ona	0,2	0,32	0,40
Fenol	0,43	0,53	0,96
2-Hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,32	0,72	0,58
2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	0,19	0,33	0,34
Cresol	0,27	0,37	0,42
2-metoxifenol	0,69	1,78	1,68
Pirocatecol	1,31	2,32	2,21
Hidroquinona	0,25	0,47	0,28
Metil benzenodiol	0,59	1,07	0,91
2,6-Dimetoxi-fenol	0,28	0,44	0,54
Levoglicosano	0,22	0,61	0,35
Cafeína	0,61	1,57	0,4
Hexadecanenitrilo	0,21	0,33	0,32
Ácido palmítico	0,22	0,42	0,38
Ácido linoleico	0,14	0,22	0,23
Ácido esteárico	0,19	0,29	0,31

Fonte: YANG, *et al.*, 2014.

3.4 TRATAMENTO DA FASE AQUOSA

A fase aquosa (efluente) gerada no processo de pirólise é considerada menos importante e muitas vezes descartada devido à falta de aplicações específicas (MOHAMMED *et al.*, 2017). No entanto, PARK *et al.* (2018) propuseram a recuperação de ácidos dessa fase para produção de hidrogênio por meio de células de eletrólise microbiana, mas a valorização dessa fase por meio da recuperação de ácidos poderia ser viável somente para usinas de grande porte, pois para o efluente gerado em plantas de pirólise de pequena escala, que são as mais comuns, outras soluções devem ser consideradas, como o descarte desse efluente.

Devido a presença de uma alta carga orgânica, para a realização do descarte desse efluente sem prejudicar os corpos receptores é necessário realizar tratamento prévio. Frente a isto, pode-se verificar que são poucos os estudos sobre os tratamentos de efluentes provindos do processo de pirólise, além disso são inúmeras as biomassas que podem ser utilizadas, tendo assim diversos efluentes contendo alguns compostos distintos. Deste modo, torna-se indispensável explorar o tratamento desses efluentes (DE CAPRARIIS, *et al.*, 2017a).

MEHRJOU EI *et al.*, (2014) pesquisaram sobre o tratamento do efluente real gerado na pirólise de plástico por três processos heterogêneos de oxidação avançada, a oxidação fotocatalítica ($\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_2$), ozonização catalítica (TiO_2/O_3) e ozonização fotocatalítica ($\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$). Sendo que os experimentos foram realizados num reator anular de filme descendente, as superfícies do espaço anular onde o efluente teria contato, tinham partículas imobilizadas de dióxido de titânio (TiO_2), e o interior do tubo continha uma lâmpada de luz UVA de intensidade 1 mW cm^{-2} com comprimento de onda máximo de 360 nm. Averiguaram que o efluente em estudo continha uma demanda química de oxigênio (DQO) de aproximadamente 1900 mg L^{-1} e após os tratamentos de TiO_2/O_3 e $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_3$, ocorreu uma redução da DQO em 32 % (1.292 mg L^{-1}) e 38 % (1.178 mg L^{-1}), respectivamente, além disso verificaram que a cor foi totalmente removida por ambos os processos, porém o tratamento por $\text{TiO}_2/\text{UVA}/\text{O}_2$ não reduziu significativamente a DQO e removeu apenas 10 % da cor.

DE CAPRARIIS *et al.*, (2017a) verificaram que a fase aquosa gerada no processo de pirólise da madeira de choupo para produzir o bio-óleo continha uma alta concentração de compostos orgânicos (carbono orgânico total igual a 82.700 mg L^{-1}) e pH ácido igual a 3, para o descarte dessa fase sem prejudicar o meio ambiente, realizou-se o estudo do seu tratamento. Determinaram que o teor da fase aquosa (resíduo líquido) gerada no processo foi de 15 a 30 %

em relação a biomassa utilizada. O tratamento do resíduo líquido foi realizado por meio da adsorção em *biochar* provindo da madeira de choupo e produzido a 550 e 750 °C, sendo que para esta temperatura o *biochar* também foi ativado com NaOH. Observou-se que o *biochar* produzido a 750 °C removeu 90 % do carbono orgânico total (COT), ou seja, ao final do tratamento o resíduo continha 8.270 mg L⁻¹ de composto orgânico.

SILVA *et al.* (2017) estudaram a degradação dos compostos orgânicos presente na fase aquosa da pirólise das fibras de coco por meio do tratamento eletroquímico (oxidação eletroquímica) como pré-tratamento, combinado ao tratamento biológico, pois esse efluente contém alta concentração de compostos orgânicos, como furfural e compostos fenólicos. No tratamento eletroquímico adicionou-se cloreto de sódio (1,2 e 2,9 g L⁻¹) em 50 mL de efluente, utilizou como eletrodos um ânodo dimensionalmente estável, um cátodo de platina, e um eletrodo de referência de hidrogênio e aplicou-se tensão (1,5 a 2,5 V) durante 60 min. No tratamento biológico, para a oxidação dos compostos orgânicos utilizaram os microorganismos *Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.* e *Acinetobacter sp.* para tratar 10 mL de efluente. A combinação do tratamento eletroquímico ([NaCl] = 1,2 g L⁻¹ e 2,0 V) e biológico (*Bacillus sp.*) reduziu a demanda química de oxigênio (DQO) de 152.533,3 mg L⁻¹ para 28.800 mg L⁻¹.

O tratamento dos efluentes podem ocorrer por processos convencionais como flotação, físico-químicos (coagulação e floculação), métodos biológicos (tanques de estabilização e oxidação biológica). Por vezes, apenas os processos convencionais não são suficientes para remover os poluentes, deste modo propõe-se a utilização também de outros processos como os oxidativos avançados e os eletroquímicos.

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os avanços tecnológicos têm proporcionado o aumento das atividades industriais, agrícolas e urbanas, porém, isto intensificou a geração de águas residuárias e conseqüentemente o seu descarte que, por vezes, mesmo após tratamentos tem sido fonte de poluição dos corpos hídricos, tornando-se uma das principais preocupações ambientais. Normalmente, os efluentes contêm compostos orgânicos recalcitrantes que resistem a tratamentos convencionais, como coagulação, oxidação biológica e adsorção, e mesmo quando em baixas concentrações podem

ser altamente tóxicos (MOREIRA *et al.*, 2018). Deste modo, tem-se estudado o tratamento de águas residuárias que contém altas concentrações de compostos orgânicos por meio dos processos oxidativos avançados (POAs), pois são considerados métodos altamente eficiente devido a capacidade de obter a degradação de poluentes recalcitrantes devido, podendo até mesmo atingir a sua total mineralização resultando em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos (RAHIM POURAN *et al.*, 2015).

Os POAs baseiam-se na geração de radicais com alto poder oxidante e reatividade elevada, destacando-se o radical hidroxila (OH^\bullet). Este radical tem um alto potencial de redução ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), perdendo apenas para o flúor ($E^0 = 3,03 \text{ V}$), sendo maior que o ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro ou oxigênio, conforme pode ser observado na Tabela 3, e reage rapidamente de forma não seletiva, degradando as moléculas orgânicas dissolvidas em moléculas menores, podendo mineralizá-las completamente (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; PLGNATELLO, 1992).

Tabela 3: Potencial de redução de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial de redução (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical Hidroxila (OH^\bullet)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,50
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,36
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: LIDE *et al.*, (2005)

Os POAs se dividem em dois métodos, conforme a Tabela 4, os não fotoquímicos que incluem quatro modos de geração dos radicais OH^\bullet na ausência de luz, sendo que três deles baseiam-se na utilização do ozônio (O_3) meios alcalinos, com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou um catalisador e o quarto emprega-se o íon ferroso (Fe^{2+}) como catalisador (processo Fenton), e os métodos fotoquímicos, o qual utiliza a luz ultravioleta junto com O_3 , H_2O_2 e Fe^{2+}

para gerar os radicais OH^\bullet , normalmente emprega-se este método quando os não fotoquímicos não são capazes de oxidar os poluentes orgânicos (SHARMA *et al.*, 2018).

Tabela 4: Diferentes tipos de POAs.

Processos Oxidativos Avançados	
Não fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozônio para pH elevado	Ozônio + UV
Ozônio + peróxido de hidrogênio	Peróxido de hidrogênio + UV
Ozônio + catalisador	Ozônio + peróxido de hidrogênio + UV
Peróxido de hidrogênio + íon ferroso	Peróxido de hidrogênio + íon ferroso + UV
	Catalisador + UV

Fonte: Adaptado de SHARMA *et al.*, (2018).

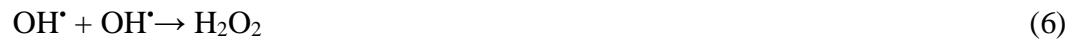
Nas últimas duas décadas, o processo Fenton mostrou-se altamente eficaz para a oxidação de diversos poluentes orgânicos resistentes à biodegradação (DIYA'UDDEEN *et al.*, 2015). Esse processo apresenta um tempo de reação menor para mineralizar compostos orgânicos quando comparado a outros POAs, como ozonização, irradiação UV, H_2O_2 ou uma combinação de irradiação UV e H_2O_2 (BAHRI *et al.*, 2018).

3.5.1 Processo Fenton

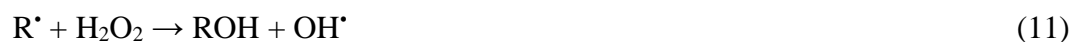
A clássica reação Fenton (reação 1) consiste na oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}), utilizado como catalisador, em íons férricos (Fe^{3+}) para decompor o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o qual é continuamente consumido, e assim ocorra a geração de espécies ativas de oxigênio, como o radical hidroxila, que oxidam os compostos orgânicos e inorgânicos. Além desta, pode ocorrer a reação chamada Fenton-like (reação 2) em que os íons Fe^{3+} gerados são reduzidos pela reação com o H_2O_2 em excesso para formar novamente íons Fe^{2+} , e assim produzir mais radicais, entretanto essa reação é mais lenta que a reação Fenton, mas permite a regeneração dos íons Fe^{2+} em um mecanismo cíclico eficaz, e o radical hidroperoxil ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) gerado pode também contribuir na degradação dos compostos orgânicos. Outras reações (3 a 5) também podem ocorrer durante esse processo. (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; SYCHEV; ISAK, 1995).



As reações de 2 a 5 representam as limitações químicas do processo Fenton, pois o peróxido de hidrogênio é consumido para obter a regeneração do íon ferroso e os radicais gerados (OH^\bullet e $\text{}^\bullet\text{O}_2\text{H}$) ao invés de degradar os poluentes orgânicos, acabam reagindo com os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Também podem ocorrer reações (6 a 9) entre os radicais gerados (OH^\bullet e $\text{}^\bullet\text{O}_2\text{H}$) e o peróxido de hidrogênio (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



Após a geração do OH^\bullet , o mesmo reage com o composto a ser degradado, simbolizado por RH na reação 10, resultando na formação de intermediários, ROH e ROO^\bullet , reações 11 e 12, respectivamente, podendo ocorrer a degradação completa dos poluentes orgânicos (BAHRI *et al.*, 2018).



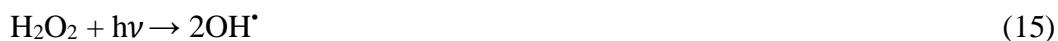
O processo Fenton apresenta algumas vantagens, como seu alto desempenho e simplicidade, podendo ser operado em temperatura ambiente e pressão atmosférica, para a

oxidação de compostos orgânicos, além de não ser tóxico, pois o H₂O₂ pode se decompor em espécies ambientalmente seguras como água e oxigênio. No entanto, durante esse processo pode ocorrer o acúmulo dos íons Fe³⁺ no sistema e a reação Fenton não acontece uma vez que todos os íons Fe²⁺ são consumidos, necessitando de concentrações mais altas desse íon que consequentemente eleva o custo operacional. Outra desvantagem está relacionada ao pH para obter um melhor desempenho do processo, pois é limitado, tendo de ser em torno de 3 (WANG *et al.*, 2016).

Para melhorar o processo Fenton, tem-se estudado sobre a combinação do H₂O₂ com íons Fe²⁺ (Fe²⁺ e/ou Fe³⁺) e radiação UV que produz mais radicais hidroxila em comparação ao método convencional de Fenton ou fotólise, devido a ação fotolítica da radiação, que consequentemente aumenta a taxa de degradação de poluentes orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Sendo assim, o processo foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺ ou Fe³⁺/UV) é um dos mais pesquisados, pois tornou-se uma alternativa atraente para o tratamento de efluentes devido à possibilidade de utilizar uma fonte de energia renovável, como a energia solar, e baixa concentração do catalisador (CLARIZIA *et al.*, 2017).

3.5.2 Processo foto-Fenton solar

No processo foto-Fenton, a radiação UV auxilia na regeneração foto-química dos íons Fe²⁺ por foto-redução dos íons Fe³⁺ (reação 13 e 14), beneficiando a geração dos radicais hidroxila e consequentemente a degradação dos poluentes. Além dessas reações, pode ocorrer a fotólise direta do H₂O₂ para produzir mais radicais hidroxila, conforme a reação 15, porém, na presença de complexos de ferro, estes absorvem fortemente a radiação, e esta reação contribuirá em menor grau na foto-degradação dos compostos orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CLARIZIA *et al.*, 2017; PLGNATELLO, 1992).



No entanto, segundo DOUMIC *et al.*, (2015) a aplicação do processo foto-Fenton apresenta algumas limitações, como:

- O processo pode não ser benéfico caso aplicado em efluentes que apresentam forte coloração, pois tem-se uma redução na penetração da luz;
- Não pode ser utilizado em efluentes de caráter alcalino, pois esse processo funciona de forma eficiente sob condições ácidas, pH ótimo em torno de 3, para evitar a precipitação de ferro e promover a eminência das espécies do complexo iônico férrico fotoativo (FeOH^{2+}) em solução;
- Podem ser formados complexos férricos-orgânicos, limitando a foto-redução do Fe^{3+} e assim reduzir a geração de radicais;
- Altas concentrações de íons inorgânicos induzem reações de eliminação de radicais hidroxila e formação de complexos de íons férricos inorgânicos que também prejudicam a geração desses radicais.

Diante disso, pesquisas estão sendo desenvolvidas sobre o processo foto-Fenton mediado por um ligante orgânico, como o ferrioxalato, pois tem-se maiores rendimentos quânticos devido à elevada absorção de UV dos policarboxilatos de Fe^{3+} , acelerando a regeneração do íon ferroso e, portanto, produzindo uma maior quantidade de radicais hidroxila. Além disso, o complexo ferrioxalato pode absorver a radiação até um comprimento de onda de $\lambda < 550 \text{ nm}$, utilizando assim a luz solar com mais eficiência, como também reduzem a formação de complexos estáveis e inibe a precipitação de ferro mesmo em pH próximo do neutro (5-6) (DOUMIC *et al.*, 2015). (MIKLOS *et al.*, 2018).

A aplicação de uma reação foto-Fenton solar mediada por complexos ferrioxalato para tratar contaminantes e águas residuais de diferentes fontes industriais tem sido recentemente relatado, por exemplo, efluentes da indústria farmacêutica (DURÁN; MONTEAGUDO; MOHEDANO, 2006), da indústria têxtil (DOUMIC *et al.*, 2015) e da refinaria de petróleo (ESTRADA-ARRIAGA *et al.*, 2016). Um ligante orgânico permite trabalhar em pH mais alto ($\text{pH} > 3,0$), sem que ocorra a precipitação do ferro, gerando mais íons Fe^{2+} , conforme a reação 16, pois o ligante doa um elétron ao metal permitindo sua redução, e conseqüentemente gera-se mais radicais hidroxila, contribuindo para uma melhor eficiência de remoção de poluentes (WANG *et al.*, 2016).



DURÁN *et al.*, (2015), estudou sobre o tratamento de efluentes gerados na indústria de bebidas por meio do processo foto-Fenton mediado por complexos ferrioxalato, como uma alternativa para reduzir o tempo total de tratamento necessário para procedimentos convencionais de digestão anaeróbia em uma planta piloto de coletor parabólico (CPC). Foram adicionado peróxido de hidrogênio, sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para formar complexos de ferrioxalato por causa de sua sensibilidade à luz. A condição de trabalho: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 460 \text{ mL h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2.100 \text{ mL h}^{-1}$, $[\text{Fe}]_{\text{inicial}} = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,79$, média de energia solar = 35,8 Wh, após 55 e 125 min de tratamento obteve-se remoção em 70,6% e 96,6% do carbono orgânico total, ($\text{COT}_{\text{inicial}} = 1.386,8 \text{ mg L}^{-1}$) respectivamente. Além disso, este processo removeu completamente a toxicidade e a DQO e removeu 99,8 % do BOD_5 .

COSTA *et al.*, 2018, realizaram o tratamento do efluente do biodiesel por meio do processo de coagulação/floculação, seguido do foto-Fenton Solar mediado por ferrioxalato. Para o tratamento de coagulação-floculação utilizou-se $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e obteve-se remoção da turbidez e da cor aparente. O processo foto-Fenton Solar foi empregado durante 6 h, com o intuito de reduzir a demanda química de oxigênio e toxicidade. Para isto, utilizou um volume de 800 mL de efluente, adicionou-se o peróxido de hidrogênio (500 mg L^{-1}), oxalato de potássio em intervalos de 50 KJ m^{-2} de radiação UVA acumulada, na razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{ligante}$ foi fixado em 1:3. A concentração de íons de ferro de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, permitido uma redução de DQO e DBO_5 em 72 % e 76 %, respectivamente. A toxicidade aguda para o *Vibrio fischeri* foi reduzida de 70 % para 6 %.

3.6 TRATAMENTO ELETROQUÍMICO

O tratamento eletroquímico consiste basicamente no uso da eletricidade para tratar diferentes tipos efluentes, por exemplo, aqueles provenientes da indústria têxtil (S. H. LIN; C.F.PENG, 1994), indústria de curtume (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001), de papel (MANSOUR, KSENTINI E ELLEUCH, 2007), estações de combustíveis (COSTA *et al.*, 2016) e da indústria de semicondutores (AOUDJ, KHELIFA E DROUICHE, 2017).

Essa tecnologia foi utilizada pela primeira vez em 1889 no Reino Unido. Mas, a sua aplicação necessitava de um investimento consideravelmente elevado e do fornecimento de energia elétrica o que encarecia o processo, limitando assim o seu uso. No entanto, os estudos

continuaram, e a tecnologia foi aprimorada, tornando esse tratamento mais eficiente, compacto e com menor custo (CHEN, 2004), tornando possível seu emprego como processo economicamente alternativo quando os métodos convencionais têm dificuldade em reduzir a contaminação (GÜVEN, PERENDECI E TANYOLAÇ, 2009). Dentre os diferentes tipos de tratamento eletroquímico, tem-se a eletroflotação (CHEN, 2004)

3.7 ELETROFLOTAÇÃO

LLERENA, HO E PIRON (1996) relataram que a primeira patente do processo nomeado eletroflotação foi registrado em 1904, na cidade de Londres, tendo como responsável o Francis Edward Elmore. A técnica foi desenvolvida para separar, por ação da corrente elétrica, partículas de minerais, ou aquelas com características semelhantes, que estivessem presentes num líquido (ELMORE, 1904).

O processo de eletroflotação consiste basicamente na eletrogeração de bolhas de gases de oxigênio (O₂) e de hidrogênio (H₂), formadas no ânodo (reação 17) e no cátodo (reação 18 e 19), respectivamente, devido a eletrólise da água. Essas são as principais reações que ocorrem nos eletrodos durante o processo de eletroflotação (AOUDJ; *et al.*, 2015; SELVARAJ *et al.*, 2018).



Essa geração ocorre devido basicamente a três possíveis etapas de reação, a primeira é a adsorção do hidrogênio na superfície do eletrodo (M) denominada reação de Volmer (reação 20), posteriormente, ocorre a dessorção do hidrogênio por meio da reação de Heyrovsky (reação 21), onde sobre o hidrogênio adsorvido são descarregadas moléculas de água, ou por meio da reação de Tafel (reação 22), onde duas moléculas de hidrogênio adsorvidas ao eletrodo se recombinam formando o gás hidrogênio (ANDRZEJ, 1998; CORREIA; MACHADO, 1998; THOMAS; NOBE, 1970).



CRUZ, DUTRA e MONTE (2016) e SELVARAJ *et al.*, (2018) relataram que quando o cloreto de sódio (NaCl) está presente no efluente, ou são adicionados para melhorar a condutividade do meio, sua eletrólise gera íons de sódio (Na⁺) e íons cloreto (Cl⁻), isto viabiliza a geração de espécies ativas de cloro, e conseqüentemente, paralelo ao processo de eletroflotação, ocorre a oxidação eletroquímica, proporcionando a degradação dos compostos orgânicos. O gás cloro (Cl₂), cloreto (Cl⁻), ácido hipocloroso (HClO), e o íon hipoclorito (ClO⁻), são os principais agentes de oxidação indireta utilizados no tratamento de efluentes (MOREIRA *et al.*, 2018). De acordo com GARCIA-SEGURA *et al.*, (2015), o íon Cl⁻ em contato com o ânodo, gera o Cl₂ (reação 23). Este, por sua vez, se difunde no ânodo, sendo rapidamente hidrolisado formando o HClO e ClO⁻ (reação 24), os quais estão em equilíbrio (reação 25).



A geração dos agentes oxidantes depende do pH do efluente e conseqüentemente influencia a eficiência de oxidação dos compostos. Em meio ácido, até pH 3, prevalece a geração do Cl₂, quando o pH varia entre 3 e 8, predomina-se a geração do HClO, e em meio básico, pH acima de 8, ocorre a geração de ClO⁻. Nota-se que a oxidação dos compostos orgânicos é mais eficiente em meio ácido, pois, o HClO e Cl₂ tem potencial de redução padrão maior, 1,49 e 1,36 V/SHE, respectivamente, quando comparado com ClO⁻, que é igual a 0,89 V/SHE (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2017).

Os gases são gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo na forma dissolvida e apenas uma fração evolui em forma de bolhas, esta relação foi expressa como eficiência de desprendimento do gás (Equação 26) (VOGT, 1984).

$$f_N \equiv \frac{N_G}{N_D} \quad (26)$$

Em que N_G é a densidade do fluxo de bolha e N_D é a densidade do fluxo de gás dissolvido.

VOGT (1984) verificou que o aumento da densidade de corrente de eletrólise proporcionou um maior desprendimento do gás. No entanto, no estudo realizado por CHIN KWIE JOE *et al.*, (1988) verificaram que a densidade foi proporcional ao raio médio das bolhas geradas eletroquimicamente, o qual foi determinado experimentalmente por meio da Equação 27.

$$R_s = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{R_{d,i}^3}{n}}{\sum_{i=1}^n \frac{R_{d,i}^2}{n}} = \frac{3V_d}{4A_d} \quad (27)$$

Em que R_s é o raio médio de bolhas de Sauter (m), R_d é o raio médio de bolhas destacadas (m), n é o número de bolhas, V_d é volume médio de bolhas evoluídas (m^3), A_d é a área média da seção reta das bolhas destacadas (m^2).

Além do raio médio, pode-se determinar a eficiência de evolução de bolhas de gás (η_b) (Equação 28), a taxa de produção teórica de bolhas de gás ($v_{g,o}$) (Equação 29), e a frequência das bolhas destacadas (ω) (Equação 30) (CHIN KWIE JOE *et al.*, 1988).

$$\eta_b = \frac{v_{g,b}}{v_{g,o}} \quad (28)$$

$$v_{g,o} = \frac{i_g V_M T}{n_e F 298} \quad (29)$$

$$\omega = a_1 i_b^{n_1} \quad (30)$$

Em que $v_{g,b}$ é a taxa de produção de gás ($m s^{-1}$), i_g é a densidade de corrente elétrica com geração total de gás ($kA m^{-2}$), V_M é o volume de 1,0 mol do gás ($V = 24,5 \times 10^{-3} m^3 mol^{-1}$ a

298 K e 101 kPa), T é a temperatura (K), n_e é o número de elétrons que participam da reação, F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), a_1 e n_1 são parâmetros que dependem fortemente da temperatura, e i_b é a densidade de corrente elétrica usada para geração de bolhas de gás (kA m^{-2}).

VENKATACHALAM (1992) relatou que no processo de eletroflotação, a formação dos gases de hidrogênio e oxigênio ocorrem em três etapas de processos físicos. A primeira etapa, denominada nucleação, consiste na formação de bolhas de gases na superfície do eletrodo em locais de nucleação, as quais estão presentes em superfícies reais que apresentam ranhuras, rugosidade. Na segunda etapa, ocorre o crescimento das bolhas, pois ao estar aderida a superfície do eletrodo, a mesma aumenta de tamanho devido ao suprimento do gás dissolvido no líquido ao seu redor e pela alta pressão interna da bolha. E por fim, a terceira etapa é o desprendimento das bolhas, devido as forças adesivas, responsável pela interação entre as bolhas e a superfície, não serem mais suficientes.

Após o desprendimento das bolhas de gás, estas entram em contato com partículas em suspensão e o aumento desta combinação de bolhas e partículas, provoca a sua flutuação e as direcionam para a superfície do reator, onde o poluente suspenso pode ser removido (MELCHORS *et al.*, 2016; PALOMINO ROMERO *et al.*, 2013).

Segundo CHEN (2004), a eficiência do processo de eletroflotação está associado a remoção dos poluentes, a qual depende do tamanho das bolhas de gás eletrogeradas. Estas, por sua vez, são influenciadas pelo pH do meio, material do eletrodo, densidade de corrente e do arranjo dos eletrodos. A eficiência do processo também pode ser avaliada quanto ao consumo de energia, o qual depende do arranjo dos eletrodos e da condutividade da solução.

O ajuste do pH do meio é necessário principalmente quando deseja-se trabalhar com a geração de um único gás, pois as bolhas de H_2 provoca o aumento do pH devido a presença do OH^- (reação 2), e a geração de O_2 reduz drasticamente o pH do meio (reação 1). Em relação ao tamanho das bolhas, para o gás de H_2 , ela será menor em meio alcalino, onde a concentração de OH^- prevalece, aproximadamente $20 \mu\text{m}$, enquanto que o O_2 é cerca de $200 \mu\text{m}$, mas este será menor em meio ácido, onde se tem uma maior concentração de H^+ . (VENKATACHALAM, 1992).

BANDE *et al.*, (2008) estudaram a remoção do óleo da emulsão óleo-água, por meio da eletroflotação, e observaram que quanto maior a intensidade de corrente aplicada, mais bolhas de gases de hidrogênio e oxigênio se formaram nas superfícies dos eletrodos,

aumentando o contato entre as bolhas e o óleo, possibilitando assim a sua remoção para o topo da solução. Mas deve-se notar que caso essa densidade ultrapasse o valor de 100 mA cm^{-2} , pode ocorrer a coalescência das bolhas geradas (VENKATACHALAM, 1992). KOREN E SYVERSEN (1995) relataram que o aumento da densidade de corrente promove a redução do diâmetro das bolhas geradas. Aplicou-se a densidade por pulso, a cada 30 s, variando de 2 a $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, o diâmetro variou entre < 10 e $15 \mu\text{m}$, mas quando a mesma foi constante, o tamanho da bolha foi de $20 \mu\text{m}$.

O material do eletrodo também influencia no tamanho das bolhas (Figura 4), por exemplo, para a geração de H_2 em meio ácido, o tamanho da bolha de H_2 pode aumentar ou diminuir a depender do eletrodo que está sendo empregado (VENKATACHALAM, 1992).

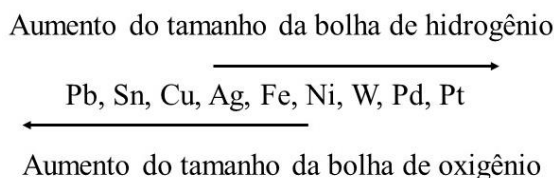


Figura 4: Variação do tamanho das bolhas de gás eletrogeradas em função do material do eletrodo

Fonte: Adaptado de VENKATACHALAM (1992).

Deste modo, os eletrodos são os componentes mais importantes do processo de eletroflotação, pois está diretamente relacionado com geração de bolhas (CHEN, Guohua, 2004). O aço inoxidável, normalmente empregado como cátodo, é o mais utilizado no processo, pois consiste em uma liga metálica de baixo custo, altamente resistente a corrosão (AOUDJ et al., 2015; CUNHA; DUTRA, 2014). CHEN (2004) relatou que o ferro, e o alumínio quando utilizados para a produção de O_2 , apesar de serem baratos, são solúveis e devido a superfície grosseira, as bolhas geradas são grandes. O grafite e óxido de chumbo são eletrodos de baixo custo, mas o sobrepotencial de evolução de O_2 é elevado, já o eletrodo de platina (Pt) é mais estável, porém é mais caro, e o dióxido de chumbo (PbO_2) pode gerar poluição secundária. Sendo assim, o ânodo dimensionalmente estável (ADE), constituídos de titânio revestido com óxido de rutênio (RuO_2), óxido de irídio (IrO_2) e de combinação de óxidos de metais, tem se destacado por ser quimicamente estável e possuir alta evolução de cloro, sendo o mais utilizado na eletroflotação (AOUDJ et al., 2015; CUNHA; DUTRA, 2014).

Quanto ao arranjo dos eletrodos, estes estão disponíveis na base do reator, normalmente distribuídos horizontalmente, onde o ânodo está separado do cátodo a uma distância entre 10 e 50 mm, conforme ilustrado na Figura 5a, esse espaçamento é necessário para evitar um curto-circuito entre os eletrodos. Por vezes, devido a essa distância, caso o efluente tenha baixa condutividade, tem-se um maior consumo de energia, podendo ser reduzido com adição de um eletrólito suporte, o qual irá contribuir para o aumento da condutividade, diminuindo a queda ôhmica e conseqüentemente o consumo de energia. Além disso, esse arranjo horizontal não garante uma rápida dispersão das bolhas na solução, podendo favorecer o aumento do tamanho das mesmas, pois é provável que ocorra a coalescência das bolhas de O₂ geradas no ânodo que estará abaixo do cátodo, prejudicando assim a eficiência do processo. Frente a isso, os eletrodos podem estar disponíveis verticalmente no reator (Figura 5b), isto permite uma menor distância entre eles (até 2 mm), resultando em um menor consumo de energia. Além disso, esse arranjo vertical proporciona uma maior dispersão das bolhas, favorecendo a eficiência do processo (CHEN, 2004; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

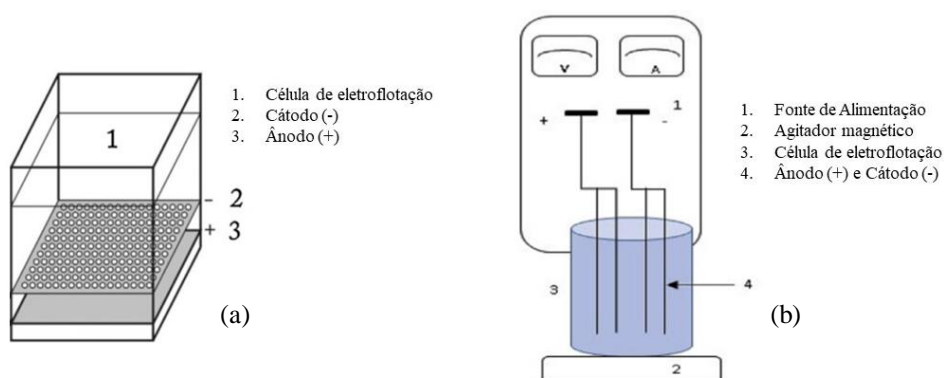


Figura 5: Arranjo de eletrodos na horizontal (a) e na vertical (b).

Fonte: Adaptado de KHELIFA *et al.*, 2013 (a) e MELCHIORS *et al.*, 2016 (b).

As vantagens do processo de eletroflotação são diversas (LLERENA, HO e PIRON, 1996; NAHUI *et al.*, 2008; BANDE *et al.*, 2008; KYZAS e MATIS, 2016; PINTOR *et al.*, 2016; SELVARAJ *et al.*, 2018), como:

- Este processo utiliza eletrodos insolúveis que reduz a produção de lodo nocivo, diferente da eletrocoagulação, pois esta utilizar eletrodos sacrificiais, normalmente ferro e/ou alumínio que geram lodo contendo esse material impossibilitando a reutilização dos mesmos;

- As unidades de eletroflotação requerem menos manutenção e custos de funcionamento econômicos quando comparadas com outras unidades de flotação convencional;
- Na eletroflotação, também chamada de flotação eletrolítica, ocorre a geração de microbolhas que proporcionam a remoção de partículas ultrafinas presentes no efluente, possibilitando assim seu tratamento, os quais não seriam tratados eficientemente por métodos de flotação convencional;
- A quantidade de bolhas geradas pode ser controlada em função da densidade de corrente e da condutividade da solução;
- O equipamento de eletroflotação é confiável e seguro em operação, pois a tensão aplicada é baixa (na faixa de 5-20 V);
- Equipamentos compactos viabilizando o seu uso em espaços limitados;
- A velocidade da reação pode ser controlada através da densidade de corrente, pois, de modo geral, quanto maior o seu valor, menor será o tamanho das bolhas e maior o seu fluxo;
- Devido a geração eletrolítica dos gases, não se faz necessário a estocagem do gás comprimido;
- Proporciona remoção rápida dos poluentes;
- Produz menos lodos;
- Baixo custo;
- Remoção de óleos solúveis, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO);
- Alta eficiência;
- Bolhas de gás eletrogeradas de pequeno tamanho, o qual varia entre 10 e 100 μm , possibilitando a remoção de partículas finas e ultrafinas (DA CRUZ; DUTRA; MONTE, 2016; VENKATACHALAM, 1992). Pois, bolhas mais finas tem maior área de contato com as partículas em suspensão (LLERENA; HO; PIRON, 1996);
- As bolhas são uniformemente dispersas no sistema (AOUDJ et al., 2015);
- Possibilita a automação do processo, facilitando a sua operação e pode ser controlado apenas regulando a densidade de corrente (AOUDJ et al., 2015);

A desvantagem é o consumo de energia elétrica, mas esse pode ser reduzido, otimizando o processo, de modo a controlar a geração em excesso do O₂ e H₂ e minimizar a resistência eletrolítica da célula (LLERENA; HO; PIRON, 1996).

A eletroflotação possibilita a geração separadamente ou concomitantemente dos gases de H₂ e O₂, sendo que a influência do pH é melhor observada quando gera-se um único gás (VENKATACHALAM, 1992). Isto pode ser visto no trabalho desenvolvido por Selvaraj e colaboradores.

SELVARAJ *et al.*, (2018) estudaram sobre a remoção do cromo (III) presentes em efluentes de curtume através do processo de EF sem adição de surfactantes e de eletrodos de sacrifício. O reator utilizado continha duas câmaras, nas quais estavam instalados o ânodo (Ti/TiO₂-RuO₂) e cátodo (Ti) separadamente, e divididas por uma membrana de Nafion®N-117. Nos experimentos aplicou-se densidade de corrente de 100 mA cm⁻², em meio ácido inicialmente (pH: 4,4 ± 0,25) e após 180 min de eletrólise, removeu 98% do cromo (III). Observou que durante o processo ocorreu variação do pH, sendo que até 11,52 ± 0,25, e 151 min de tratamento, ocorreu remoção de 89 % do cromo (III) e geração de espumas, porém ao atingir o pH 12,47 ± 0,17, ocorreu remoção apenas de 9 %. A remoção é resultado da reação entre o OH⁻, gerado no cátodo (reação 3), e proteínas e lipídios, presentes no efluente, que formou um complexo carregado negativamente, o qual reagiu com o cromo (III), formando um complexo insolúvel (proteína-lipídio-Cr(OH)₃), o qual foi removido pelo H₂ gerado no ânodo. O hidróxido de cromo III (Cr(OH)₃) presente na espuma, foi recuperado e utilizado no curtume de couro bovino.

CRUZ, DUTRA E MONTE (2016) pesquisaram sobre alguns parâmetros que influenciam no tamanho das bolhas geradas no processo de eletroflotação, como a geometria do cátodo (aço inoxidável), pH, densidade de corrente e coletor, e fizeram as seguintes observações.

- O tamanho das bolhas é influenciado pelo pH do meio e a densidade de corrente aplicada.
- No estudo observou que o diâmetro das bolhas de H₂ diminuem com aumento do pH, pois quando maior a concentração de íons OH⁻, menor o diâmetro.
- Quanto as bolhas de O₂ geradas no cátodo, observou que quanto maior o pH, maior é diâmetro das bolhas.

- A geração de Cl^- ocorre em meio ácido.
- Ao comparar cátodo em placa e em malha, neste as bolhas foram menores, pois a tensão superficial é menor contribuindo assim para o desprendimento das bolhas.
- O aumento da densidade de corrente, aumenta a concentração de gases dissolvidos na superfície do eletrodo, aumentando assim sua concentração na camada difusional, diminuindo o tempo de nucleação, contribuindo assim para geração de bolhas com tamanhos menores.
- Quanto menor o tamanho da bolha, maior é a remoção de partículas, pois aumenta a taxa de colisão entre as mesmas.
- O diâmetro médio da bolha é maior de acordo o aumento da concentração do coletor, pois, a densidade de corrente é reduzida, devido provavelmente a passivação da superfície do eletrodo.

MOTA *et al.*, (2015) investigaram a aplicação da eletroflotação no tratamento de soluções sintéticas de efluentes da lavagem de solo contaminado por fluidos de perfuração de poços de petróleo, com o intuito de remover partículas de chumbo, bário e zinco. Para isto os eletrodos utilizados foram malhas de aço inoxidável, coletor dodecil sulfato de sódio, aplicou uma densidade de corrente de 350 A m^{-2} durante 20 min, e o pH ajustado para 10. O processo mostrou-se eficiente, pois proporcionou uma remoção de 97 % do chumbo, bário e zinco.

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE) e no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia (LSinCrom) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP). Como também no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) e no Laboratório de Análises Cromatográficas (LAC) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) Campus São Cristóvão.

4.1 ESQUEMA DO DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

A pesquisa foi desenvolvida conforme o fluxograma apresentado na Figura 6. Na etapa de produção de alimentos, temos a geração do produto e do rejeito. No nosso caso, a grão do feijão e a vagem do mesmo. Para aproveitamento da vagem como biomassa, foi realizado a pirólise da vagem de feijão para geração de dois produtos: biochar e bio-óleo, e como consequência o efluente gerado do processo.

O processo de pirólise da vagem de feijão verde foi realizado no LAC/UFS. O efluente gerado foi caracterizado também na LAC/UFS e constatou-se que o mesmo continha alta concentração de carga orgânica (CO), impossibilitando o seu descarte. Deste modo, sugeriu-se a realização de tratamentos deste efluente por meio de diferentes processos, para abatimento da CO.

Devido a sua característica ácida (pH 4,45), foi proposto inicialmente o processo foto-Fenton solar, e ao atingir uma determinada condição de CO, continuou-se o processo de tratamento sequenciando pelo processo de eletroflotação, objetivo principal de estudo deste trabalho. Estas etapas de estudo foram realizadas no LTRE e LsinCrom/ITP.

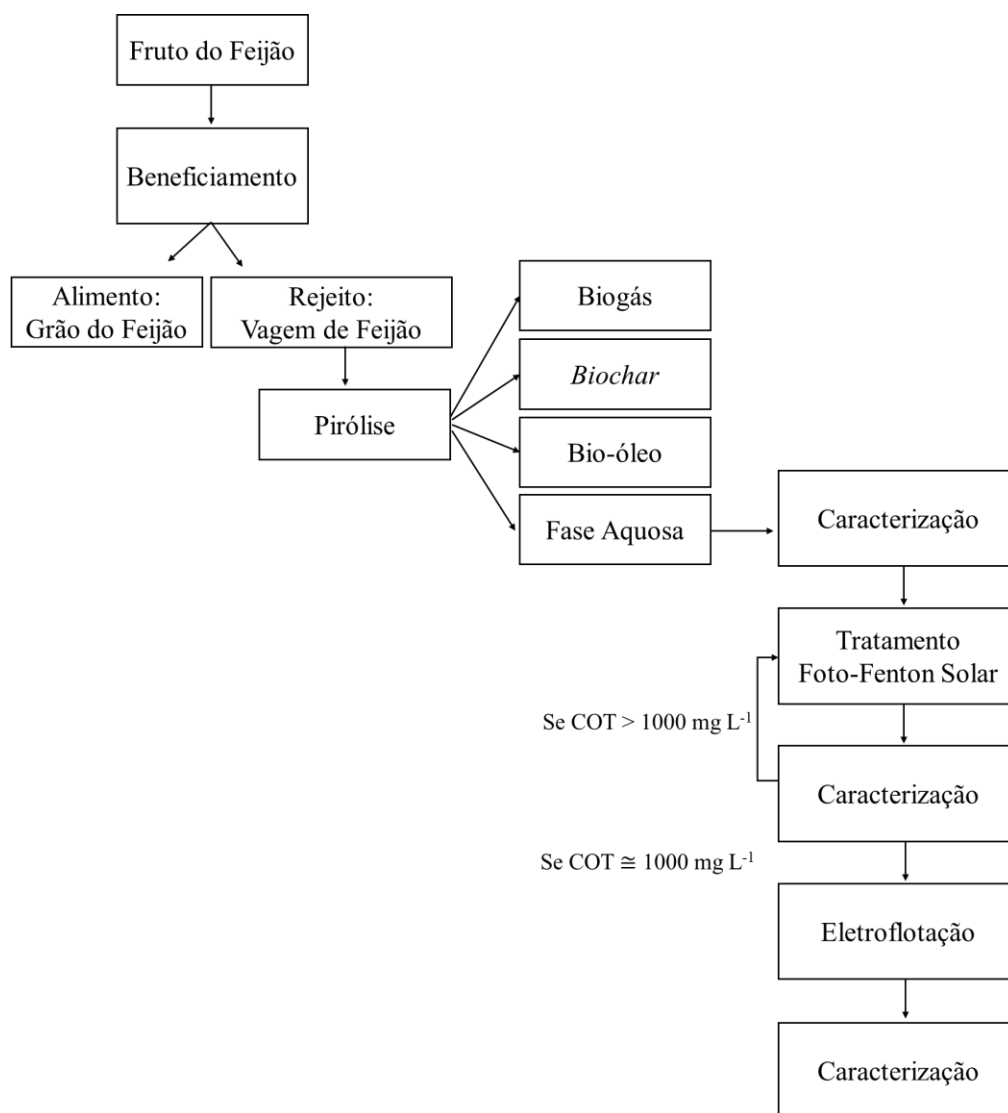


Figura 6: Fluxograma referente ao desenvolvimento da pesquisa.

4.2 FASE AQUOSA DE PIRÓLISE

Foi gerada uma fase aquosa no processo de pirólise da vagem de feijão a 600 °C, 100 mL min⁻¹ N₂ e 30 °C min⁻¹, a qual foi caracterizada determinando a demanda química de oxigênio (DQO) por método colorimétrico, pH/Temperatura por meio do 913 pH Meter (Metrohm), condutividade por meio do Conductivity Meter CD-4301 (Lutron), oxigênio dissolvido (OD) por meio do HI 9143 Microprocessor Auto Cal Dissolved Oxygen Meter (Hanna Instruments), cor aparente por meio do espectrofotômetro DR 5000 (Hach) utilizando comprimento de onda igual a 455 nm, e o carbono orgânico total (COT).

4.3 PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR

Foi realizado o tratamento fase aquosa por meio do processo foto-Fenton solar induzido por ferrioxalato com o intuito de reduzir a carga orgânica, devido a sua alta concentração no efluente bruto. Sendo assim, o experimento foi realizado utilizando 0,04 L do efluente, mantido sob agitação magnética, em um reator encamisado de 100 mL, com temperatura controlada por meio de um banho ultratermostato (Ethik Technology) a 25 °C. Como este processo não era o foco da pesquisa, foi realizado em apenas uma condição tomando como base o estudo desenvolvido por ESTRADA-ARRIAGA *et al.* (2016), pois este estudou o tratamento do efluente de uma refinaria, o qual continha alta concentração de carga orgânica. Foi utilizado 500 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 35 % v/v) (Dinâmica), 20 mg L⁻¹ de Fe²⁺ adicionado como sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O) (Vetec) e 200 mg L⁻¹ de ácido oxálico (H₂C₂O₄·2H₂O) (Vetec) para formar complexo de ferrioxilato. O pH inicial não foi ajustado (pH = 4,48). O experimento foi realizado exposto a luz solar, no horário de 10 às 14 h.

4.4 PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO

4.4.1 Projeto do reator eletroquímico

Para o processo de eletroflotação projetou-se um reator tubular de diâmetro interno de 10 cm e capacidade volumétrica de 4 L, operado em fluxo contínuo e circuito fechado com fluxo ascendente de alimentação. Foi confeccionado com uma coluna de acrílico, flanges de teflon e pontos de coletas laterais ao longo do escoamento. Os eletrodos utilizados foram 7 ânodos DSA[®] De Nora Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ expandido com área total de 864,5 cm², e 6 cátodos de aço inoxidável 316 perfurado, com área total de 741 cm². Estão disponibilizados de forma vertical na base do reator, para favorecer o desprendimento das bolhas eletrogeradas na superfície dos eletrodos e liberação ao meio reacional, promovendo uma remoção de partículas e degradação mais eficiente (CHEN, GUOHUA, 2004). A distância entre os eletrodos foi de 5 mm.

O sistema experimental é composto pelo reator eletroquímico, tanque de mistura com capacidade volumétrica de 1,650 L acoplado ao agitador magnético 753 (Fisatom), bomba centrífuga MB63 (Syllent) de 1/6 CV (0,12 kW), válvula de controle da vazão volumétrica de alimentação do reator eletroquímico, rotâmetro 420 (Conaut) e uma fonte de energia estabilizadora DC Regulated Power Supply SKFA-035 (Skill-tec) (Figura 7).

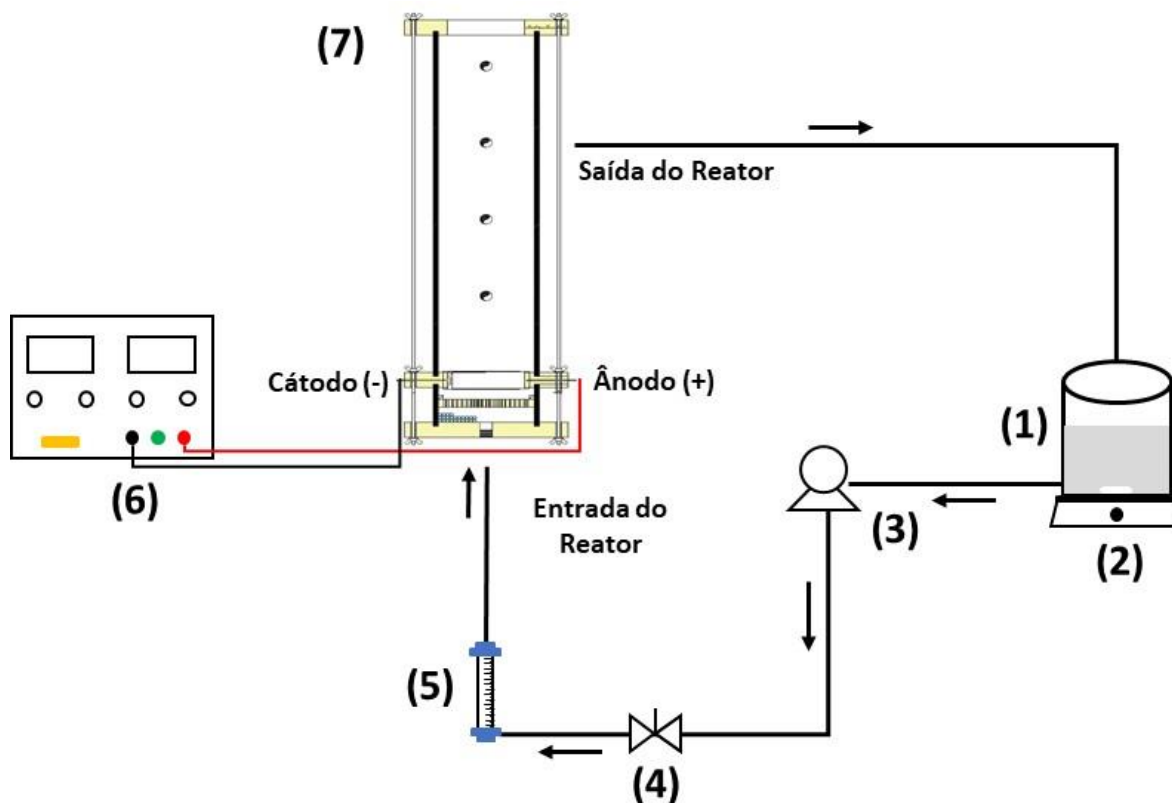


Figura 7: Sistema experimental: (1) tanque de mistura; (2) agitador magnético; (3) bomba centrífuga; (4) válvula de controle da vazão volumétrica de alimentação; (5) rotâmetro; (6) fonte de energia e (7) reator eletroquímico.

4.4.2 Estudo do Processo de Eletroflotação

Para atingir a condição de trabalho condicionado anteriormente ($COT \cong 1000 \text{ mg L}^{-1}$), foi preparado um efluente sintético utilizando a fase aquosa. Esse efluente foi caracterizado antes e depois do processo de eletroflotação em estudo: DQO, pH, condutividade, OD, cor aparente e COT, conforme descrito no tópico 4.2.

O volume de trabalho utilizado para cada etapa foi de 4.5 L de efluente. Foi avaliado três variáveis de processo: eletrólito suporte NaCl P.A. (Neon) em diferentes concentrações (1, 2 e 3 g L^{-1}), estudou-se a partir de 1 g L^{-1} , pois esta é a concentração mínima para que o efluente tenha condutividade suficiente para ocorrer a geração de bolhas, a densidade de corrente elétrica (j) (1,5, 2,5 e 3,5 mA cm^{-1}), sendo este o valor máximo que pode ser aplicado pela fonte de tensão elétrica utilizada, e a vazão volumétrica de alimentação no reator (Q) (40 e 100 L h^{-1}), sendo estes o limite da bomba centrífuga empregada. Nesta etapa não houve correção de pH. O monitoramento do processo foi realizado no tanque de mistura durante os 360 min de eletrólise,

medindo DQO, a temperatura/pH, condutividade e OD. A cor aparente foi mensurada somente no início e fim de cada condição experimental.

A eficiência de remoção do processo foi determinada por meio da seguinte Equação 31.

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (31)$$

Em que %R é o percentual de remoção, C_0 e C_t é a concentração inicial e no tempo t para os parâmetros estudados, respectivamente.

Calculou o consumo de energia (CE) de acordo a equação (32) (HEIDMANN; CALMANO, 2010).

$$EC = \frac{UI}{Q_v \times 1000} \quad (32)$$

Em que CE é Consumo de energia (kWh m^{-3}), U é o potencial da célula (V), I é a intensidade de corrente (A) e Q_v é a vazão volumétrica ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

Foi determinado o tempo de residência (τ), o qual corresponde ao tempo médio que as moléculas permanecem no reator, foi calculado através da Equação 33 (LEVENSPIEL, 1999).

$$\tau = \frac{V_R}{Q_v} \quad (33)$$

Em que V_R é o volume do reator (m^3) e Q_v é a vazão volumétrica de alimentação ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

4.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

4.5.1 Determinação do carbono orgânico total

A remoção da carga orgânica do efluente foi determinada por meio do carbono orgânico total analisado no equipamento da Shimadzu modelo TOC-L CSN no LTA/UFS. As amostras foram filtradas utilizando filtro de $0,45 \mu\text{m}$ e analisadas pelo procedimento de oxidação catalítica à temperatura de $680 \text{ }^\circ\text{C}$ e combustão da amostra sob fluxo de ar durante 5 minutos, com o objetivo de retirar o CO_2 dissolvido nas mesmas. Foram medidas a taxa de carbono total (CT) e, após a purgação de ar, a taxa de carbono inorgânico (CI). Com isso, calculou-se o COT através da diferença entre o CT e o CI.

4.5.2 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

A análise de DQO foi realizada por meio do método colorimétrico de refluxo fechado de acordo APHA, 2012.

Foi determinada a curva de calibração dissolvendo 0,8535 g de biftalato de potássio em 1000 mL de água ultrapura, com concentração teórica de 1000 mg L⁻¹ de O₂. Esta solução foi diluída para obter concentrações de 200, 400, 600, 800 e 1000 mg L⁻¹ de O₂.

Preparou-se a solução digestora: secou em uma estufa a 105 ° C durante 2 horas 10,216 g de dicromato de potássio, em seguida o mesmo foi dissolvido em 500 mL de água deionizada. Feito isto, adicionou-se 167 mL de ácido sulfúrico e 33,3 g de sulfato de mercúrio (II). Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1L, e após o resfriamento da solução, o mesmo foi preenchido com água ultrapura.

Preparou-se da solução catalisadora: Pesou-se 10,12 g de sulfato de prata e dissolveu em 1000 mL de ácido sulfúrico.

Análise de DQO: em tubo de DQO adicionou-se 1,5 mL da solução digestora, 2,5 mL da amostra do efluente e 3,5 mL da solução catalisadora. Os tubos foram colocados em um digestor DRB 200 (Hach) a 150 ° C por 2 h, seguido de resfriamento à temperatura ambiente. As medições de DQO das amostras foram realizadas utilizando o comprimento de ondas de 600 nm no espectrofotômetro DR 5000 (Hach). Amostras de branco foram preparadas substituindo os 2,5 mL de efluente por água ultrapura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FASE AQUOSA

Foi realizada a caracterização da fase aquosa gerada no processo de pirólise a partir da vagem de feijão para produção do bio-óleo, os dados obtidos podem ser observados na Tabela 5, pode-se verificar que essa fase aquosa contém alta concentração de matéria orgânica (COT e DQO), valores estes superiores aos efluentes utilizados nos trabalhos desenvolvidos por DE CAPRARIIS *et al.*, (2017a) e SILVA *et al.*, (2017), tendo seus dados apresentados na Tabela 5. A fase aquosa apresentou característica ácida, boa condutividade, baixa concentração de OD e coloração escura, conforme pode ser visto na Figura 8. Isto mostra o quanto é imprescindível realizar o tratamento dessa fase aquosa para que assim possa ser descartado sem prejudicar o corpo de água receptor.

Tabela 5: Caracterização físico-química das diferentes fases aquosas geradas no processo de pirólise.

Parâmetros	DE CAPRARIIS <i>et al.</i> , 2017a (Madeira de choupo)	SILVA <i>et al.</i> , 2017 (Fibras de coco)	Fase aquosa em estudo (Vagem de Feijão)
COT (mg L ⁻¹)	82.000	-	104.000
DQO (mg L ⁻¹)	-	152.533	344.000
pH	3	-	4,45
Condutividade (mS cm ⁻¹)	-	-	15,43
OD (mg L ⁻¹)	-	-	3,4
Cor (mg L ⁻¹ PtCo)	-	-	33.750



Figura 8: Fase aquosa gerada no processo de pirólise da vagem de feijão.

5.2 PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR

Verificou-se que a fase aquosa em estudo continha alta concentração de matéria orgânica e pH ácido, deste modo, foi proposto o processo foto-Fenton solar. Este processo é altamente eficiente em meio ácido e consiste na produção dos radicais hidroxila (OH^\bullet) capazes de degradar compostos orgânicos recalcitrantes. Este processo torna-se ainda mais eficiente quando mediado por ferrioxalato, e desta forma tem-se maiores rendimentos quânticos, acelerando a regeneração do íon ferroso e assim maior produção do (OH^\bullet) (DOUMIC *et al.*, 2015).

Após o processo foto-Fenton solar, o pH manteve-se ácido (4,15) e determinou-se um percentual de 21 % de eficiência na mineralização restando-se ainda um COT de 82.160 mg L^{-1} . Além disso, verificou-se a redução de aproximadamente 28 % da DQO, restando 249.000 mg L^{-1} . É evidente que faz necessário realizar um estudo mais aprofundado para tornar este processo mais eficiente.

Este efluente ainda não se encontra dentro das especificações de descarte dos órgãos reguladores, CONAMA N° 430/2011 (CONAMA, 2011), necessitando assim continuar o processo de tratamento.

Neste caso, o efluente seria novamente submetido ao tratamento, mas devido a quantidade de fase aquosa disponibilizada ter sido reduzida, a mesma foi utilizada no preparo do efluente sintético de modo que apresentasse um COT $\cong 1000 \text{ mg L}^{-1}$, o qual foi tratado por meio do processo de eletroflotação. A caracterização do efluente sintético está descrita na Tabela 6.

Tabela 6: Caracterização do efluente sintético.

Parâmetros	Fase aquosa em estudo
COT (mg L ⁻¹)	700
DQO (mg L ⁻¹)	780
pH	4,35
Condutividade (mS cm ⁻¹)	0,16
OD (mg L ⁻¹)	2,45
Cor (mg L ⁻¹ PtCo)	90

5.3 ESTUDO DO PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO

5.3.1 Efeito da condutividade

O objetivo de verificar a influência da concentração do eletrólito suporte (NaCl) é devido a condutividade do meio, pois assim pode-se minimizar a resistência elétrica entre os eletrodos, favorecendo a condução dos íons, como também aumentar a geração das espécies ativas de cloro e bolhas do gás cloro (ERYURUK; TEZCAN UN; BAKIR OGUTVEREN, 2018). Desta forma, monitorou-se a condutividade do efluente durante a eletrólise, os dados obtidos estão apresentados no Anexo I. Foi observado que ao decorrer do tempo de processamento, para as diferentes concentrações do NaCl e densidades de corrente, a condutividade do meio foi reduzida, os valores medidos estão descritos na Tabela 7. Além disso, monitorou-se a temperatura e verificou que a mesma se manteve constante (25 °C), mostrando que esta não influenciou no comportamento da condutividade.

Tabela 7: Condutividade (mS cm⁻¹) após o processo de eletroflotação para as condições experimentais estudadas.

j (mA cm ⁻²)	NaCl					
	1 g L ⁻¹		2 g L ⁻¹		3 g L ⁻¹	
	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹
1,5	1,85	1,5	3,54	2,89	5,05	4,1
2,5	1,85	1,43	3,56	2,34	5,82	1,95
3,5	2,04	0,98	3,72	2,65	3,69	4,38

Conforme a Figura 9, pode-se observar que para $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$ e $[\text{NaCl}] = 1, 2 \text{ e } 3 \text{ g L}^{-1}$, a condutividade reduziu de 2,26, 4,55 e 6,23 mS cm^{-1} para 1,85, 3,56 e 5,82 mS cm^{-1} , respectivamente.

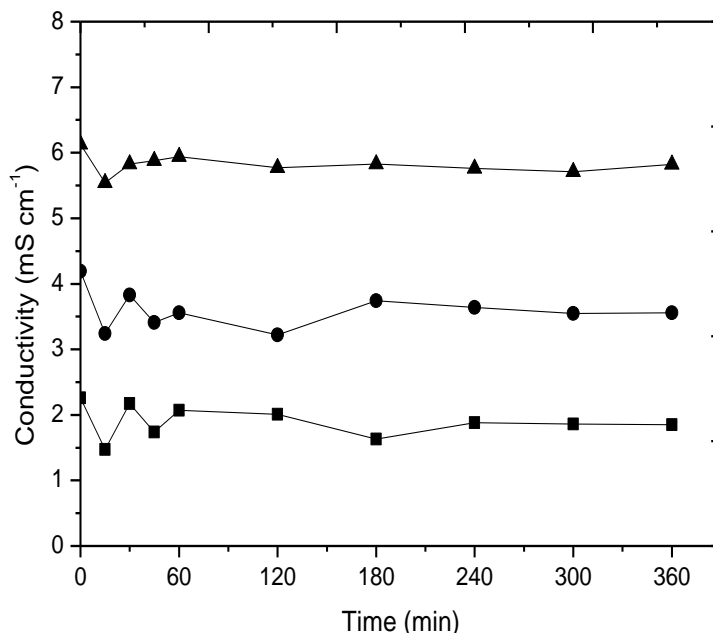


Figura 9: Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise para $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$.

Este fato não favorece o processo eletroquímico, pois essa redução interfere diretamente na resistência elétrica do meio dificultando a condução dos íons, requerendo aplicação de um maior potencial, aumentando assim o consumo de energia elétrica (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017). Porém observa-se que a redução da condutividade varia entre 22 a 7 % do valor inicial, implicando que o aumento da concentração do eletrólito suporta reduz esse efeito.

5.3.2 Efeito do pH

O pH do efluente foi monitorado durante o processo de eletroflotação, os resultados obtidos estão apresentados no Anexo II. Observou-se que para as diferentes concentrações do eletrólito suporte e densidades de corrente, durante o tempo de eletrólise ocorreu aumento do pH, tornando o meio inicialmente ácido, pH igual a 4,35, em torno do pH neutro. Na Tabela 8 consta os valores medidos de pH após 360 min de tratamento.

Tabela 8: O pH após o processo de eletroflotação para as condições experimentais estudadas.

j (mA cm ⁻²)	NaCl					
	1 g L ⁻¹		2 g L ⁻¹		3 g L ⁻¹	
	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹
1,5	6,63	6,65	7,29	7,16	7,52	7,46
2,5	7,27	7,45	7,77	7,99	7,5	7,95
3,5	6,45	7,65	7,19	7,59	7,90	7,95

Para a condição experimental de $[\text{NaCl}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$, conforme pode ser visto na Figura 10, ao final do processo eletroquímico o pH atingiu o valor de 7,92. O aumento do pH durante o processo também foi observado no trabalho de PALOMINO ROMERO *et al.*, (2013) para o tratamento do efluente do biodiesel por eletroflotação. VENKATACHALAM, (1992) atribuiu esse aumento a geração do íon hidróxido (OH^-) resultante da reação que ocorre no cátodo para formar as bolhas de gás de hidrogênio (Equação 18), isto também foi relatado por SAHU e CHAUDHARI (2015) e ADJEROUD *et al.*, (2018), podendo-se verificar que provavelmente durante o processo de eletroflotação prevaleceu a geração destas bolhas.

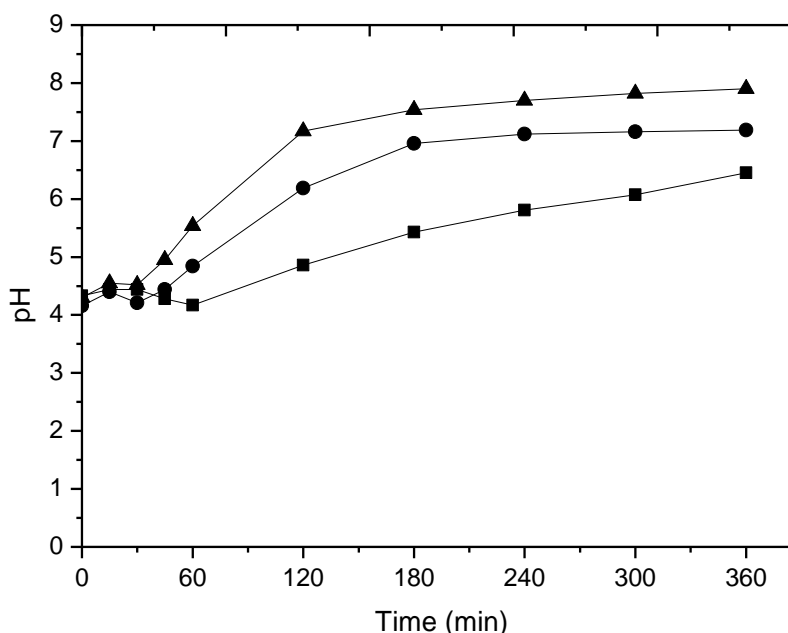


Figura 10: Variação do pH em função do tempo de eletrólise para $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$.

De acordo SANTOS, (2018), o pH do meio influencia diretamente no tamanho das bolhas eletrogeradas, por exemplo, quando ocorre o aumento do pH o tamanho das bolhas de

H₂ é reduzindo, atingindo assim a eficiência do processo de eletroflotação, pois quanto menor o tamanho da bolha, maior será a área de superfície, onde ocorre a fixação das partículas, possibilitando uma maior remoção das mesmas.

DA CRUZ *et al.*, (2016) estudaram sobre a influência do pH no diâmetro das bolhas geradas nos eletrodos, e constatou por meio da técnica de análise de imagem aplicada num sistema que continha uma malha de aço inoxidável 316 (cátodo) e eletrodo de titânio revestido com rutênio (ânodo), que o aumento do pH contribui na redução do tamanho das bolhas de hidrogênio (35,7 µm a pH 3 para 32,15 µm para pH 11), enquanto que o diâmetro das bolhas de oxigênio foi proporcional ao aumento do pH, sendo que a partir do pH 8 tem-se um diâmetro praticamente constante de 45 µm. Deste modo, pode-se concluir que o comportamento de aumento do pH, segundo a literatura, favorece o processo de eletroflotação.

5.3.3 Efeito do oxigênio dissolvido

A concentração do OD foi monitorada durante o tempo de eletrólise, os dados obtidos para as condições experimentais estudadas estão apresentados no Anexo III e os valores medidos após os 360 min de tratamento estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9: Concentração do OD (mg L⁻¹) após o processo de eletroflotação para as condições experimentais estudadas.

<i>j</i> (mA cm ⁻²)	NaCl					
	1 g L ⁻¹		2 g L ⁻¹		3 g L ⁻¹	
	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹	40 L h ⁻¹	100 L h ⁻¹
1,5	6,59	4,83	5,80	4,38	8,33	4,41
2,5	7,99	5,36	7,30	5,37	4,79	6,09
3,5	8,96	5,68	6,70	5,90	5,20	6,80

Pode-se verificar que o processo de eletroflotação favoreceu, de modo eficiente, o aumento da concentração do OD em todas condições experimentais estudadas, pois antes disto o efluente continha baixa concentração do OD (2,85 mg L⁻¹), sendo que abaixo deste nenhum organismo aquático sobrevive. Podemos chamar atenção no caso estudado em que se utilizou as seguintes condições de trabalho: [NaCl] = 2 g L⁻¹, *j* = 3,5 mA cm⁻² e *Q* = 40 L h⁻¹, Figura 11, o OD aumentou para 6,70 mg L⁻¹. Deste modo, pode-se verificar que para maioria das condições experimentais estudadas, a concentração do OD após o tratamento atinge a especificações da legislação brasileira CONAMA 357/2005, o qual estabelece que a concentração de OD deve estar acima de 5 mg L⁻¹.

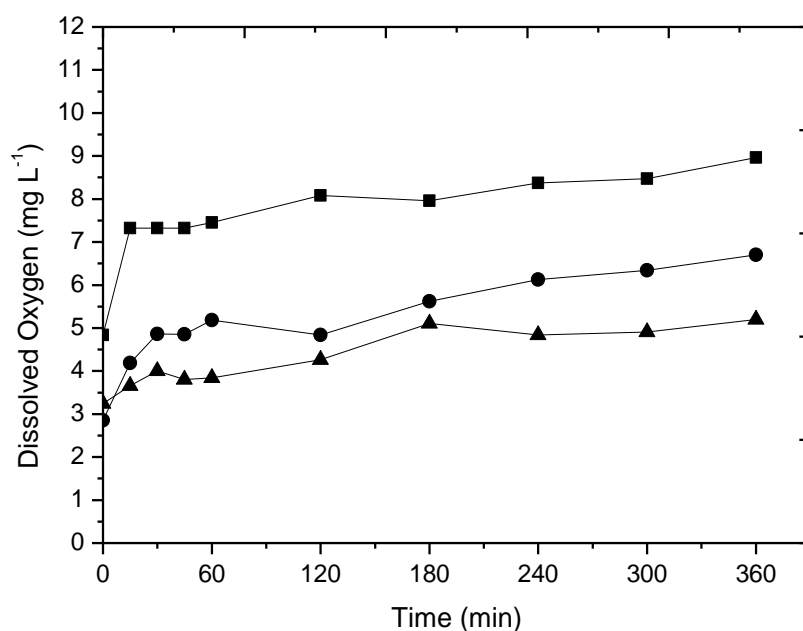
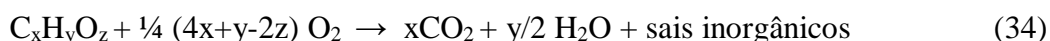


Figura 11: Variação do oxigênio dissolvido em função do tempo de eletrólise para $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{NaCl}] =$ (■) 1 g L^{-1} (●) 2 g L^{-1} e (▲) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$.

O aumento da concentração do OD de acordo o tempo de eletrólise pode ser atribuído a geração do oxigênio no ânodo conforme a reação (17). Conforme descrito por VOGT, (1984), apenas uma fração dos gases gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo evolui em forma de bolha, sendo que a outra parte permanece dissolvida na solução.

Além disso, a geração do gás oxigênio favorece o processo de oxidação química de acordo a Equação 34, contribuindo também com a degradação da matéria orgânica (PANIZZA; CERISOLA, 2009).



Desta forma, o processo de eletroflotação favoreceu o aumento da concentração do oxigênio dissolvido chegando a atingir o limite estabelecido pela legislação ambiental vigente.

5.3.4 Redução da cor

O processo de eletroflotação foi altamente eficiente na remoção da cor. Esse efeito foi observado em média após 30 min de tratamento, conforme pode ser observado na Figura 12.

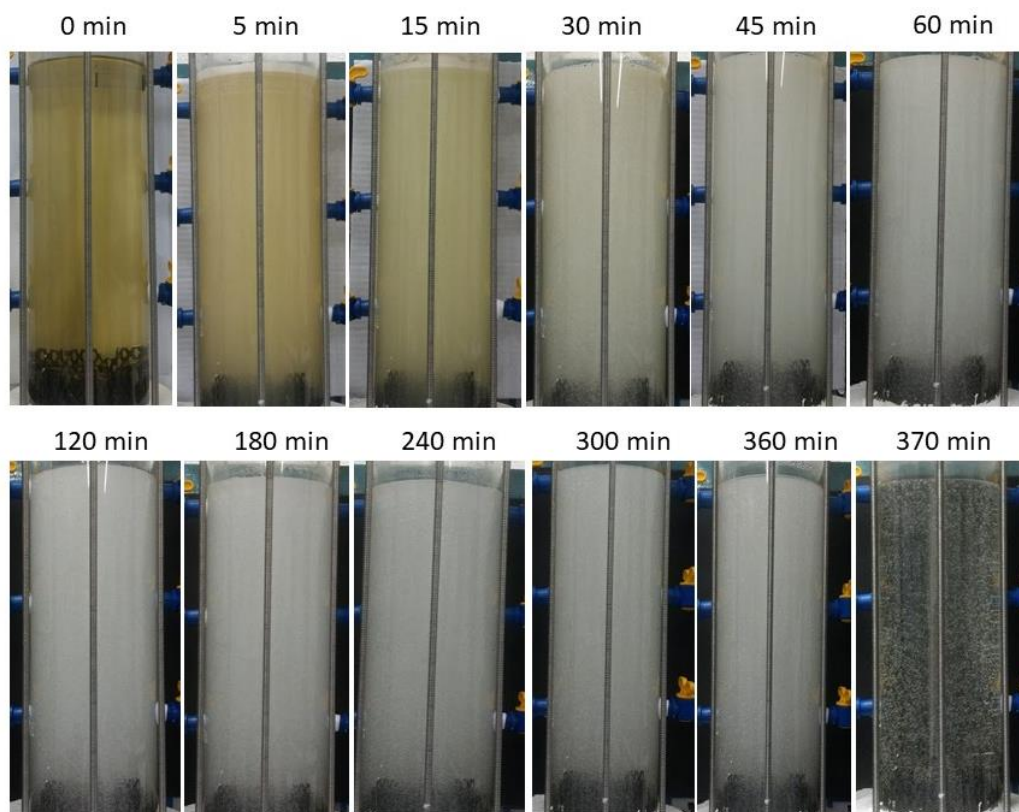


Figura 12: Variação da cor de acordo o tempo de eletrólise para as condições experimentais de $\text{pHi} = 4,35$, $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 3 \text{ g L}^{-1}$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$.

A cor do efluente foi analisada no início e fim do tratamento eletroquímico, os percentuais de remoção obtidos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Remoção da cor (%) após o processo de eletroflotação para as condições experimentais estudadas.

$j \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$	NaCl					
	1 g L^{-1}		2 g L^{-1}		3 g L^{-1}	
	40 L h^{-1}	100 L h^{-1}	40 L h^{-1}	100 L h^{-1}	40 L h^{-1}	100 L h^{-1}
1,5	84,42	74,23	81,11	66,32	65,00	66,32
2,5	84,21	69,57	73,33	69,30	82,02	69,32
3,5	86,14	81,71	86,11	64,46	64,29	70,00

Além disso, verificou-se que para uma dada j , ao aumentar a concentração do $[\text{NaCl}]$, observou-se uma menor redução de cor, por exemplo, para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 1, 2 \text{ e } 3 \text{ g L}^{-1}$ a remoção foi de 84,42, 81,11 e 65 %, respectivamente, podendo isto ter ocorrido provavelmente devido ocorrer uma maior geração de cloro, que ocasionou uma leve alteração da cor (ADJEROUD *et al.*, 2018; ESFANDYARI *et al.*, 2014).

Em todas as situações, observa-se que o processo em estudo foi eficaz na redução da cor, obtendo eficiência de remoção máxima de 86 %. Além disso, a redução da cor não necessariamente é relacionada a um processo de mineralização, porém podemos afirmar que ocorre a quebra dos grupos funcionais cromóforos, reduzindo assim a cor.

5.3.5 Remoção da Demanda Química de Oxigênio

Foi realizado o monitoramento da demanda química de oxigênio (DQO) durante o processo, no intervalo de 360 min. Os resultados obtidos para todas as condições experimentais estudadas estão apresentados no Anexo IV. Os percentuais de eficiência de remoção da DQO estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Eficiência de remoção da DQO (mg L^{-1}) após o processo de eletroflotação para as condições experimentais estudadas.

j (mA cm^{-2})	NaCl					
	1 g L^{-1}		2 g L^{-1}		3 g L^{-1}	
	40 L h^{-1}	100 L h^{-1}	40 L h^{-1}	100 L h^{-1}	40 L h^{-1}	100 L h^{-1}
1,5	23,81	27,69	20,61	33,55	24,39	32,56
2,5	32,40	28,61	38,79	35,92	33,48	33,59
3,5	25,66	27,69	29,06	41,50	31,67	35,36

Para melhor avaliar a influência dos parâmetros operacionais na eficiência do processo, foi plotado a Figura 10, como também as figuras disponibilizadas no Anexo V.

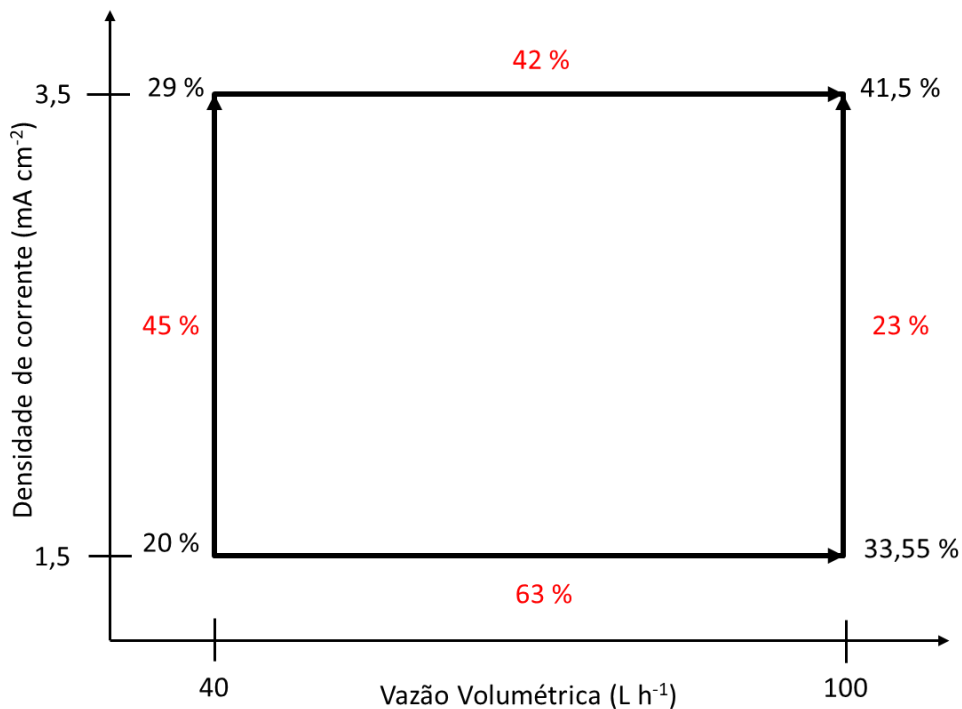


Figura 13: A influência da densidade de corrente e vazão volumétrica no percentual de eficiência do processo (vermelho) e remoção de DQO (preto), para $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$.

Observa-se na Figura 10 que na condição do eletrólito suporte 2 g L^{-1} , para a vazão volumétrica de 40 L h^{-1} , o aumento da densidade de corrente de $1,5$ para $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, refletiu no melhoramento da eficiência do processo em torno de 45% . Este comportamento é atribuído ao aumento do fluxo de gás gerado com o aumento da reação devido a densidade de corrente. Como também com a geração de sub-produtos oxidantes, favorecendo a degradação do meio orgânico. Por outro lado, se passarmos a vazão volumétrica de 40 L h^{-1} para 100 L h^{-1} , ocorreu um melhoramento em torno de 63% , alcançando uma eficiência DQO de $33,55 \%$. Este efeito deve ser, provavelmente, devido ao arraste provocado com o aumento da velocidade de escoamento.

No entanto, quando a densidade de corrente é aumentada de $1,5$ para $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, com uma vazão volumétrica de 100 , a eficiência de remoção da DQO aumenta apenas 23% . Ou seja, a contribuição das bolhas geradas pela diferença de densidade de corrente não obteve a mesma influência para uma vazão volumétrica menor. Conforme pode-se observar na Tabela 12, a taxa de geração de bolhas determinada por meio da Equação 29, é proporcional ao aumento da densidade de corrente, favorecendo a remoção das partículas dispersas no meio reacional, como também aumentando a quantidade de gases dissolvidos gerados pelas reações 17, 18 e 23. Além disso, conforme esta Tabela, durante o processo de eletroflotação prevaleceu

a geração das bolhas de Cl₂ e H₂. A dissolução do gás cloro, em função do pH, pode gerar cloreto, hipoclorito, clorito e clorato, aumentando suas concentrações em função da vazão volumétrica dos gases e conseqüentemente favorecendo o processo de degradação da matéria orgânica.

A sinergia entre os dois parâmetros, vazão volumétrica de alimentação e a densidade de corrente, foi alcançada nos valores máximos de trabalho: Q = 100 L h⁻¹ e j = 3,5 mA cm⁻², chegando ao valor de 41,5 % de remoção de DQO.

Tabela 12: Taxa de produção teórica de bolhas de gás (V_{g,o}) para as densidade de corrente estudadas.

j (mA cm ⁻²)	H ₂	O ₂	Cl ₂
	V _{g,o} (cm s ⁻¹)	V _{g,o} (cm s ⁻¹)	V _{g,o} (cm s ⁻¹)
1,5	0,000191	0,000108	0,000223
2,5	0,000318	0,000180	0,000371
3,5	0,000445	0,000252	0,000520

Deste modo, para ambas densidades de corrente, o aumento da vazão volumétrica melhorou a eficiência do processo. Pois, provavelmente, o fluxo volumétrico de 100 L h⁻¹ contribuiu para que ocorresse um melhor desprendimento das bolhas geradas na superfície dos eletrodos, fazendo com que esses gases se solubilizassem no meio reacional, favorecendo a reação química de oxidação, como também a remoção das partículas dispersas.

A Figura 14 apresenta o resultado do monitoramento da DQO em diferentes vazões volumétricas para j = 3,5 mA cm⁻² e [NaCl] = 2 g L⁻¹. Pode-se observar que a velocidade de escoamento de 100 L h⁻¹, conforme discutido anteriormente, possibilitou uma remoção de DQO mais eficiente, no percentual de 41,5 %. Além disso, para esta vazão volumétrica obteve-se um menor consumo de energia elétrica (0,1121 kWh m⁻³), em torno de 62 %, quando comparado com a Q = 40 L h⁻¹ (0,2988 kWh m⁻³), corroborando com os resultados de ERYURUK *et al.*, (2018), pois a menor vazão estudo obteve menor consumo de energia. O consumo de energia foi determinante também para as demais condições de trabalho estudadas, os resultados obtidos estão apresentados no Anexo VI.

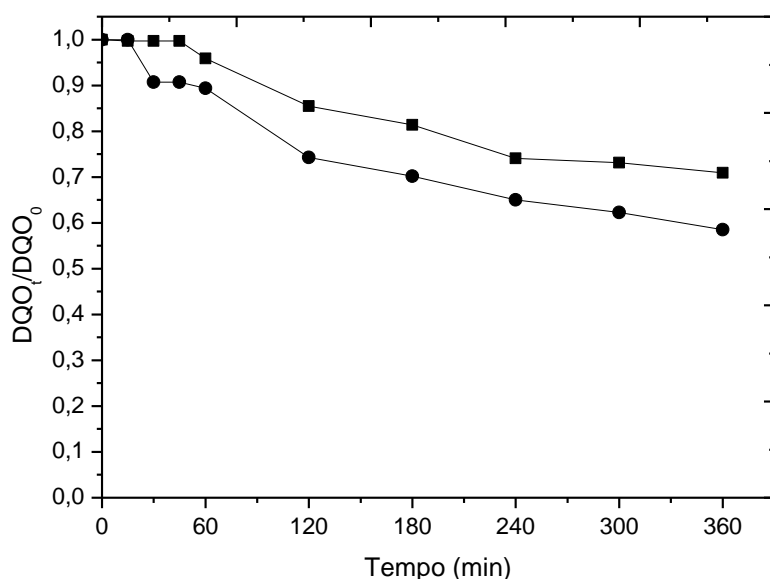


Figura 14: Variação da DQO normalizada em função do tempo de eletrólise para $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$; $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$ (■) e 100 L h^{-1} (●) e $\text{pH}_i = 4,35$.

Diante do exposto, a condição de trabalho que se obteve eficiência máxima de remoção de DQO (41,50 %) foi a vazão volumétrica de 100 L h^{-1} , densidade de corrente de $3,5 \text{ mA cm}^{-1}$ e $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$.

A redução da DQO ocorreu devido a degradação indireta da matéria orgânica, como também pela remoção das partículas por meio das bolhas. O NaCl aumentou a condutividade do meio, e contribuiu para a redução da DQO, pois, conforme relatado na literatura, quando este eletrólito suporte está presente no meio reacional, ocorre a formação de espécies ativas de cloro (reações de 24 a 25) que reagem com a matéria orgânica, degradando-a, ocorrendo assim, junto ao processo de eletroflotação, a oxidação eletroquímica indireta. Verificou-se também que durante o processo em estudo, ocorreu o aumento da concentração do OD, contribuindo também na degradação da matéria orgânica, conforme a reação 34. Isto corrobora com o trabalho de GE *et al.*, (2004) e SINGH *et al.*, (2016).

Além das reações químicas colaborar na redução da DQO, ocorreu também a remoção da matéria orgânica por meio do processo físico, pois as bolhas eletrogeradas (O_2 , H_2 e Cl_2) entram em contato com as partículas dispersas, removendo-as.

Durante o processo em estudo, observou-se que ocorreu o aumento do pH. Conforme a literatura, este efeito favorece a eletroflotação, pois provoca a redução do tamanho das bolhas geradas, aumentando sua área de contato com as partículas dispersas, favorecendo assim a remoção das mesmas.

O processo de eletroflotação mostrou-se altamente eficiente na remoção da cor (86 %). Como também, obteve uma eficiência máxima de redução da DQO em 41,50 %. Verificou-se que após processo, o efluente apresentou pH próximo ao neutro. Deste modo, considerando que o intuito deste trabalho é realizar o tratamento do efluente propondo um processo amigável, sem a necessidade de correção das condições experimentais, propõe-se que após a eletroflotação, ocorra o tratamento físico-químico de coagulação/floculação, pois o pH do efluente encontra-se na faixa ótima de trabalho, não sendo necessário adicionar reagentes químicos para ajustar este parâmetro, dando assim continuidade ao tratamento do efluente em estudo.

5.3.7 Carbono Orgânico Total

Para condição de trabalho: $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$, $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-1}$ e $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$, a qual obteve-se máxima eficiência de remoção de DQO (41,50 %), monitorou-se o carbono orgânico total (COT) durante o tempo de eletrólise, os dados obtidos estão apresentados na Figura 15.

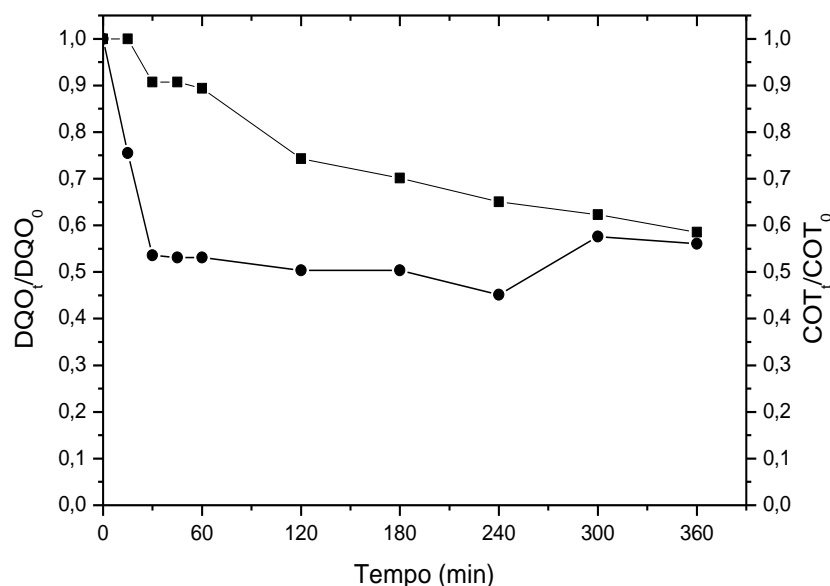


Figura 15: Variação da DQO (■) e COT (●) normalizados em função do tempo de eletrólise para $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$.

Observa-se que após 360 min de tratamento eletroquímico ocorreu uma mineralização em torno de 45 %. Esta resposta foi próxima a obtida para a redução da DQO. A

mineralização da carga orgânica ocorreu devido as reações de oxidação indireta por meio das espécies oxidantes, como Cl_2 , HClO e Cl^- , conforme as reações 23 a 25.

Na literatura são poucos os estudos sobre o tratamento do efluente gerado no processo de pirólise, conforme pode ser observado na Tabela 13.

Tabela 13: Trabalhos sobre o tratamento do efluente gerado no processo de pirólise.

Trabalho	Efluente	Tratamento	Condições de trabalho				Resultado
Caprariis <i>et al.</i> , (2017)	Madeira de choupou TOC = 82.700 mg L ⁻¹	Adsorção em biochar da madeira de choupou	Batch Reactor				COD 90 %R
			0.05 L	3 h	pH 3.0	Biochar at 750 °C	
Silva <i>et al.</i> , (2017)	Fibras de coco COD = 152.533 mg L ⁻¹	Oxidação eletroquímica	Batch Reactor				COD 81 %R
			0.05 L	1 h	[NaCl] = 1.2 g L ⁻¹		
		DSA: 2 cm ²		2.0 V			
		Tratamento Biológico	0.01 L	<i>Bacillus sp.</i>			
This Study	Vagem de Feijão COD = 780 mg L ⁻¹ TOC = 700 mg L ⁻¹	Eletroflotação	Continuous flow				Color 64.5 %R COD 41.5 %R TOC 45 %R
			4.5 L	6 h	pH 4.35	Q = 100 L h ⁻¹	
			[NaCl] = 3 g L ⁻¹				
			DSA/Stainless steel	3.5 mA cm ⁻²			

Pode-se verificar esses processos também foram eficazes no tratamento do efluente gerado na pirólise. Entretanto, o processo de eletroflotação estudado foi empregado de forma eficiente, devendo-se destacar que foi utilizado um reator eletroquímico de fluxo contínuo operado em sistema de circuito fechado, aproximando-se das condições reais de trabalho, o qual conforme os dados apresentados e discutidos, possibilitou a remoção, degradação e mineralização da matéria orgânica, podendo ser empregado de modo eficaz como um dos tratamentos para esse tipo de efluente.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, foi realizado o tratamento da fase aquosa gerada na produção do bio-óleo obtido a partir da pirólise da vagem de feijão por meio do processo de foto-Fenton solar utilizando $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, obteve-se redução do carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO) em torno de 21 e 28 %, respectivamente. Feito isto, foi desenvolvido um sistema de tratamento por eletroflotação contínuo e circuito fechado para realizar o tratamento do efluente pré-tratado. Investigou-se as condições de trabalho que influenciou no melhoramento da eficiência do processo de eletroflotação, e verificou que o aumento da concentração do eletrólito suporte não influenciou de modo significativo a remoção da DQO. A condição experimental que proporcionou uma remoção mais eficiente de DQO e redução significativa da cor foi $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$, $j = 3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g L}^{-1}$.

No processo de eletroflotação, apesar de ter ocorrido a redução da condutividade, teve-se o aumento da concentração do OD, bem como do pH, atingindo as especificações da legislação brasileira, sem a necessidade da adição de produtos químicos. Além disso, ocorreu a remoção da cor de forma significativa, como também pode-se obter uma remoção de DQO e COT de modo eficiente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ADAMS, Paul et al. Chapter 8 - Biomass Conversion Technologies BT - Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems. **Greenh. Gas Balanc. Bioenergy Syst.** [S.l: s.n.], 2018. p. 107–139. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081010365000082>>.

ADJEROUD, Nawel et al. Effect of *Opuntia ficus indica* mucilage on copper removal from water by electrocoagulation-electroflotation technique. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 811, n. December 2017, p. 26–36, 2018.

_____. Improvement of electrocoagulation-electroflotation treatment of effluent by addition of *Opuntia ficus indica* pad juice. **Separation and Purification Technology**, v. 144, p. 168–176, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.018>>.

APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, 22ed. 2012.

ANDRZEJ, Lasia. Hydrogen evolution / oxidation reactions on porous electrodes. v. 454, p. 115–121, 1998.

AOUDJ, S. et al. Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and electroflotation. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 39, p. 18398–18405, 2015.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUICHE, N. Removal of fluoride, SDS, ammonia and turbidity from semiconductor wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation. **Chemosphere**, v. 180, p. 379–387, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.045>>.

ATUANYA, C. U.; EDOKPIA, R. O.; AIGBODION, V. S. The physio-mechanical properties of recycled low density polyethylene (RLDPE)/bean pod ash particulate composites. **Results in Physics**, v. 4, p. 88–95, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2014.05.003>>.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. Journal of Environmental Chemical Engineering A review on Fenton and improvements to the Fenton process for

wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>>.

BAHRI, Mitra et al. Integrated oxidation process and biological treatment for highly concentrated petrochemical effluents: A review. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 125, p. 183–196, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.002>>.

BANDE, Rupesh M. et al. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 503–509, 2008.

BETEMPS, Glauco R. et al. Chromatographic characterization of bio-oil generated from rapid pyrolysis of rice husk in stainless steel reactor. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 218–223, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.007>>.

CABAL, Belen et al. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1150–1156, 2009.

CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M. K. Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 463–472, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.007>>.

CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

CHEN, Xueming; CHEN, Guohua. Electroflotation. **Electrochem. Environ.** New York, NY: Springer New York, 2010. p. 263–277. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-68318-8_11>.

CHIN KWIE JOE, J. M. et al. Bubble parameters and efficiency of gas bubble evolution for a chlorine-, a hydrogen- and an oxygen-evolving wire electrode. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 6, p. 769–779, 1988.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>>.

COÊLHO, JACKSON DANTAS. Produção de grãos: feijão, milho e soja. **Caderno Setorial**, v. 19, p. 1–13, 2017.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

CONAB, Companhia Nacional De Abastecimento. **Perspectivas para a agropecuária**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 2 abr. 2018.

CORREIA, A. N.; MACHADO, S. A.S. Hydrogen evolution on electrodeposited Ni and Hg ultramicroelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 3–4, p. 367–373, 1998.

COSTA, Nayara M. et al. Enhanced treatment of a biodiesel effluent using ferrioxalate in a photo-Fenton process based on the use of solar radiation. **Fuel**, v. 221, n. February, p. 110–115, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.086>>.

CUNHA, G. S.; DUTRA, A. J. B. Avaliação da eletroflotação no tratamento de água produzida de petróleo. **Holos**, v. 3, p. 212–219, 2014.

DA COSTA, Patrícia Rachel Fernandes et al. Fuel station effluent treatment by electrochemical technology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 763, p. 97–103, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.038>>.

DA CRUZ, Samantha Grisoli; DUTRA, Achilles J.B.; MONTE, Marisa B.M. The influence of some parameters on bubble average diameter in an electroflotation cell by laser diffraction method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.017>>.

DA MOTA, Izabel De Oliveira et al. Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 2, p. 109–113, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.11.004>>.

DE CAPRARIIS, Benedetta; DE FILIPPIS, Paolo; PETRULLO, Antonietta; et al. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, v. 208, p. 618–625, 2017b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.054>>.

DE CAPRARIIS, Benedetta et al. Kinetic analysis of biomass pyrolysis using a double distributed activation energy model. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, n. 3, p. 1403–1410, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4665-2>>.

DE CAPRARIIS, Benedetta; DE FILIPPIS, Paolo; HERNANDEZ, A. David; et al. Pyrolysis wastewater treatment by adsorption on biochars produced by poplar biomass. **Journal of**

Environmental Management, v. 197, p. 231–238, 2017a.

DIYA'UDDEEN, B. H. et al. Hybrid of Fenton and sequencing batch reactor for petroleum refinery wastewater treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 186–191, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.033>>.

DOUMIC, Lucila I. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86–96, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.074>>.

DURÁN, A. et al. Solar-photo-Fenton treatment of wastewater from the beverage industry: Intensification with ferrioxalate. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 612–620, 2015.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; MOHEDANO, M. Neural networks simulation of photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 1–2, p. 127–134, 2006.

ELMORE, Francis Edward. **A Process for Separating Certain Cosituents of Subdivided Ores and like Substances, and Apparatus therefor.** . [S.l: s.n.]. , 1904

ERYURUK, Kagan; TEZCAN UN, Umran; BAKIR OGUTVEREN, Ulker. Electrochemical treatment of wastewaters from poultry slaughtering and processing by using iron electrodes. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1089–1095, 2018.

ESFANDYARI, Yahya et al. Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 6288–6297, 2014.

ESTRADA-ARRIAGA, Edson Baltazar; ZEPEDA-AVILES, Juanita Adilene; GARCÍA-SÁNCHEZ, Liliana. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 508–516, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.030>>.

FAO. **Crops**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em: 1 abr. 2018.

FOLGUERAS, M. B. et al. Fast pyrolysis of *Guadua angustifolia*-Kunth. **Energy Procedia**, v. 136, p. 60–65, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.283>>.

GARCIA-SEGURA, Sergi et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267–299, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>>.

_____. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 551–557, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>>.

GARCIA-SEGURA, Sergi; OCON, Joey D.; CHONG, Meng Nan. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48–67, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>>.

GE, Jiantuan et al. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 36, n. 1, p. 33–39, 2004.

GÜVEN, Güray; PERENDECI, Altunay; TANYOLAÇ, Abdurrahman. Electrochemical treatment of simulated beet sugar factory wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 149–159, 2009.

HEIDMANN, Ilona; CALMANO, Wolfgang. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 308–314, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.016>>.

IBGE, Pesquisa Instituto Brasileiro de. **Produção agrícola municipal : culturas temporárias e permanentes.**

JIMÉNEZ, S. et al. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 2018.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. December, p. 945–967, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.001>>.

KAYA, Gulcihan Guzel; YILMAZ, Elif; DEVECIEVECI, Huseyin. Sustainable bean pod/calcined kaolin reinforced epoxy hybrid composites with enhanced mechanical, water sorption and corrosion resistance properties. **Construction and Building Materials**, v. 162,

- p. 272–279, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.046>>.
- KHELIFA, A. et al. A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 70, p. 110–116, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2013.04.013>>.
- KOREN, J. P F; SYVERSEN, U. State-of-the-art electroflocculation. **Filtration and Separation**, v. 32, n. 2, p. 153–156, 1995.
- KYZAS, George Z.; MATIS, Kostas A. Electroflotation process: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 657–664, 2016.
- LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering - third edition**. 3. ed. John Wiley and Sons: [s.n.], 1999. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie990488g>>.
- LIDE, David R et al. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton, FL: [s.n.], 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja906434c>>.
- LLERENA, C.; HO, J. C. K.; PIRON, D. L. EFFECTS OF p H ON ELECTROFLOTATION OF SPHALERITE. **Chemical Engineering Communications**, v. 155, n. 1, p. 217–228, 1996. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00986449608936664>>.
- MANSOUR, L. Ben; KSENTINI, I.; ELLEUCH, B. Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation-electroflotation. **Desalination**, v. 208, n. 1–3, p. 34–41, 2007.
- MATEOS-APARICIO, I.; REDONDO-CUENCA, A.; VILLANUEVA-SUÁREZ, M. J. Isolation and characterisation of cell wall polysaccharides from legume by-products: Okara (soymilk residue), pea pod and broad bean pod. **Food Chemistry**, v. 122, n. 1, p. 339–345, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.02.042>>.
- MEHRJOUEI, Mohammad; MULLER, Siegfried; MOLLER, Detlev. Treatment of pyrolysis wastewater using heterogeneous advanced oxidation processes. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 1, p. 178–183, abr. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ep.11778>>.
- MELCHORS, Marina S. et al. Treatment of wastewater from the dairy industry using electroflocculation and solid whey recovery. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 574–580, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.022>>.
- MOHAMED ABDUL GHANI, N.MUHAMMAD ASLAAM, VOGIATZIS, Chrysafis;

SZMEREKOVSKY, Joseph. Biomass feedstock supply chain network design with biomass conversion incentives. **Energy Policy**, v. 116, n. December 2017, p. 39–49, 2018.

MOHAMMED, Isah Yakub et al. Valorization of Napier grass via intermediate pyrolysis: Optimization using response surface methodology and pyrolysis products characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1848–1866, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.099>>.

MOREIRA, Francisca C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2018.

NAHUI, F. N B et al. Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 435–442, 2008.

NICODÈME, Thibault et al. Thermochemical conversion of sugar industry by-products to biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. December 2016, p. 151–159, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.037>>.

OSMAN, Hany S.; SALIM, Bahaa B.M. Influence of exogenous application of some phytoprotectants on growth, yield and pod quality of snap bean under NaCl salinity. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 61, n. 1, p. 1–13, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aosas.2016.05.001>>.

PALOMINO-ROMERO, Joel A. et al. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 367–378, 2012.

PALOMINO ROMERO, Joel Alonso et al. Treatment of Biodiesel Wastewater by Combined Electroflotation and Electrooxidation Processes. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 48, n. 13, p. 2073–2079, 2013.

PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr9001319>>.

PARREIRA, J. R. et al. Differential proteomics reveals the hallmarks of seed development in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). **Journal of Proteomics**, v. 143, p. 188–198, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jprot.2016.03.002>>.

PLGNATELLO, Joseph J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of

Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992.

RAHIM POURAN, Shima; ABDUL AZIZ, A. R.; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53–69, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>>.

REN, Shoujie; YE, X. Philip. Stability of crude bio-oil and its water-extracted fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 151–162, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.005>>.

S. H. LIN; C.F.PENG. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. **Water research**, v. 28, n. 2, p. 277–282, 1994.

SAHU, O. P.; CHAUDHARI, P. K. Electrochemical treatment of sugar industry wastewater: COD and color removal. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 739, p. 122–129, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.11.037>>.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n. 2, p. 151–157, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.001>>.

SANTOS, Roberta M. et al. Pyrolysis of mangaba seed: Production and characterization of bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 43–48, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.060>>.

SELVARAJ, Rajeswari et al. A membrane electroflotation process for recovery of recyclable chromium(III) from tannery spent liquor effluent. **Journal of Hazardous Materials**, Ver referencia 31 a 33., v. 346, n. Iii, p. 133–139, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.052>>.

SHARMA, Abha; AHMAD, Javed; FLORA, S. J.S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223–233, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>>.

SILVA, José R.O. et al. Electrochemical and/or microbiological treatment of pyrolysis wastewater. **Chemosphere**, v. 185, p. 145–151, 2017.

SYCHEV, Aleksei Ya; ISAK, V G. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous

catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates.

Russian Chemical Reviews, v. 64, n. 12, p. 1105, 1995. Disponível em:

<<http://stacks.iop.org/0036-021X/64/i=12/a=R02>>.

SZPYRKOWICZ, Lidia et al. Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1579–1586, 2001.

THOMAS, N. T.; NOBE, Ken. Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Titanium.

Journal of The Electrochemical Society, v. 117, n. 5, p. 622, 1970. Disponível em:

<<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2407590>>.

TOMASINI, Débora et al. Complementary analytical liquid chromatography methods for the characterization of aqueous phase from pyrolysis of lignocellulosic biomasses. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 22, p. 11255–11262, 2014.

VENKATACHALAM, S. Electrogenated Gas Bubbles in Flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 8, n. 1–4, p. 47–55, 1992.

VOGT, H. The rate of gas evolution of electrodes-I. An estimate of the efficiency of gas evolution from the supersaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode.

Electrochimica Acta, v. 29, n. 2, p. 167–173, 1984.

WANG, Nannan et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment.

Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 1, p. 762–787, 2016.

YANG, S. I.; WU, M. S.; WU, C. Y. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66, p. 162–171, 2014.

ANEXO I

Na Figura IA e Figura IB estão apresentados os dados obtidos no monitoramento da condutividade durante o processo de eletroflotação para as vazões de 40 e 100 L h⁻¹, respectivamente.

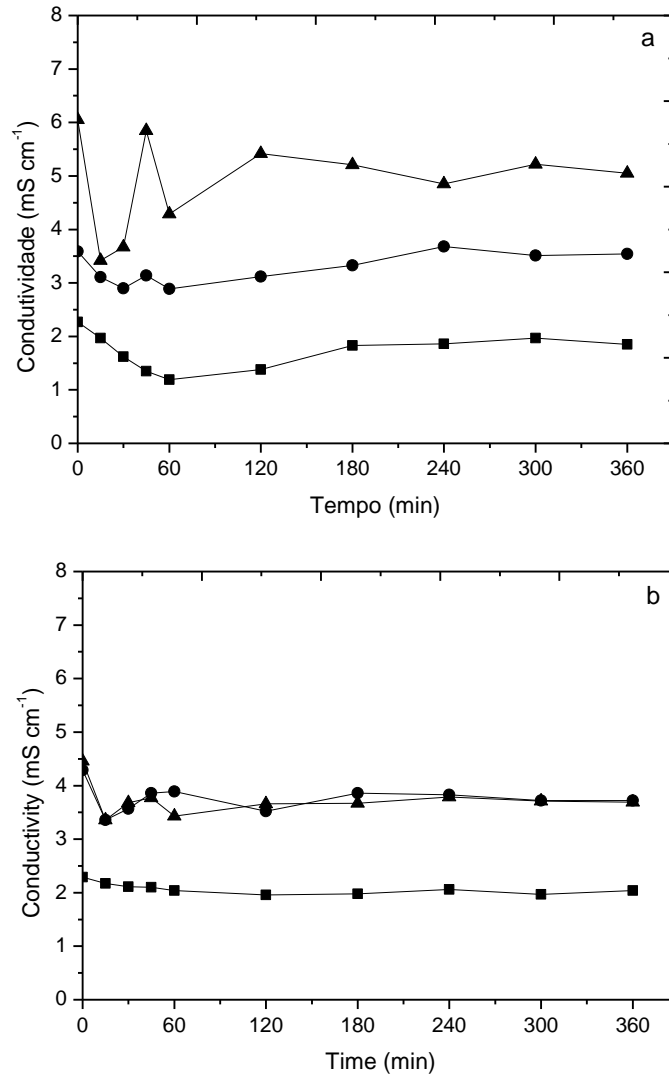


Figura IA: Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (c); $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$.

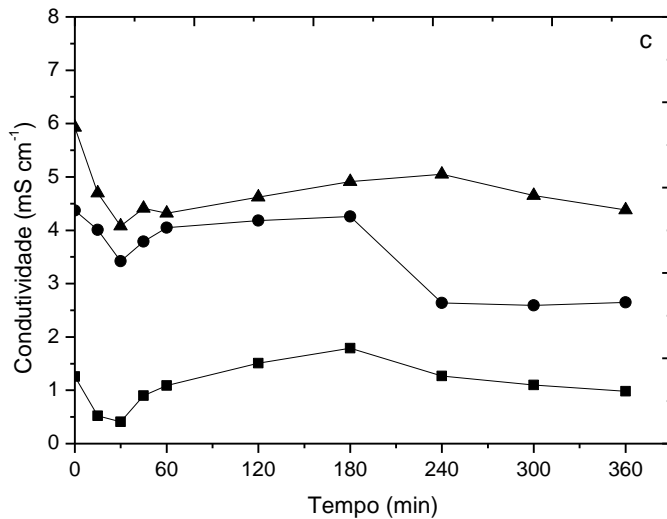
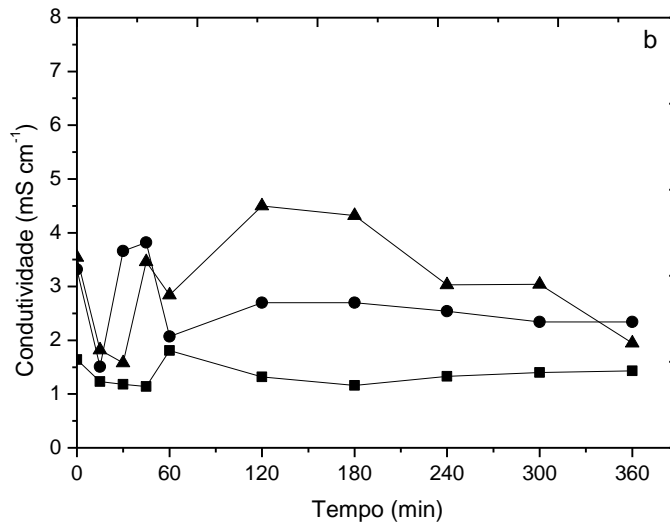
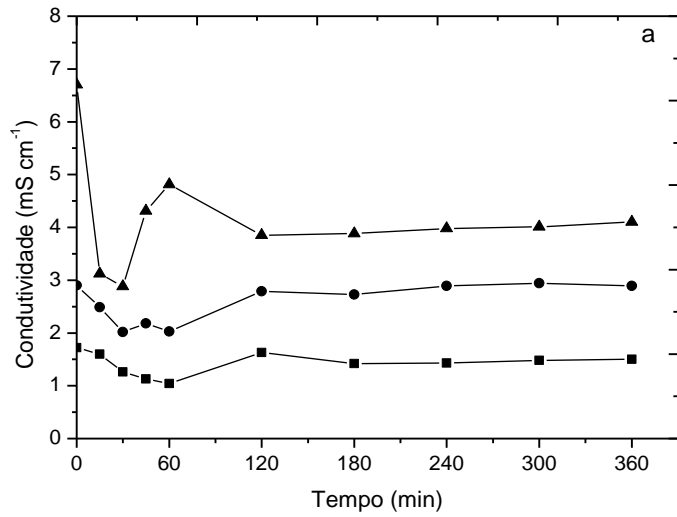


Figura IB: Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (b), $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (c); $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$.

ANEXO II

Na Figura IIA e Figura IIB estão apresentados os dados obtidos no monitoramento do pH durante o processo de eletroflotação para as vazões de 40 e 100 L h⁻¹, respectivamente.

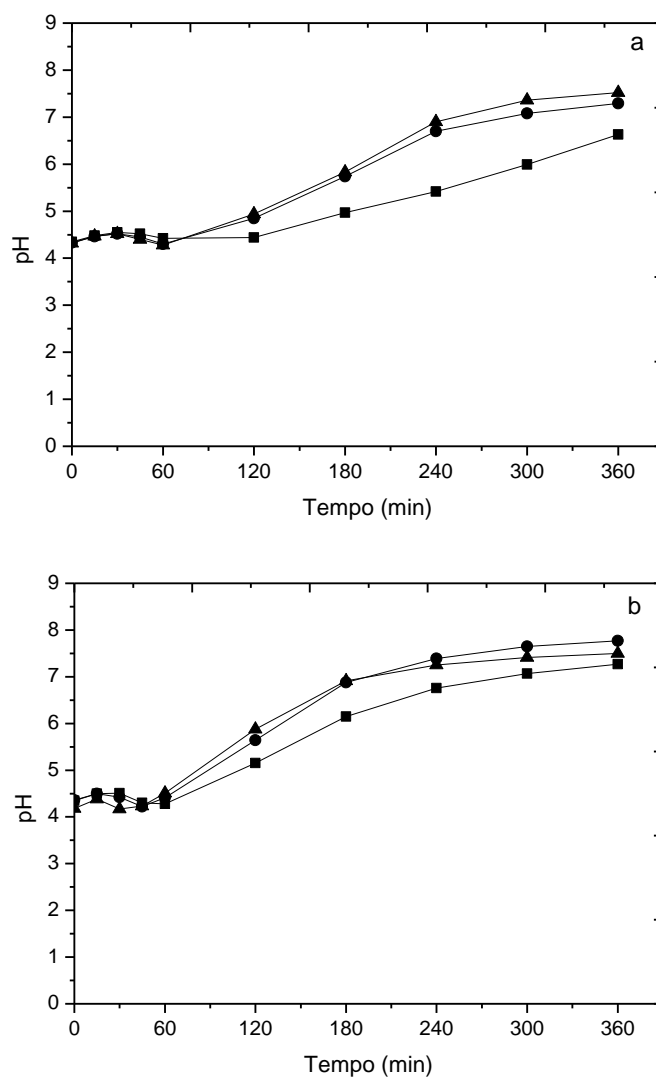


Figura IIA: Variação do pH em função do tempo de eletrólise para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (b); $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$.

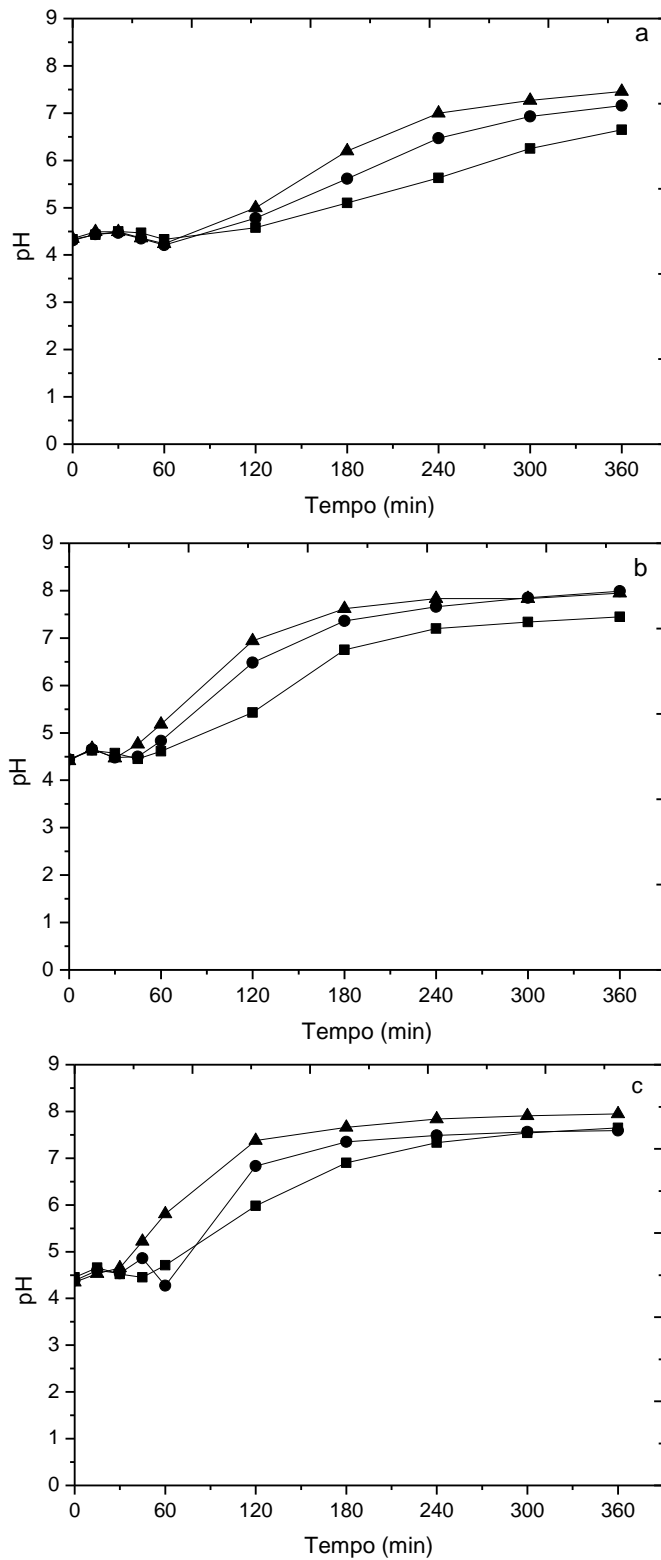


Figura IIB: Variação do pH em função do tempo de eletrólise para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (b), $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (c); $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$.

ANEXO III

Na Figura IIIA e Figura IIIB estão apresentados os dados obtidos no monitoramento do oxigênio dissolvido durante o processo de eletroflotação para as vazões de 40 e 100 L h⁻¹, respectivamente.

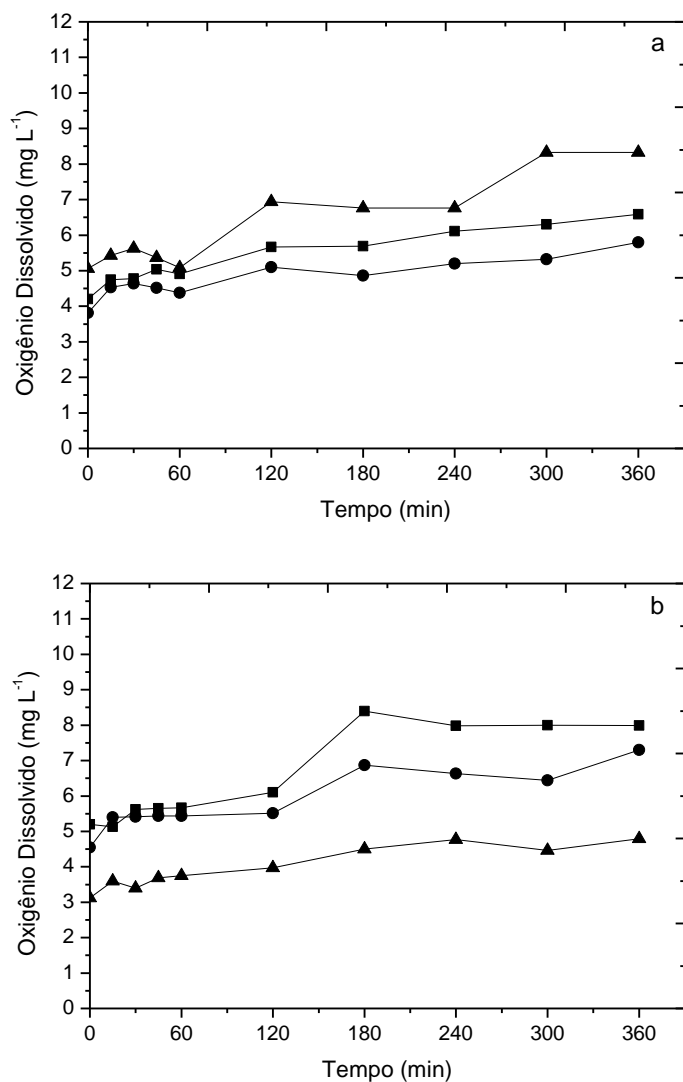


Figura IIIA: Variação do oxigênio dissolvido em função do tempo de eletrólise para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (b); $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$.

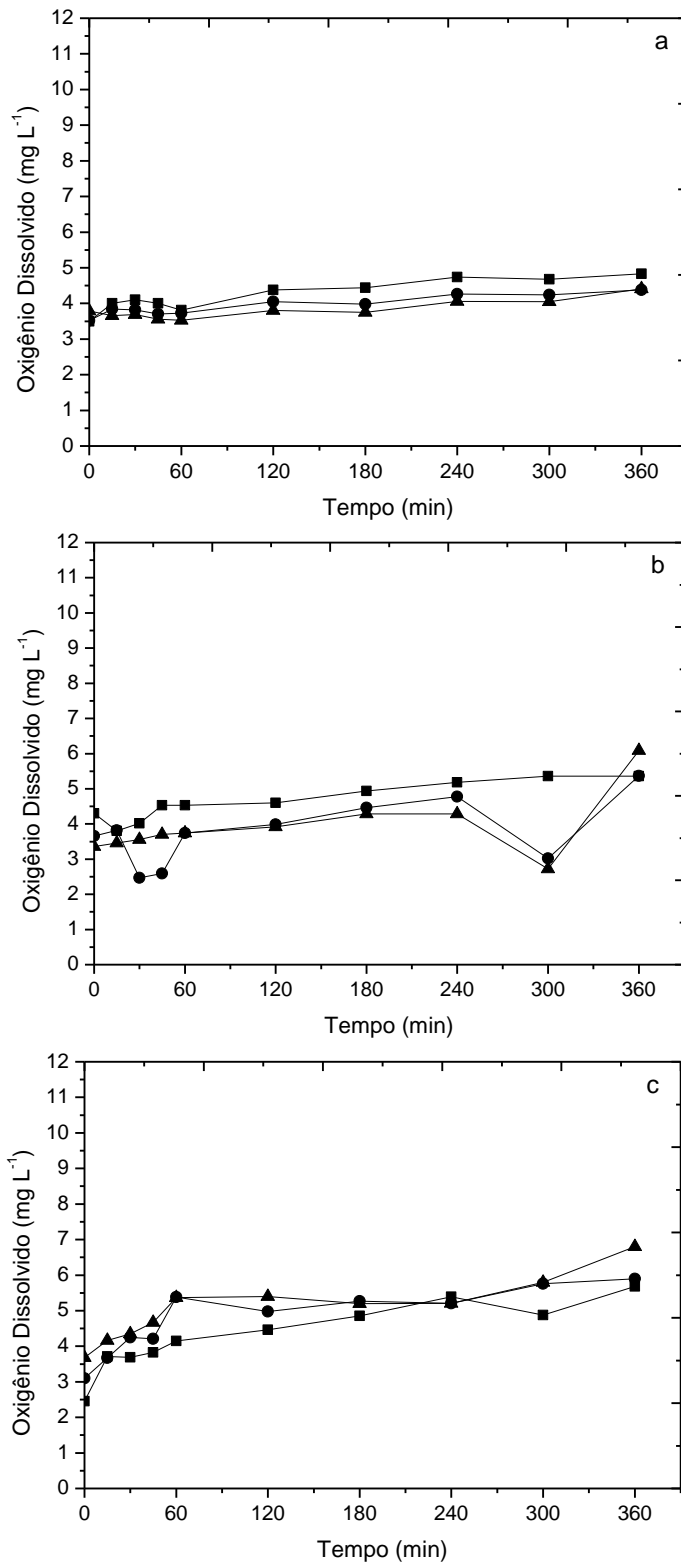


Figura III B: Variação do oxigênio dissolvido em função do tempo de eletrólise para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (b), $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (c); $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$.

ANEXO IV

Na Figura IVA e Figura IVB estão apresentados os dados obtidos no monitoramento da demanda química de oxigênio durante o processo de eletroflotação para as vazões de 40 e 100 L h⁻¹, respectivamente.

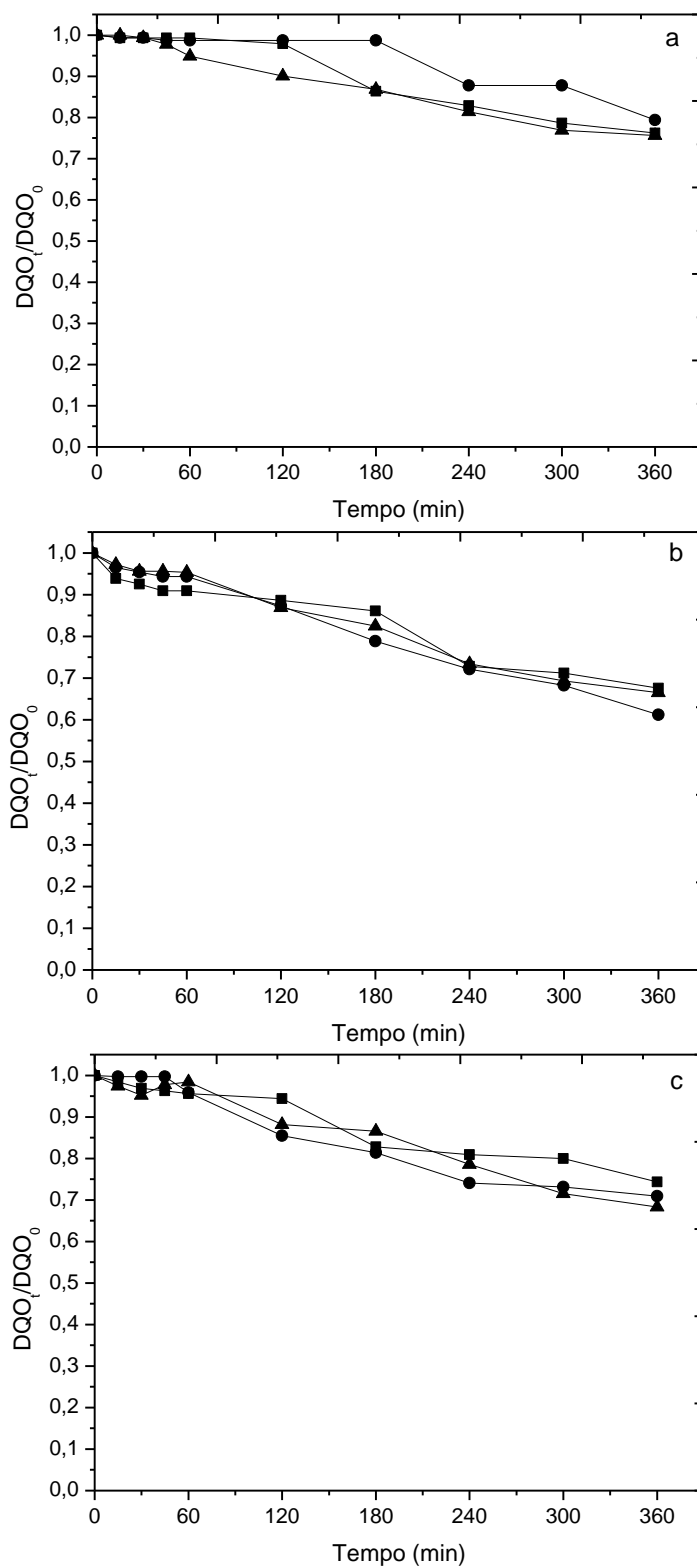


Figura IVA: Variação da DQO normalizada em função do tempo de eletrólise para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (b), $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (c); $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 40 \text{ L h}^{-1}$.

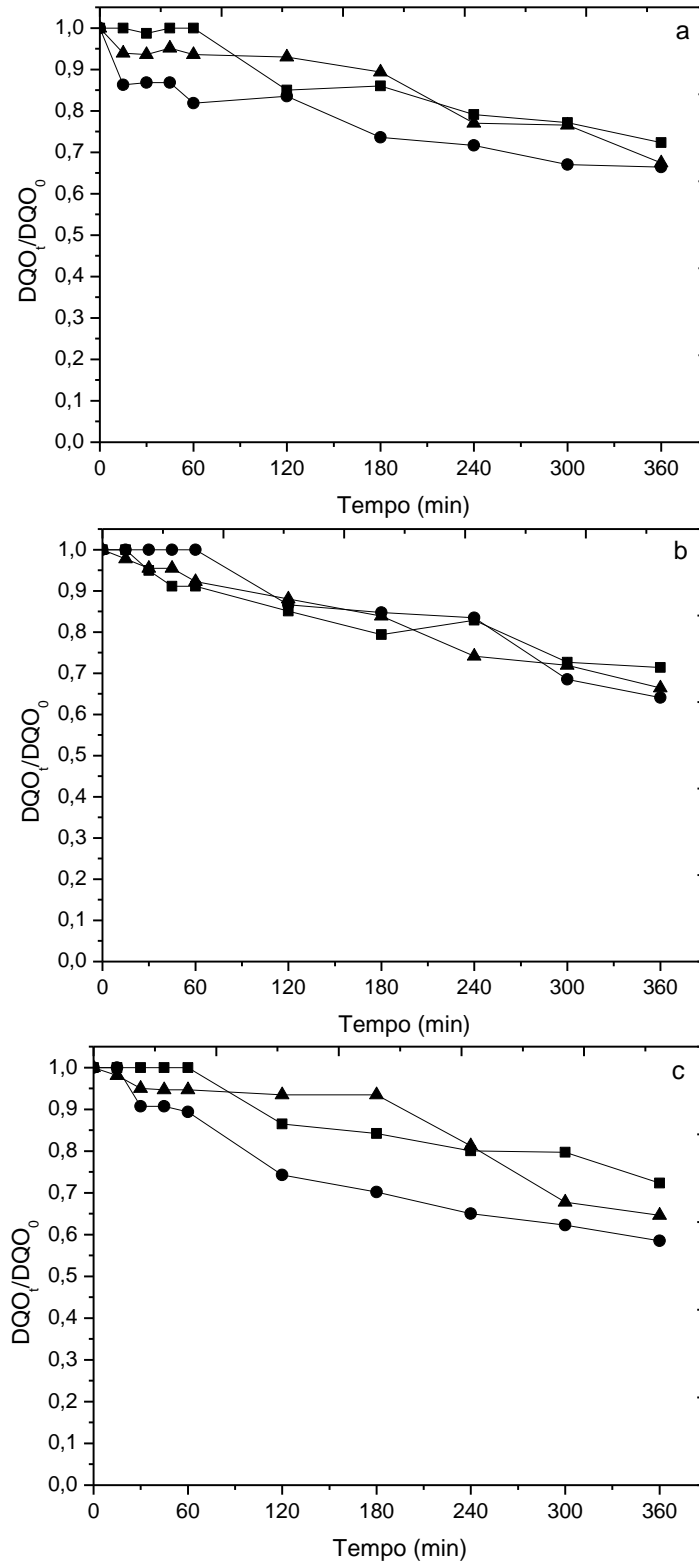


Figura IVB: Variação da DQO normalizada em função do tempo de eletrólise para $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (b), $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ (c); $[\text{NaCl}] = (\blacksquare) 1 \text{ g L}^{-1}$ (\bullet) 2 g L^{-1} e (\blacktriangle) 3 g L^{-1} ; $\text{pH}_i = 4,35$ e $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$.

ANEXO V

Na Figura VA foi plotada para melhor avaliar a influência dos parâmetros operacionais na eficiência do processo de eletroflotação empregando as densidades de corrente de 1,5 e 3,5 mA cm⁻² e vazões de 40 e 100 L h⁻¹.

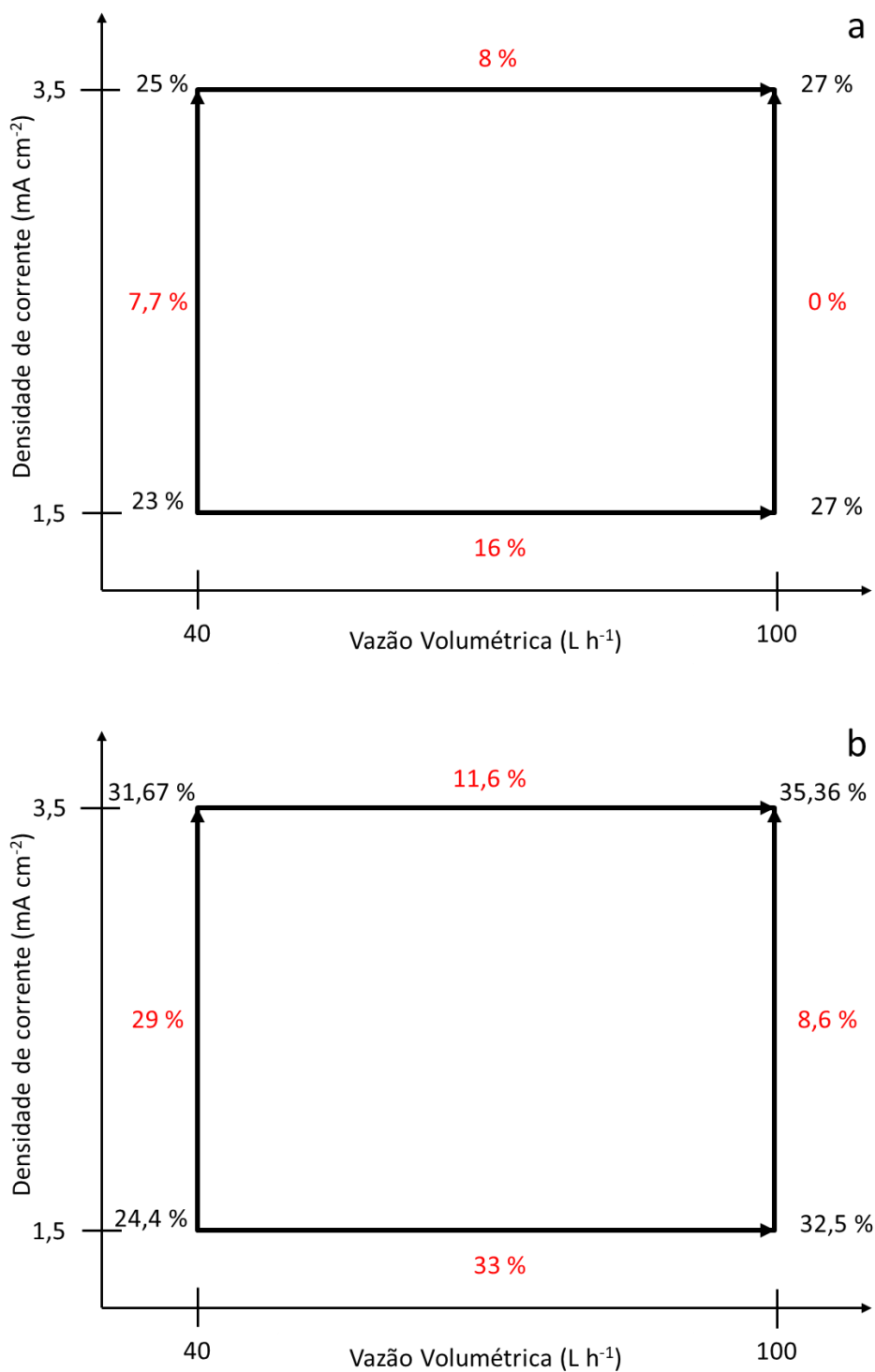


Figura VA: A influência da densidade de corrente e vazão volumétrica no percentual de eficiência do processo (vermelho) e remoção de DQO (preto), para [NaCl] = 2 g L⁻¹.

ANEXO VI

Na Tabela VI estão apresentados os dados obtidos no cálculo do consumo de energia elétrica.

Tabela VI: Consumo de energia elétrica (kWh m⁻³) para as condições de trabalho estudadas.

NaCl (mg L ⁻¹)	Q = 40 L h ⁻¹			Q = 100 L h ⁻¹		
	1,5 mA cm ⁻²	2,5 mA cm ⁻²	3,5 mA cm ⁻²	1,5 mA cm ⁻²	2,5 mA cm ⁻²	3,5 mA cm ⁻²
1	0,1112	0,2316	0,3139	0,0482	0,0907	0,1367
2	0,1044	0,1974	0,2988	0,04160	0,0782	0,1121
3	0,0989	0,1872	0,2820	0,0403	0,0761	0,1158