

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

**DESEMPENHO DO PEROZÔNIO NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE
GERADO NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

ARACAJU, SE - BRASIL
ABRIL DE 2016

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

**DESEMPENHO DO PEROZÔNIO NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE
GERADO NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Doutoranda: Marcela de Araújo Hardman Côrtes.

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

Prof^º. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

DESEMPENHO DO PEROZÔNIO NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE GERADO NA
PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Marcela de Araújo Hardman Côrtes

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

Aprovada por:

Prof^a. Dr^a. Eliane Bezerra Cavalcanti (Orientador)

Prof^o. Dr^o. Giancarlo Richard Salazar Banda (Orientador)

Prof^a. Dr^a. Rosângela Begamasco (Membro externo)

Prof^o. Dr^o. José Jailton Marques (Membro externo)

Prof^o. Dr^o. Elton Franceschi (Membro interno)

Prof^a. Dr^a. Rebeca Yndira Cabrera-Padilla (Membro interno)

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

C828d Côrtes, Marcela de Araújo Hardman
Desempenho do perozônio na degradação do efluente gerado na produção do biodiesel / Marcela de Araújo Hardman Côrtes ; orientação [de] Profª. Drª Eliane Bezerra Cavalcanti ; Profº. Drº, Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju: UNIT, 2016.

124 p. il.: 30cm
Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2016
Inclui bibliografia.

1. Engenharia de Processos. 2. Perozônio. 3. Efluentes. I. Côrtes, Marcela de Araujo Hardman. II. Cavalcante, Eliane Bezerra (orient.). III. Banda, Giancalo Richard Salazar (orient.). V. Universidade Tiradentes . VI. Título

CDU: 66.011

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

“Olho por olho e o mundo acabará cego”

(Mahatma Gandhi)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à UNIT – Universidade Tiradentes pela oportunidade concedida de cursar o programa de Doutorado em Engenharia de Processos. Além de ser o local de minha formação, é onde atuo e trabalho há muitos anos e sempre serei grata por todas as oportunidades que me foram dadas por fazer parte da UNIT.

Agradeço aos meus orientadores Eliane e Giancarlo por aceitarem me orientar e a todos os professores do PEP por sempre se disporem a ajudar de uma forma ou de outra no desenvolvimento do meu trabalho, em especial: Renan Tavares, Manuela Leite, Maria Nogueira, Cleide Mara, Odelsia Sanchez, Laiza Canielas e Silvia Eggues.

Agradeço aos meus colegas de trabalho da UNIT: Elayne Emilia, Paulo Eduardo, Claudio Oliveira, José Ricardo, Hilton Porto, Claudia Santana, Ingrid Cavalcanti, Glaucia Regina, Carlos Gustavo, Nayara Bezerra, dentre tantos outros, que sempre me ajudaram de várias formas, sempre com entusiasmo e contribuindo para que minha luz não se apagasse.

Agradeço aos meus colegas de doutorado: Otávio, Ingrid, Nayara, Glaucia, Leandro, Marluce e todos os outros, pela companhia nessa jornada e todos os risos e lágrimas compartilhadas.

Agradeço a todos que fazem parte do ITP, em especial a equipe do LTRE, vocês fazem parte dessa etapa da minha vida! Nayara Lima, Isabella Maynard, Glaucia Nicolau, Igor Santos, Allana Ribeiro, Everton, Clara, Nara, Tilak, Antônio, Marília, e todos os demais que não foram aqui mencionados.

Agradeço aos membros da banca por aceitarem ceder seus valiosos tempos para contribuir ainda mais com a minha formação: José Jailton, Rosângela Begamasco, Rebecca Yndira e Elton Franceschi.

Agradeço a todos os meus amigos, que sempre estiveram do meu lado em todos os momentos.

Agradeço a minha filha Alice, amor da minha vida, simplesmente por existir, tudo o que faço é por você.

Agradeço a meus pais: Sirlane e Marcelo, meus irmãos: Alexandre e Leonardo, minha cunhada Carol e minhas primas Suellen e Germanna, por fazerem parte do meu cotidiano e sempre me lembrarem do que realmente importa na vida.

E por último, agradeço a Deus... que sempre me acompanha e me dá a força necessária para continuar, a luz para enxergar e a paz para suportar tudo.

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

DESEMPENHO DO PEROZÔNIO NA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE GERADO NA
PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Marcela de Araújo Hardman Côrtes

Os processos oxidativos avançados (POA) são conhecidos pela eficiência na remoção de contaminantes de alta toxicidade ao meio ambiente, muitos deles ocorrem com combinações de mais de um processo visando aumentar a eficiência de remoção. O presente trabalho visa estudar o processo de degradação do metanol e do glicerol provenientes de efluente gerado na produção do biodiesel utilizando o POA combinando ozônio e peróxido de hidrogênio em um reator tubular. Tendo em vista a contaminação que pode ser gerada com o lançamento do efluente de produção do biodiesel no meio ambiente, cresce cada vez mais as pesquisas relacionadas às soluções possíveis para esse efluente. Um dos parâmetros de qualidade de maior necessidade de observação é o carbono orgânico total (COT), visto os impactos ambientais que podem ser causados por efluentes com alto teor de COT. O processo de oxidação utilizando o perozônio apresenta resultados significativos nos tratamentos de efluentes, e estes foram comprovados no presente trabalho obtendo índices de remoção COT relevantes. Inicialmente os estudos de oxidação foram realizados com efluentes modelo, contendo metanol ou glicerol, simulando o efluente de produção de biodiesel; nestes, o processo de mineralização com perozônio atingiu mais de 66 % de remoção de COT. Estudos com efluentes reais também foram realizados e obtiveram até 91 % de remoção de COT. A presente tese visou ainda analisar a cinética de remoção do glicerol e do metanol, que estão associados à diminuição do percentual de COT, utilizando técnicas cromatográficas de CG-FID (cromatografia gasosa com ionização em chama) para investigação da cinética de degradação do metanol, que atingiu uma remoção de 96% de metanol no efluente modelo e UFLC-RID (cromatografia líquida ultra rápida com detecção refrativa) para investigação da cinética de degradação do glicerol que obteve uma remoção de 100% no efluente modelo.

Palavras-chave: perozônio, POA, degradação de COT, degradação glicerol, degradação metanol.

Abstract of Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the for the qualifying examination and obtainment of the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PEROZONE OXIDATION PERFORMANCE IN THE BIODIESEL WASTEWATER TREATMENT

Marcela de Araújo Hardman Côrtes

The advanced oxidation processes (AOPs) are known for the highly toxic environmental contaminants removal efficiency, many of those advanced process occur with combinations of more than one technique. This work aims to study the process of methanol and glycerol degradation from the wastewater generated in biodiesel production using the POA combination of ozone and hydrogen peroxide in a tubular reactor. Given the contamination that can be generated with the launch of biodiesel production wastewater to the environment, grows more and more research related to possible treatments solutions to this wastewater. One of the most important quality parameters to be observed is the total organic carbon (TOC), due to the environmental impacts that may be caused by wastewater with high content of it. The oxidation process using perozone gives interesting results in wastewater treatments, and these have been proven in this work obtaining relevant TOC removal rates. The first mineralization processes were performed with synthetic effluent with methanol and glycerol, simulating the biodiesel wastewater, and the process of mineralization with perozone achieved over 66 % removal of TOC. The following processes were performed with a real biodiesel production wastewater, and the results were even better, with up to 91 % TOC removal. The potential of the perozone technique is shown in TOC removal, however this thesis aimed to further examine the kinetics of removal of glycerol and methanol, which are associated with the decrease in the percentage TOC using chromatographic techniques GC-FID (chromatography with flame ionization gas) for investigation of the degradation kinetics of methanol that achived 96 % methanol removal and UFLC-RID (ultra-high performance liquid chromatography with refractive detection) to investigate the glycerol degradation kinetics that achived 100% glycerol removal.

Keywords: perozone, AOP, TOC degradation, glycerol mineralization, methanol degradation.

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	IX
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XVI
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	3
2. OBJETIVOS	3
2.1 .OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO	3
CAPÍTULO 3	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 . A PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	4
3.2 . CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	7
3.3 . TRATAMENTO DOS EFLUENTES DE BIODIESEL.....	12
3.4 . PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - FUNDAMENTAÇÃO.....	17
3.4 .1. Utilização do Ozônio.....	18
3.4 .2. Mecanismos Reacionais da Ozonização	21
3.4 .3. Ozônio nos Processos Oxidativos Avançados.....	23
3.4 .4. Produção de Ozônio.....	26
3.4 .5. Perozônio	27
3.4 .6. Mecanismos Reacionais do Perozônio em Meio Aquoso	30
3.5 . OXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	31
3.6 . OXIDAÇÃO DO METANOL.....	37
3.7 . CINÉTICA DE REAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM PELO MÉTODO INTEGRAL.....	40
CAPÍTULO 4	42
4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
4.1 . CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL.....	43
4.2 . EFLUENTE MODELO	44
4.3 . OZONIZADOR.....	44
4.4 . PROCEDIMENTO DE CALIBRAÇÃO DO OZONIZADOR	44
4.5 . DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO	46
4.6 . REATOR DE MISTURA PERFEITA.....	47
4.6.1. Mineralização do efluente modelo utilizando o ozônio.....	47

4.6.2. Mineralização do efluente modelo utilizando H_2O_2	48
4.6.3. Processo de Coagulação/Floculação.....	48
4.7. Reator Tubular.....	58
4.7.1. Montagem do sistema.....	48
4.7.1. Distribuição de bolhas na coluna	52
4.8. ESTUDO CINÉTICO GLOBAL	52
4.8.1. Mineralização do efluente modelo utilizando o perozônio – Reator tubular	52
4.8.2. Mineralização do efluente real utilizando o perozônio – Reator tubular	53
4.9. BALANÇO DE MASSA GLOBAL DO OZÔNIO CONSUMIDO	54
4.10. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO GLICEROL E DO METANOL.....	56
4.10.1. Análises de degradação do metanol com cromatografia gasosa com detecção com ionização em chamas	56
4.10.2. Análise com cromatografia líquida ultra rápida – UFLC para detecção do glicerol.....	57
CAPÍTULO 5.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL.....	59
5.2. EFLUENTE MODELO	59
5.3. MINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE MODELO UTILIZANDO O OZÔNIO	60
5.4. MINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE MODELO UTILIZANDO H_2O_2	62
5.5. MINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE MODELO UTILIZANDO O PEROZÔNIO	62
5.6. MINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE MODELO UTILIZANDO O PEROZÔNIO – Reator tubular	66
5.7. MINERALIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL UTILIZANDO O PEROZÔNIO- Reator tubular	68
5.8. RESULTADO DA CINÉTICA DO CONSUMO DO METANOL	77
5.9. RESULTADO DA CINÉTICA DO CONSUMO DO GLICEROL	78
5.10. RELAÇÃO DO COT TEÓRICO E O COT EXPERIMENTAL.....	82
CAPÍTULO 6.....	85
6. CONCLUSÕES	85
CAPÍTULO 7.....	86
7. PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS	86
CAPÍTULO 8.....	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APENDICE A	95
APENDICE B	96
APENDICE C	98
APENDICE D	99
APENDICE E	100

<i>APENDICE F</i>	<i>101</i>
<i>APENDICE G</i>	<i>102</i>
<i>APENDICE H</i>	<i>103</i>
<i>APENDICE I</i>	<i>104</i>
<i>APENDICE J</i>	<i>105</i>
<i>APENDICE K</i>	<i>106</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA 1. Consumo de energia por fonte no Brasil em 2013.....</i>	5
<i>FIGURA 2. Matriz energética brasileira nos anos de 2012 e 2013.....</i>	5
<i>FIGURA 3. Transesterificação dos triglicerídeos a éster alquílicos (biodiesel)</i>	6
<i>FIGURA 4. Mecanismos de reações do ozônio em meio aquoso</i>	22
<i>FIGURA 5. Esquema de ação do ozônio.....</i>	22
<i>FIGURA 6. Oxidação da atrazina utilizando perozônio em água de rio. Perfis da atrazina, O₃ dissolvido e H₂O₂ com o tempo. Condições: pH = 7, T = 293K, dose de O₃ de 4,83 x 10⁻⁵ M, razão H₂O₂/O₃ = 0,31 g/g.. Sendo a atrazina representada pelo quadrado na imagem, o H₂O₂ sendo o círculo e o O₃ dissolvido sendo o triangulo..</i>	30
<i>FIGURA 7. Produtos da oxidação do glicerol</i>	32
<i>FIGURA 8. Perfil de concentração do reagente e dos produtos da oxidação do glicerol, nas condições de reação de: catalisador PD (0,2 wt.%) –PT (1,0 wt. %)- BI (2,0 wt.%)/C, 5,0g, concentração inicial 1,08M, razão de alimentação molar [NaOH]/[Glicerol] = 1,5 a 333K, pressão de 1 bar a 500 rpm.....</i>	33
<i>FIGURA 9. Curva de especiação do glicerol em função do pH.....</i>	34
<i>FIGURA 10. Curva de especiação do gliceraldeído em função do pH</i>	35
<i>FIGURA 11. Curva de especiação do ácido glicérico em função do pH.</i>	35
<i>FIGURA 12. Curva de especiação do ácido tartrônico em função do pH.....</i>	36
<i>FIGURA 13. Curva de especiação do ácido mesoxálico em função do pH.....</i>	36
<i>FIGURA 14. Curva de especiação do ácido hidroxipirúvico em função do pH</i>	37
<i>FIGURA 15. Ataque na molécula de metanol</i>	38
<i>FIGURA 16. Primeira etapa da oxidação do metanol</i>	38
<i>FIGURA 17. Segunda etapa da oxidação do metanol: oxidação do metanal em ácido metanoico.....</i>	38
<i>FIGURA 18. Oxidação do ácido metanoico em ácido carbônico.....</i>	39
<i>FIGURA 19. Completa mineralização do metanol, com a oxidação do ácido carbônico e CO₂ e H₂O</i>	39
<i>FIGURA 20. Curva de especiação do metanol em função do pH.....</i>	40
<i>FIGURA 21. Esquema do sistema completo do processo O₃/H₂O₂</i>	49
<i>FIGURA 22. Reator tubular de ozonização</i>	50

FIGURA 23. Sistema de vidro temperado utilizado para aumento da difusibilidade do gás na coluna do reator	51
FIGURA 24. Distribuição das bolhas de gás em água no reator em coluna.....	51
FIGURA 25. Remoção de COT em efluente modelo com variação do pH no tempo de 2 h.....	60
FIGURA 26. Remoção de cot no pH 11, 12 e 13 com variação de concentração de H ₂ O ₂ (85, 105 E 125 mM) com volume reacional de 0,2 L.....	61
FIGURA 27. Resultados da variação do percentual de remoção do COT em reator batelada de mistura perfeita com ozônio a 100% de alimentação, vazão volumétrica de 0,5 L.min ⁻¹ e concentração de 85mM de H ₂ O ₂ com volume reacional de 0,2 L.....	63
FIGURA 28. Resultados da variação do percentual de remoção do COT em reator batelada de mistura perfeita com ozônio a 100 % de alimentação, vazão volumétrica de 0,5 L.min ⁻¹ e concentração de 105mM de H ₂ O ₂ com volume reacional de 0,2 L.....	64
FIGURA 29. Resultados da variação do percentual de remoção do COT em reator batelada de mistura perfeita com ozônio a 100 % de alimentação, vazão volumétrica de 0,5 L.min ⁻¹ e concentração de 125 mM de H ₂ O ₂	65
FIGURA 30. Análise de desvio padrão dos resultados do processo no efluente modelo na coluna tubular nas condições de ph 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min ⁻¹ , com concentração de 125 mM de H ₂ O ₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L.....	66
FIGURA 31. Cinética de decaimento do COT no efluente modelo com salinidade a 3%, nas condições otimizadas do processo.....	68
FIGURA 32. Coagulação do efluente real com concentração de 120 mg.L ⁻¹ de Al ₂ SO ₄ em vários pHs (4, 5, 6, 7, 8, e 9).....	69
FIGURA 33. Análise de desvio padrão dos resultados do processo de oxidação com perozônio com efluente real, pré-tratado com processo de coagulação, no reator tubular nas condições de pH 13, com 100% de produção de ozônio com vazão de 1L.m ⁻¹ , com concentração de 125mM de H ₂ O ₂ em 4 horas.....	70
FIGURA 34. Comparação da degradação com desvio padrão do efluente modelo e do efluente real.....	71
FIGURA 35. Análise de desvio padrão dos resultados do processo de oxidação com perozônio com efluente real, pré-tratado com processo de coagulação/floculação, no reator tubular nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min ⁻¹ , com concentração de 125 mM de H ₂ O ₂ em 4 horas de processo).	75

FIGURA 36. Comparação da degradação do COT com desvios padrões do efluente modelo, efluente real com pré-tratamento com coagulação/filtração e efluente real com pré-tratamento de coagulação/floculação/filtração	76
FIGURA 37. Curva de degradação do metanol nas amostras do efluente modelo na coluna tubular nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min ⁻¹ , com concentração de 125 mM de H ₂ O ₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L por analisada por CG-FID	77
FIGURA 38. Cinética da degradação do metanol com reação de segunda ordem determinada pelo método integral (diferentes velocidades).....	78
FIGURA 39. Curva de degradação do glicerol em efluente modelo na coluna tubular nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min ⁻¹ , com concentração de 125 mM de H ₂ O ₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L por analisada por UFLC-RID.....	79
FIGURA 40. Cinética de degradação do glicerol no efluente modelo pelo método integral com reação de segunda ordem.....	80
FIGURA 41. Curva de degradação do glicerol em efluente real de biodiesel na coluna tubular nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min ⁻¹ , com concentração de 125 mM de H ₂ O ₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L analisada por UFLC-RID.....	81
FIGURA 42. Cinética de degradação do glicerol no efluente real de biodiesel pelo método integral com reação de segunda ordem	82
FIGURA 43. Comparação do COT experimental com o COT teórico calculado em função das concentrações de metanol e glicerol encontrados por cromatografia.....	84
FIGURA 44. Curva analítica do ozonizador com vazão de ozônio a 1 L.min ⁻¹	96
FIGURA 45. Imagens de alta resolução das bolhas formadas na coluna respectivamente do topo (a), do meio (b) e da base (c), em um recorte de 20 milímetros.....	97
FIGURA 46. Curva de calibração para degradação do metanol no CG-FID	99
FIGURA 47. Cromatograma (CG-FID) de uma das amostras injetadas para identificação do metanol saindo em aproximadamente 4 minnutos de corrida.....	101
FIGURA 48. Curva de calibração do glicerol no UFLC-RID.....	102
FIGURA 49. Cromatograma (UFLC-RID) de das curvas de calibração do glicerol.....	103

FIGURA 50. Cromatograma (UFLC-RID) de degradação do glicerol do efluente modelo, e picos de subprodutos formados 105

FIGURA 51. Cromatograma (UFLC-RID) de degradação do glicerol do efluente real, e picos de subprodutos formados 106

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1. Caracterização de efluentes líquidos da produção do biodiesel em regime de produção contínua e em batelada</i>	<i>9</i>
<i>TABELA 2. Caracterizações de vários efluentes de produção de biodiesel, com a presença especificada de metanol e/ou glicerol.....</i>	<i>9</i>
<i>TABELA 3. Caracterizações de efluentes de produção de biodiesel.....</i>	<i>10</i>
<i>TABELA 4. Tipos de tratamento do efluente de produção do biodiesel e seus resultados de eficiência de remoção</i>	<i>13</i>
<i>TABELA 5. Eficiência de remoção dos métodos aplicados ao tratamento de efluente proveniente da lavagem do biodiesel.....</i>	<i>16</i>
<i>TABELA 6. Potenciais de oxidação de espécies de agentes oxidantes.....</i>	<i>18</i>
<i>TABELA 7. Domínio de aplicação do ozônio</i>	<i>19</i>
<i>TABELA 8. Caracterização do efluente de produção de celulose</i>	<i>24</i>
<i>TABELA 9. Eficiência de tratamentos de efluentes utilizando ozônio, H₂O₂ e perozônio.....</i>	<i>25</i>
<i>TABELA 10. Esquema das principais reações em sistemas O₃/H₂O₂.....</i>	<i>30</i>
<i>TABELA 11. Metodologias utilizadas para realização das análises físico-químicas do efluente real de produção do biodiesel.....</i>	<i>43</i>
<i>TABELA 12. Características de trabalho do efluente modelo</i>	<i>44</i>
<i>TABELA 13. Resultados da caracterização do efluente real</i>	<i>59</i>
<i>TABELA 14. Resultados das análises das amostras que passaram por pré-tratamento com coagulação</i>	<i>69</i>
<i>TABELA 15. Resultados das análises do efluente após tratamento com degradação com perozônio por 4 horas.....</i>	<i>72</i>
<i>TABELA 16. Concentração de ozônio determinadas nos frascos lavadores na coluna no final do processo (240 min) de perozônio nos efluentes modelo e real.</i>	<i>72</i>
<i>TABELA 17. Resultados das análises das amostras que passaram por pré-tratamento com coagulação/floculação com variação de pH</i>	<i>73</i>
<i>TABELA 18. Resultados das análises das amostras que passaram por pré-tratamento com coagulação/floculação com variação de do agente floculante</i>	<i>73</i>
<i>TABELA 19. Fluxos de ozônio identificados nos frascos lavadores e as concentrações de ozônio na coluna no tempo do processo (4 horas) dos efluentes reais pré-tradados com processo de coagulação/floculação</i>	<i>76</i>

TABELA 20. <i>Relação do cot experimental com o cot teórico.....</i>	83
TABELA 21. <i>Resultados dos volumes das bolhas formadas na coluna PFR.....</i>	98
TABELA 22. <i>Resultados da degradação por perozônio do metanol no efluente modelo nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min⁻¹, com concentração de 125 mM de H₂O₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L, com o tempo, analisado no CG-FID</i>	100
TABELA 23. <i>Resultados da degradação por perozônio do glicerol no efluente modelo nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min⁻¹, com concentração de 125 mM de H₂O₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L, com o tempo, analisados no UFLC-RID</i>	104
TABELA 24. <i>Resultados da degradação por perozônio do glicerol no efluente real nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min⁻¹, com concentração de 125 mM de H₂O₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L, com o tempo, analisados no UFLC-RID</i>	107

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel tem se tornado cada vez mais atraente como combustível alternativo devido suas características renováveis, biodegradáveis, não tóxicas e menos impactantes ao meio ambiente.

Apesar da viabilidade observada na literatura com a utilização do biodiesel como combustível, o processo de transesterificação dos triglicerídeos de óleos vegetais, ou gordura, com álcoois e catalisadores gera um efluente com uma alta carga orgânica e resquícios de metanol, ou etanol, bem como glicerol e outros compostos que devem ser eliminados ou controlados antes de serem despejados no meio ambiente.

O efluente de produção do biodiesel é gerado em volume elevado e com alta carga orgânica, o que potencializa os impactos ambientais gerados com seu lançamento no meio ambiente. Em todo o mundo a consciência ambiental vem sendo destacada nas indústrias em função da redução da capacidade do planeta em absorver contaminação. As consequências globais da poluição já são sentidas em diversos aspectos e não é mais aceitável o descarte sem tratamento dos efluentes, industriais ou domésticos.

Os processos de oxidação têm sido cada vez mais utilizados nos dias de hoje pela sua eficiência nos tratamentos dos mais diversos tipos de efluente, incluindo efluentes contendo glicerol. ZHANG *et al.* (2012) estudaram a oxidação seletiva do glicerol gerado durante a produção de biodiesel utilizando catalisadores de prata e ouro com diferentes tamanhos de suporte de carbono. CANTERINO *et al.* (2009) investigaram a cinética da oxidação do glicerol e de seus derivados oxigenados utilizando ozônio. A literatura mostra o desenvolvimento cada vez mais intensificado dos estudos envolvendo glicerol e processos oxidativos. Trabalhos como os de CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009; JARUWAT *et al.*, 2010 realizaram o tratamento do efluente de biodiesel por técnicas eletroquímicas. SRIRANGSAM *et al.* (2009) e PHUKINGNGAM *et al.* (2011) estudaram a remoção do glicerol e do metanol do efluente de produção do biodiesel utilizando eletrocoagulação.

Algumas das principais consequências do descarte de efluentes com características similares ao da produção do biodiesel são: eutrofização, aumento da mortandade de fauna,

prejuízo à flora, prejuízo às comunidades de pescadores que dependem da pesca para sobrevivência, salinização e inviabilidade de plantio, além da alteração do IQA (índice de qualidade de água) dos cursos hídricos e da contaminação dos lençóis freáticos.

O presente trabalho aborda os processos de oxidação avançada (POA) utilizando ozônio (O_3) e a combinação ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para tratar o efluente de produção do biodiesel e propõe realizar o processo avaliando a remoção de carbono orgânico total (COT) em um efluente modelo sintetizado em laboratório para otimizar a oxidação em um reator semi-batelada tubular reator semi-batelada tubular e posteriormente propõe experimentos em um efluente real de forma a confirmar a viabilidade da técnica para tratar esse efluente. Foram realizados estudos de pH para determinação das melhores condições de processo e estudos cinéticos de degradação do metanol e do glicerol utilizando os resultados obtidos nos processos em função do tempo através de cromatografia gasosa com ionização de chama e cromatografia líquida de alta velocidade, a fim de verificar o comportamento desses compostos durante o POA com perozônio.

Os POA são conhecidos por atuarem fortemente na mineralização de contaminantes, por esse motivo o trabalho avaliou a técnica de oxidação avançada utilizando perozônio, apresentou a sua aplicação e avaliou sua eficiência para os contaminantes estudados para que se torne mais uma opção de tratamento para o efluente de produção do biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar um processo de tratamento para o efluente gerado na produção de biodiesel com POA em combinação de ozônio e peróxido de hidrogênio, aplicando primeiramente em um efluente modelo contendo metanol e glicerol em um reator semi-batelada tubular.

2.2 ESPECÍFICOS

- Preparar e caracterizar o efluente modelo;
- Avaliar a remoção da carga orgânica contida no efluente modelo, sintetizado com glicerol e metanol, após a oxidação com ozônio em reator de mistura perfeita;
- Avaliar a remoção da carga orgânica contida efluente modelo após a oxidação com peróxido de hidrogênio em reator de mistura perfeita;
- Avaliar a remoção da carga orgânica contida no efluente modelo após a oxidação com a combinação de ozônio e peróxido de hidrogênio (perozônio) em reator de mistura perfeita com variação do pH;
- Avaliar o processo de degradação da oxidação por perozônio em um reator semi-batelada tubular baseado nos melhores resultados obtidos no reator de mistura perfeita;
- Caracterizar efluente real de produção de biodiesel para delinear um procedimento de tratamento utilizando o sistema reator semi-batelada tubular para o processo de oxidação avançada utilizando o perozônio;
- Desenvolver pré-tratamento com processo de coagulação/floculação do efluente real de produção de biodiesel para redução da carga orgânica e remoção dos sólidos flotáveis antes do processo oxidativo.
- Investigar a cinética de degradação do metanol e do glicerol utilizando técnicas cromatográficas;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo serão abordados temas importantes para a compreensão dos POA utilizando o ozônio e especialmente o perozônio no tratamento do efluente do biodiesel. Serão discutidas metodologias utilizadas na literatura para ozonização e processos de oxidação avançadas de outros tipos de efluentes, bem como outras técnicas utilizadas para oxidar o efluente de produção do biodiesel, de forma a proporcionar a comparação das eficiências dos métodos utilizados com o método proposto no presente trabalho.

3.1 A produção do biodiesel

A necessidade de combustíveis para substituir os derivados de petróleo como principal fonte de energia no mundo intensificou as pesquisas na área de combustíveis renováveis conforme visto em RATTANAPAN *et al.* (2011). Os impactos ao meio ambiente e o aumento da poluição associada a emissões geradas pela utilização dos combustíveis fósseis, bem como as várias crises do petróleo ocorridos nas últimas décadas foram os grandes responsáveis pelo desenvolvimento e melhoria do uso dos biocombustíveis.

O conceito biocombustíveis está baseado em combustíveis produzidos a partir da biomassa – produtos vegetais ou compostos de origem animal. Por possuírem grande disponibilidade e o caráter renovável da biomassa sempre atraíram o interesse da indústria para fins energéticos.

A biomassa é matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia. Entre as matérias-primas mais utilizadas como biomassa estão a cana-de-açúcar e a beterraba (dos quais se produz álcool), o lixo orgânico (que dá origem ao biogás), a lenha e o carvão vegetal, além de alguns óleos vegetais (amendoim, soja, dendê). A partir destas fontes é possível produzir biocombustíveis, como o etanol, biogás e biodiesel. A Figura 1 apresenta o consumo final de energia por fonte em 2013 no Brasil, incluindo as fontes renováveis (BRASIL, 2014).

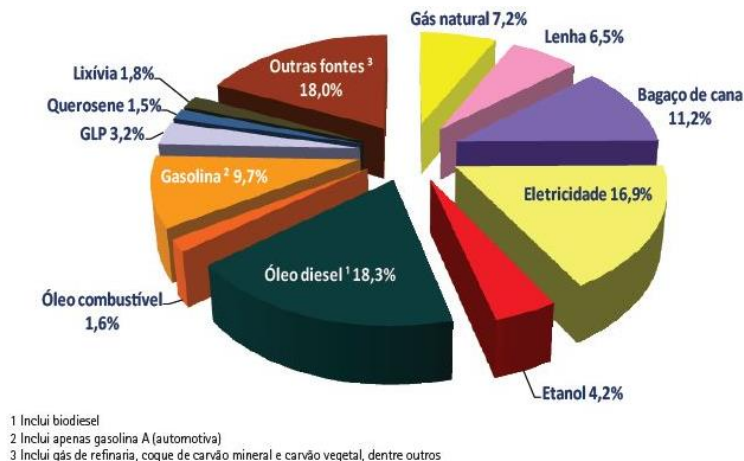


Figura 1: Consumo de energia por fonte no Brasil em 2013
Fonte: BRASIL(2014)

É possível observar pela Figura 1 a participação do biodiesel, que está incluído nos 18,3 % de participação do óleo diesel.

Observando-se a Figura 2, identifica-se em 2013 um pequeno aumento na utilização dos derivados de petróleo e na produção de biomassa quando comparado com dados de 2012. O grande destaque é a energia hidroelétrica que sofreu uma queda de quase 7 % de 2012 para 2013. É observado também que a energia hidráulica vem sendo substituída por outros tipos de energia.

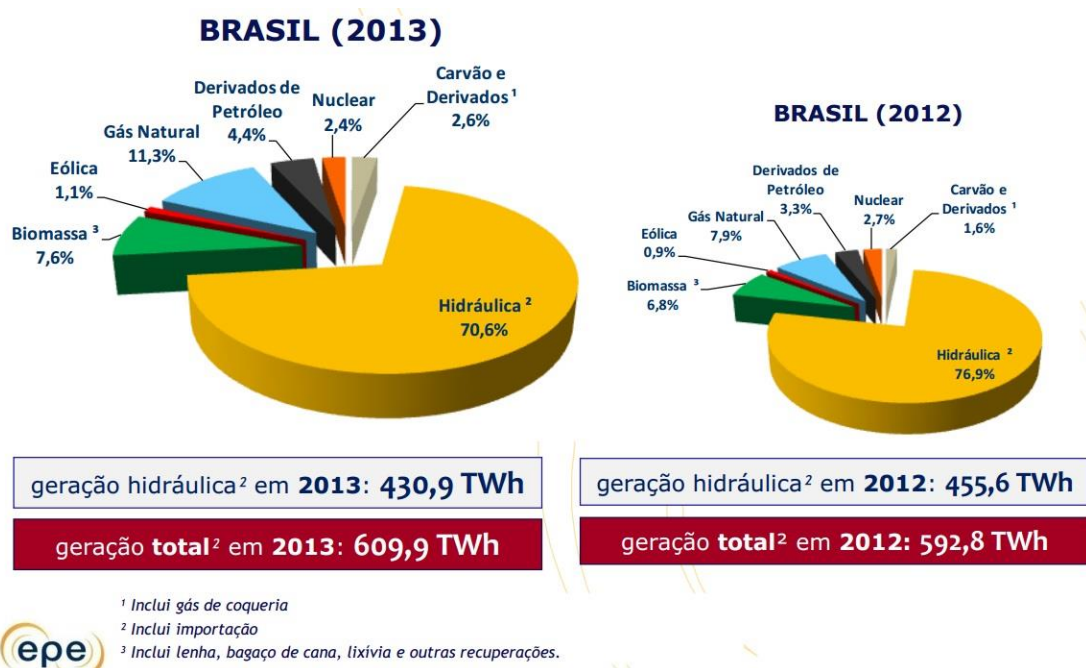


Figura 2: Matriz elétrica brasileira nos anos de 2013 e 2012.
Fonte: BRASIL (2014).

O biodiesel é um biocombustível produzido a partir de óleos vegetais e de gorduras animais que pode ser utilizado em motores de ignição por compressão (motores diesel), sendo também utilizado para geração de energia em substituição ao óleo diesel e ao óleo combustível (ANP, 2010).

É um combustível formado por ésteres de ácidos graxos, ésteres alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa. É um combustível renovável e biodegradável, obtido comumente a partir da reação química de lipídios, óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador (reação conhecida como transesterificação) SUAREZ *et al.* (2007).

Segundo ATADASHI *et al.* (2012) a maneira mais comum para produzir combustível biodiesel é através de reação de transesterificação. A reação de transesterificação é apresentada na Figura 3.

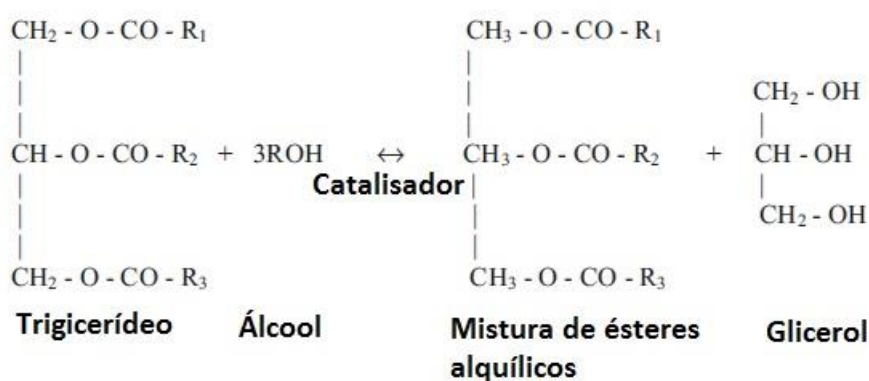


Figura 3: Transesterificação dos triglicerídeos a ésteres alquílicos (biodiesel).

Fonte: Adaptado de ATADASHI *et al.* (2012).

O metanol é o álcool mais utilizado, por ser mais barato e ser de fácil obtenção LEUNG (2010). A reação de transesterificação é catalisada por catalisadores homogêneos (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, sulfúrico, ácido clorídrico, etc.) ou catalisadores heterogêneos (enzimas, compostos de metais alcalino-terrosos, silicatos de titânio, etc.) ATADASHI *et al.* (2012).

Segundo YUKSEL *et al.* (2011) a produção de biodiesel é uma das tecnologias chave para o tratamento dos resíduos oleosos e reciclagem dos resíduos domésticos e de processamento de alimentos.

O biodiesel não tratado contém uma série de impurezas tais como glicerol livre, sabão, metais, metanol, ácidos graxos livres, catalisadores, água e glicerídeos, os quais vão impactar o desempenho e durabilidade da ignição do diesel. Por esse motivo a etapa de purificação é essencial. A metodologia mais tradicional é a lavagem utilizando água ou ácido para remover o excesso de contaminantes (NGAMLERDPOKIN *et al.*, 2011).

3.2 Caracterização do efluente de produção do biodiesel

Como resultado do processo de lavagem do biodiesel é obtido um efluente com os contaminantes supramencionados, incluindo o glicerol, que é o foco de remoção neste trabalho.

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos. Comparado ao diesel de petróleo, o biodiesel é biodegradável e, essencialmente, não-tóxico, produz menos emissões, causando dessa forma, significativamente menos impactos pelo lançamento de gases tóxicos durante sua combustão. (BEATRIZ *et al.*, 2011)

O biodiesel pode ser utilizado em misturas com diesel, conforme observado em BRASIL (2013), com um mínimo ou sem modificação do motor. Segundo LEONETI *et al.* (2012), uma constante preocupação é o gerenciamento de subprodutos do biodiesel, tendo em vista que o maior objetivo é a qualidade econômica, social e ambiental à ser alcançada dentro da matriz energética brasileira. Em geral, 10 quilos de glicerol são gerados a cada 100 quilos de biodiesel produzido, cerca de 10 % do seu volume.

Segundo CHAVALPARIT e ONGWANDEE, (2009); JARUWAT *et al.*, (2010), no efluente gerado a partir da lavagem para realização de purificação do biodiesel, são identificadas presença de ácidos graxos livres provenientes do óleo utilizado, parte do álcool usado em excesso na produção, pequenas quantidades do catalisador e parte do óleo que não é convertido no processo. Tendo em vista os processos produtivos e os subprodutos formados, o efluente resultante da produção de biodiesel é composto por metanol, glicerol, biodiesel e compostos inerentes à matéria-prima.

A combinação existente no efluente de lavagem apresenta, segundo SUEHARA *et al.* (2005), uma carga orgânica muito elevada quando comparada com outros tipos de efluentes líquidos gerados. Esse mesmo autor sugere que a alta carga orgânica impossibilita o

tratamento biológico pela falta de nutrientes necessários para metabolização, tendo apenas o carbono como fonte nutritiva.

Dessa forma, o efluente gerado no processo necessita de tratamento químico para ser adequado às exigências da Resolução CONAMA nº430 de 2011, que complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357 de 2005. Posterior ao tratamento e adequação às exigências, é possível que o efluente seja lançado em corpos hídricos de forma a não causar impactos ambientais. Entre 20 e 120 litros do efluente líquido são gerados para cada 100 litros de biodiesel produzidos (SUEHARA *et al.*, 2005; SILES *et al.*, 2011). As técnicas utilizadas para produção de biodiesel podem elevar ou diminuir a quantidade de efluente gerado, de qualquer forma, a faixa de volume produzida é sempre considerável.

Pesquisas na área de tratamento dos efluentes gerados durante a produção do biodiesel são escassas, entretanto aquelas encontradas na literatura mostram que esse tipo de efluente é de difícil tratamento e que processos convencionais nem sempre são adequados. Tendo em vista essa problemática e os processos observados em publicações, verificou-se que a combinação de diferentes técnicas de tratamento normalmente é a alternativa mais viável e eficiente, sendo que a caracterização do efluente é de grande importância para a definição das técnicas de tratamentos que devem ser utilizadas.

NEVES (2011) caracterizou efluentes reais obtidos a partir da produção do biodiesel em processo de regime contínuo e em batelada. Os resultados deste estudo se encontram na Tabela 01.

É possível observar na Tabela 01 a concentração de parâmetros importantes presentes no efluente em questão. Esses valores irão ajudar na síntese do efluente para testes em laboratório do presente trabalho.

No trabalho de SRIRANGSAM *et al.* (2009), a faixa de concentração do metanol e do glicerol foram condizentes com o trabalho de NEVES (2011), com o glicerol presente no efluente na quantidade de 1,36 % e o metanol presente na quantidade de 10,67 %. Essas informações são de grande importância para o trabalho tendo em vista que o foco é a remoção do glicerol e do metanol com consequente redução do COT.

Tabela 01: Caracterização de efluentes líquidos da produção do biodiesel em regime de produção contínua e em batelada.

Variáveis estudadas	Resultados obtidos		
	Empresa A processo contínuo	Empresa B processo contínuo	Empresa C processo em batelada
pH	5,53	2,65	2,96
Condutividade elétrica, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1616	380	2540
Cor aparente, Pt-Co	1500	361	1300
Turbidez, NTU	1100	265	189
TOG, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	457	7,2	124,5
Sólidos Totais, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	25,3	5,3	3,7
DQO, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	108	230	127
Metanol residual, %	7,94	28,6	13,06
Glicerol residual, %	0,64	1,53	1,55

Fonte: Adaptado de NEVES (2011)

Alguns trabalhos encontrados na literatura foram analisados para verificar as principais características relativas aos efluentes gerados na produção do biodiesel, estas características podem ser observadas na Tabela 02.

Tabela 02: Caracterização de vários efluentes de produção de biodiesel, com a presença especificada de metanol e/ou glicerol.

pH	DQO $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	DBO $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	TOG $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Condutividade $\mu\text{S}/\text{cm}$	Metanol %	Glicerol%	Referências
8,9	30,98	-	6,02	350	10,67	1,36	SRIRANGSAM <i>et al.</i> (2009)
10,3	56,4	-	3,3	-	40,3	2,4	PHUKINGNGAM <i>et al.</i> (2011)
10,1	160	103	7,98	1133	0,254	-	HINCAPIÉ-MEJÍA <i>et al.</i> (2011)
11,11	17,75	7,98	-	758	0,315	-	PATIÑO <i>et al.</i> (2012)
11,11	3,681	1,600	0,387	-	0,315	-	RAMIREZ <i>et al.</i> (2012)

Outros trabalhos encontrados, mas que não tiveram como foco específico a concentração de metanol nem glicerol estão apresentados na Tabela 03.

Tabela 03: Caracterização de efluentes de produção de biodiesel

pH	DQO, mg.L ⁻¹	SS, mg.L ⁻¹	TSS, mg.L ⁻¹	TOG, mg.L ⁻¹	DBO, mg.L ⁻¹	Referências
11	-	2670	-	15.100	-	SUEHARA <i>et al.</i> (2005)
8,5–10,5	60.000 – 545.000	-	885	-	-	RUENGGKONG <i>et al.</i> (2008)
8,9	30.980	340	-	6020	-	CHAVALPARIT e ORGNWANDEE (2009)
9,25–10,76	312.000 – 588.800	-	-	18.000 – 22.000	168.000 – 300.000	JURUWAT <i>et al.</i> (2010)
10,35	428.000	-	-	-	-	SILES <i>et al.</i> (2010)
8,5–10,5	60.000 – 150.000	1500 – 5000	-	7000 – 15.000	30.000 – 60.000	RATTANAPAN <i>et al.</i> (2011)
-	312.000 – 588.800	-	-	18.000 – 22.000	168.000 – 300.000	NGAMLERDPOKIN <i>et al.</i> (2011)

É visível que a carga de matéria orgânica do efluente de produção de biodiesel é alta, dessa forma a demanda química de oxigênio (DQO) é, em geral, bastante elevada.

Conforme observado em outros trabalhos como os de SUEHARA *et al.* (2005) e JARUWAT *et al.* (2010), os altos valores de DQO são coerentes com os resultados encontrados, reforçando a necessidade de um tratamento mais forte em função da alta concentração de matéria orgânica.

O parâmetro de investigação de qualidade de efluente COT é importante na avaliação da degradação dos compostos presentes no efluente de biodiesel, tendo em vista que o glicerol e o metanol são grandes responsáveis para o seu aumento, e conseqüentemente, para os impactos ambientais inerentes ao seu lançamento no meio ambiente.

Estudos de CARR e BAIRD (2000) mostram que a utilização do ozônio pode alterar os níveis de COT e produz grandes concentrações de compostos carbônicos de baixo peso molecular. Os autores apresentam que os POA que utilizam ozônio como um dos componentes, tem apresentado a destruição dos constituintes orgânicos complexos que são refratários em outros tratamentos. Nos experimentos realizados pelos autores, tiveram como objetivo utilizar espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para estudar o curso da mineralização abiótica em amostras tratadas com ozônio e com perozônio. Em seus

resultados referentes à remoção do COT nas amostras, foi concluído que existem limitações práticas quando às técnicas que são aplicadas em soluções aquosas diluídas contendo tanto compostos refratários, quanto carbônico orgânico degradável, ambos dissolvidos. A remoção de COT ocorreu na ordem de 31 %. Alguma perda dos constituintes orgânicos ocorre quando o efluente utiliza tratamentos de aeração.

A importância de se avaliar o COT é que, segundo VISCO *et al.* (2004), dentre os indicadores da presença de matéria orgânica, o COT é reconhecido como muito útil para obter informações quantitativas e qualitativas tanto do valor absoluto quanto da tendência da variação. Na prática, o COT vem de fontes naturais e antrópicas e mesmo que não seja responsável diretamente por problemas relacionados à saúde do ser humano, sua determinação é importante para caracterizar qualquer tipo de água.

Conforme VISCO *et al.* 2004, a análise de COT é reconhecida como um parâmetro aplicável para controle dos efluentes oriundos das indústrias. Em geral existem duas formas para medição desse parâmetro. Um determina COT pela diminuição do teor de carbono inorgânico total (CIT) pela medida do carbono total (CT), que é a soma do carbono orgânico e inorgânico, conforme apresentado na Equação 01.

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT} \quad (01)$$

Na outra metodologia, primeiramente expurga-se o CIT da amostra antes que qualquer medição de carbono orgânico seja realizada, no entanto, neste processo parte das moléculas orgânicas também podem ser expurgadas (VISCO *et al.*, 2004).

Presença do glicerol e do metanol

Como visto anteriormente, o biodiesel é principalmente produzido através de uma reação de transesterificação entre óleo vegetal e metanol e catalisadores. É uma reação de equilíbrio dinâmico, onde 1 mol de triglicerídeo reage com 3 mols de metanol (BEATRIZ *et al.*, 2010). De acordo com SANTOS e PINTO (2008), para obter rendimento satisfatório dos produtos, é adicionado grande excesso de álcool em relação ao triglicerídeo, deslocando o equilíbrio para a direita, de acordo com o Princípio de Le Chatelier. Melhores resultados são obtidos quando se usam relações entre 9:1 e 12:1 de metanol: óleo, em base molar.

A separação do glicerol no biodiesel metílico ocorre por decantação, deixando o processo de purificação mais fácil. Tendo em vista que o metanol é adicionado em excesso na

transesterificação, são formadas duas fases: uma rica em metanol e uma rica em biodiesel. Dessa forma o glicerol fica distribuído entre essas duas fases, predominando, porém, na fase rica em metanol.

3.3 Tratamento do efluente do biodiesel

PALOMINO-ROMERO *et al.* (2012) realizaram pesquisas apresentando algumas das principais técnicas de tratamento dos efluentes gerados na produção do biodiesel tais como tratamento eletroquímico, físico-químico, biológico e de outros tratamentos combinados de forma a verificar as técnicas mais apropriadas. A Tabela 04 apresenta uma adaptação do trabalho desenvolvido por PALOMINO-ROMERO *et al.* (2012), apresentando alguns dos tratamentos abordados pelos autores e outros tratamentos encontrados na literatura, as porcentagens de remoção e o tempo utilizados nos processos de tratamento dos efluentes do biodiesel.

Os tratamentos individuais mais analisados são os processos de coagulação, electrocoagulação e tratamentos biológicos. No processo de coagulação ocorre adição de um agente coagulante para separar pequenas partículas sólidas do efluente em um pequeno espaço de tempo, essas partículas normalmente são desestabilizadas e floculadas, com a sedimentação dos flocos ocorre normalmente a remoção não apenas dos sólidos suspensos, mas também do DBO, DQO e turbidez, como pode ser visto no trabalho publicado por XIE *et al.* (2011). Os autores salientam a importância de haver duas etapas no processo de agitação, uma agitação rápida e uma agitação lenta. A agitação rápida ajuda o agente coagulante a se misturar, e a agitação lenta ajuda os flocos a crescerem. O pH é outro fator importante no processo de coagulação segundo RATTANAPAN *et al.* (2011), tendo em vista a existência de uma faixa ideal de trabalho para a coagulação ocorrer de forma bem sucedida.

NGAMLERDPOKIN *et al.* (2011) estudaram, além do processo de coagulação, o processo de electrocoagulação no efluente a produção do biodiesel. Os autores realizaram estudos comparativos e chegaram à conclusão que a metodologia de coagulação é financeiramente mais viável, no entanto apresentam resultados ligeiramente inferiores aos processos de electrocoagulação.

Tabela 04: Tipos de tratamento do efluente de produção do biodiesel e seus resultados de eficiência de remoção.

Tipo do tratamento	% de remoção	Tempo de tratamento	Referências
Eletrocoagulação	DQO: 55,7 Glicerol: 3,5 Metanol: 16,0 SS: 100 TOG: 100	25 minutos	SRIRANGSAN <i>et al.</i> (2009)
	DQO: 55,01 SS: 96,75 TOG: 97,76	23 minutos	CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009)
Oxidação eletroquímica	DBO: 90 DQO: 100 TOG: 100	7 horas	JARUWAT <i>et al.</i> (2010)
Tratamento biológico (Rhodotorula mucilaginosa)	Óleo: 98	66 horas	SUEHARA <i>et al.</i> (2005)
Tratamento biológico (inoculo: UASB – abatedouro de aves)	Matéria orgânica: 85 DQO: 66 – 93	8 horas	SELMA <i>et al.</i> (2010)
Físico-químico (Al ₂ (SO ₄) ₃)	DQO: 69 Cor, turbidez, hidrocarbonetos e TOG: 100	N.I.	GOLDANI <i>et al.</i> (2008)
Eletrocoagulação + codigestão anaeróbica	DQO: 81	18 até 45 horas	SILES <i>et al.</i> (2010)
Tratamento biológico (inoculo: águas residuárias domésticas)	DQO: 90	700 horas	FENG <i>et al.</i> (2011)
Flotação+coagulação	DQO: 40–50 SS: 98–100 TOG: 85–95	>24 horas	RATTANAPAN <i>et al.</i> (2011)
Foto-Fenton + reator aeróbico em batelada	DQO: 76,1 DBO: 69	N.I.	RAMIREZ <i>et al.</i> (2012)
Eletroflotação e eletrooxidação	DQO: 57 SS: 98 TOG: 100	N.I.	PALOMINO-ROMERO <i>et al.</i> (2013)

N.I. – Não informado

Fonte: Adaptado de PALOMINO-ROMERO *et al.* (2012)

XIE *et al.* (2011) estudaram também o percentual de remoção do glicerol e do metanol, e atingiram bons resultados no tempo de 15 min, utilizando PACl como agente coagulante, com dosagem de 5 g.L⁻¹ e agitação de 35 rpm. No processo realizado, a concentração inicial do glicerol foi na faixa de 413–477 g.L⁻¹, e do metanol era de 112–203 g.L⁻¹. As eficiências de remoção do glicerol e do metanol foram respectivamente 65,4 e 85,8 %.

A eletrocoagulação também é uma metodologia considerada interessante para o tratamento dos efluentes de biodiesel, buscando uma redução dos agentes químicos utilizados no processo, como afirma BUTLER *et al.* (2011). Outra vantagem do processo, segundo os autores, é a formação de menor quantidade de lama, o que gera uma decantação mais rápida dos flocos gerados. O processo de eletrocoagulação consiste em três mecanismos: oxidação do eletrodo, geração de bolhas de gás e flotação ou sedimentação dos flocos.

CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009) investigaram a eficiência do processo de eletrocoagulação. O tempo do processo realizado pelos autores foi de 25 min, com uma voltagem de 18,2 V e pH 6,06. Em um efluente com características de alto teor de glicerol, 1360 mg.L⁻¹, e teor de metanol de 10,7 mg.L⁻¹. Os percentuais de remoção de sólidos suspensos e óleo foram bastante altos, sendo 97,5 e 97,83 % respectivamente. No entanto a baixa remoção do DQO foi associada à baixa remoção do glicerol e do metanol, respectivamente 3,53 e 16,86 %.

Segundo COSTA (2011), diferente dos radicais formados no POA convencional, que são liberados diretamente no seio da solução, nos POA envolvendo a eletroquímica (chamados EPOA) os radicais OH, eletroquimicamente produzidos na região de potenciais da descarga da água, ficam adsorvidos na superfície do eletrodo, formando um sítio ativo para a oxidação do composto orgânico. Dessa forma, o autor afirma que a natureza do material eletródico influencia na eficiência e na seletividade de um processo eletroquímico para a oxidação de compostos orgânicos.

Na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos de tratamento do efluente de biodiesel por técnicas eletroquímicas. As técnicas utilizadas foram a da eletrocoagulação e a oxidação eletroquímica (CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009; JARUWAT *et al.*, 2010).

JARUWAT *et al.* (2010) estudaram o tratamento por oxidação eletroquímica do efluente de biodiesel proveniente de uma planta que utilizava óleo de fritura como matéria-prima. As condições do processo foram: pH 2,5; densidade de corrente 1,84 a 5,51 mA.cm⁻²;

8 horas de tempo de residência; eletrodo de Ti/RuO₂. Foram acompanhados os seguintes parâmetros: DBO, DQO e TOG (teor de óleos e graxas). Os resultados de redução das concentrações com o aumento da corrente foram: DBO (13 – 24 %), DQO (40 – 74 %) e TOG (87 – 98 %) do efluente. A corrente de 4,28 mA.cm⁻² apresentou maiores porcentagens de remoção.

Os métodos de tratamento onde ocorre a aplicação de forças físicas são conhecidos como operações unitárias de tratamento e aqueles em que a remoção dos contaminantes é feita por reações químicas e ou reações biológicas, são conhecidos como processos unitários. Os processos e operações unitárias podem ser associados para fornecer vários níveis de tratamento, conhecidos como tratamento preliminar, primário, secundário ou terciário. (METCALF e EDDY, 2003). Em relação aos processos unitários para tratamento de água e efluentes podem-se destacar os processos físico-químicos.

Esses tratamentos são muito utilizados para pós-tratamento de efluentes e para a reutilização de água para processos industriais. Contudo, existem efluentes para os quais os processos biológicos convencionais não possuem a capacidade de tratamento. Um desses efluentes é a água de lavagem de biodiesel. Devido a esse fato, essas técnicas estão sendo utilizadas para pré-tratamento de efluentes com essas características e com o objetivo de minimizar a carga orgânica, possibilitando o uso de diferentes técnicas como processos eletroquímicos e biológicos (SILES *et al.*, 2011).

Vários métodos de tratamentos físico-químicos do efluente de produção do biodiesel foram estudados por GOLDANI *et al.* (2008). Cinco foram os métodos de tratamento trabalhados pelos autores, o primeiro utilizando solução de ácido acético 0,01 %, o segundo foi realizado o tratamento com uma solução de ácido acético 0,01 % associado a uma filtração com brita e areia, o terceiro foi um tratamento com uma solução de ácido acético 0,01 % com filtro de britas e areia e acrescido de uma filtração com membranas, no quarto método foi utilizado um tratamento em *Jar-Test* com adição de sulfato ferroso como agente floculante e o último tratamento foi realizado em *Jar-Test*, com adição de Al₂(SO₄)₃ como agente floculante.

A Tabela 05 apresenta os resultados de obtidos por GOLDANI *et al.* (2008) e adaptado por PALOMINO-ROMERO (2013) em relação à remoção de cor, turbidez, DQO (demanda química de oxigênio), hidrocarbonetos, TOG (teor de óleos e graxas) e de OD

(oxigênio dissolvido) alcançadas pelos diversos métodos aplicados ao tratamento do efluente de biodiesel.

Tabela 05: Eficiência de remoção dos métodos aplicados ao tratamento de efluente proveniente da lavagem do biodiesel

Parâmetros	Eficiência de Remoção % (método 1)	Eficiência de Remoção % (método 2)	Eficiência de Remoção % (método 3)	Eficiência de Remoção % (método 4)	Eficiência de Remoção % (método 5)
Cor	27	31	83	100	100
Turbidez	5	17	0	100	100
DQO	26	38	41	63	69
Hidrocarbonetos	16	22	29	100	100
TOG	10	20	20	100	100
OD	9	18	27	9	0

Fonte: GOLDANI *et al.* (2008) adaptado de PALOMINO-ROMERO (2013)

Os processos de floculação atingiram as maiores eficiências de remoção nos parâmetros observados, isto se dá devido à ação dos agentes floculantes que removem com eficiência os sólidos suspensos e outras partículas em suspensão. No entanto, é possível observar que a remoção do DQO não tem uma percentual de remoção tão elevado, consequentemente, não possui remoção eficiente do glicerol e do metanol, presentes no efluente em questão. De acordo com GOLDANI *et al.* (2008), a viabilidade dos métodos de floculação existe por serem técnicas economicamente viáveis.

Os tratamentos biológicos consistem na decomposição da matéria orgânica do efluente, através da utilização de microorganismos. Este tipo de tratamento é amplamente dividido em tratamento aeróbio e anaeróbio. Eles também podem ser aplicados no efluente de biodiesel. (SUEHARA *et al.*, 2005)

SUEHARA *et al.* (2005) estudaram a aplicação do processo de tratamento biológico no efluente obtido na lavagem para purificação de biodiesel. Estes efluentes foram obtidos diretamente de uma planta de produção, em pequena escala, que empregava o processo de transesterificação por catálise alcalina como método para a obtenção do biodiesel.

Baseado nas condições do efluente gerado como: alta concentração de óleo e sais, baixas concentrações de nitrogênio e pH elevado, os autores delinearam uma técnica de degradação utilizando microorganismos, utilizando também técnicas para aumentar o

crescimento microbiano, como por exemplo a adição de pequenas quantidades de fontes de nitrogênio, extrato de levedura, dentre outros, com o objetivo também de evitar a eutrofização do efluente tratado. Para realizar a degradação do óleo foi utilizada a levedura *Rhodotorula mucilaginosa*. Os testes conduzidos por estes autores os levaram a perceber que quanto maior a concentração de sólidos presentes no efluente, menor a taxa de crescimento específica máxima dos microrganismos. O estudo mostrou que a adição de uréia como fonte de nitrogênio no efluente facilitou a degradação do óleo. A razão ótima do C/N (carbono por nitrogênio) foi de 17 por 68, a razão ótima no efluente diluído foi 15,4.

3.4 Processos oxidativos avançados - POA

Segundo FREITAS (2008), os POA são diferentes sistemas reacionais onde o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) participa como principal agente oxidante. Esse processo permite a completa mineralização (oxidação total) de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental em tempos relativamente curtos. Os $\cdot\text{OH}$ podem ser gerados através de reações utilizando oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV).

De acordo com BRILLAS *et al.* (2009), os sistemas de tratamento para a geração do $\cdot\text{OH}$ podem ser homogêneos ou heterogêneos e podem ter ou não irradiação. Ozônio e Foto-Fenton são exemplos de POA homogêneos, e a fotocatalise com TiO_2 é um exemplo de POA heterogêneo. Os sistemas de tratamentos mais encontrados na literatura utilizam: O_3 ; O_3/UV ; Eletro-Fenton; TiO_2 ; H_2O_2 ; UV; TiO_2 ; O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2^+$; O_3/OH^- ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$; H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Os POA tem se destacado cada vez mais em função de sua alta eficiência na degradação e mineralização de vários compostos orgânicos. De acordo com MENEGAT (2006), esses processos são uma excelente alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuais e solos contaminados.

De acordo com METCALF e EDDY (2003), os POA são utilizados para oxidar constituintes de complexos orgânicos encontrados em efluentes de difícil tratamento biológico. Quando uma oxidação química é realizada pode não ser necessário oxidar completamente o componente em questão ou o grupo de componentes. Em vários casos a oxidação parcial é suficiente para restituir os componentes específicos mais acessíveis para subsequentes tratamentos biológicos ou para reduzir a sua toxicidade.

A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos representados pelo elevado potencial de oxidação do $\cdot\text{OH}$, como visto na Tabela 06 adaptada de BRILLAS *et al.* (2009).

Tabela 06: Potenciais de oxidação de espécies de agentes oxidantes

Agente Oxidante	Potencial de oxidação eletroquímica, V
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio Molecular	1,23

Fonte: Adaptado de BRILLAS *et al.* (2009)

De acordo com BRILLAS *et al.* (2009), tradicionalmente os POA incluem processos que podem ser usados para uma grande variedade de aplicações de degradação de compostos orgânicos, no qual existem espécies bastante oxidáveis e instáveis, tal como o $\cdot\text{OH}$, para o qual o tempo de meia vida é estimado em apenas alguns nano segundos na água, e possui o papel principal. O $\cdot\text{OH}$ é considerado o radical livre mais importante da química, tendo em vista suas várias aplicações. Esse radical é gerado *in situ* e atua de forma não seletiva direto nos compostos orgânicos. É possível observar na Tabela 06 que ele só possui potencial oxidativo menor que o flúor. Este radical tem a capacidade de destruir a maior parte dos compostos orgânicos e poluentes organometálicos até sua total mineralização, que significa a conversão em CO_2 , água e íons inorgânicos. As formas de ataque à molécula do $\cdot\text{OH}$ nos compostos orgânicos podem ser três: a desidrogenação ou abstração do átomo de hidrogênio para formar água, a hidroxilatação ou adição eletrofílica para a ligação não saturada e a eletrotransferência ou reações redox. BRILLAS *et al.* (2009)

3.4.1. Utilização do ozônio

O uso do ozônio no tratamento de águas esteve inicialmente voltado a sua ação germicida. O ozônio começou a ser utilizado como desinfetante de água de abastecimento público a partir de 1906, em Nice, na França. Desde então, inúmeras estações de tratamento de água por toda a Europa adotaram essa prática. Desde que o ozônio começou a ser utilizado

na Europa, o conhecimento teórico sobre seus efeitos em níveis moleculares e o progresso tecnológico via produção do ozônio teve considerável desenvolvimento (MONDARDO, 2004).

A ozonização é um processo oxidativo, no qual o agente oxidante utilizado é o ozônio. ROUSTAN (2003) mostra que o ozônio (O₃) é uma forma alotrópica do oxigênio, constituído por três átomos unidos por ligações simples e duplas. Em condições normais, o ozônio é instável e rapidamente decomposto, formando oxigênio molecular, O₂. Pelo fato do ozônio não ser estável e não ser facilmente armazenado faz-se necessário um gerador de ozônio para realizar experimentos de ozonização.

O ozônio é um agente oxidante de grande potencial oxidativo, que possui reação rápida, maior que o O₂. Depois de aplicado na água ele não deixa residual, não sendo muito eficiente para aplicações secundárias de desinfecção, que exigem um teor residual para ser eficiente em toda uma rede de distribuição de água. (LANGLAIS, 1991)

Em regra geral, o ozônio se encontra na forma gasosa, misturado com o ar ou com oxigênio puro. Ele é utilizado principalmente em sua forma dissolvida. As diversas aplicações industriais são apresentadas na Tabela 07 (ROUSTAN, 2003).

Tabela 07: Domínio de aplicação do ozônio

	Água potável	Esgoto doméstico	Efluente industrial	Efluentes agroalimentares e medicinais	Efluentes lixiviados	Efluente de branqueamento de papel
Oxidação de compostos orgânicos	X		X		X	
Oxidação de compostos inorgânicos	X				X	
Desinfecção	X	X		X	X	X
Remoção de cor			X			
Eliminação de sabor e odor da água	X					
Controle de biofilmes e desenvolvimento de algas	X		X			

Fonte: ROUSTAN (2003)

Combinado com outros oxidantes como o H_2O_2 ou a irradiação UV, ele pode ser utilizado na oxidação de compostos refratários (micropoluentes, pesticidas, hidrocarbonetos, fenóis, compostos que dão gosto e odor, detergentes).

Durante muitos anos de utilização do ozônio, muitos trabalhos e pesquisas de desenvolvimento industrial eram relacionados com a aplicação do ozônio na produção de água potável. Mais recentemente, essas unidades industriais estão sendo substituídas por unidades de desinfecção de efluentes urbanos, antes de serem descartados no meio ambiente ou reutilizados para outros fins, notoriamente vários países estão praticando a reutilização dessas águas para irrigação. (LANGLAIS, 1991)

Segundo ROUSTAN (2003), a ozonização é uma operação da etapa final para completar a potabilização de água. Essa parte de finalização do tratamento tem como objetivo a eliminação de compostos contaminantes que se encontram de forma dissolvida na água, opostamente à clarificação que visa a eliminação dos compostos suspensos que causam a turbidez. Dessa forma a oxidação por ozônio como tratamento final permite a obtenção de bons resultados de eliminação de diferentes compostos contaminantes dissolvidos na água.

As vantagens da ozonização são:

- A eliminação de odores;
- Redução da demanda de oxigênio, turbidez e surfactantes;
- Remove cor, fenóis e cianetos;
- Aumenta o teor de oxigênio dissolvido;

Suas desvantagens são:

- O custo, considerado por muitos autores como elevado;
- Alto consumo de energia;
- Aumento da corrosão, especialmente em aço ou ferro.

As dosagens de ozônio introduzidas são de 0,8 a 5 g/m^3 de água. Para a potabilização da água a dosagem média de ozônio é de aproximadamente 1,5 g/m^3 . A quantidade de ozônio utilizada no mundo pela produção de água potável está estimada entre 30000 toneladas por ano. Em termos de custos, este representa aproximadamente 0,0025 euro/ m^3 de água produzida (ROUSTAN, 2003).

3.4.2. Mecanismos reacionais da ozonização

Diversos estudos têm sido desenvolvidos utilizando ozônio no tratamento de efluentes, no entanto existem poucos estudos quantitativos na investigação de transferência de massa de ozônio e reações em colunas de ozonização de escoamento contínuo. Segundo SOARES (2007) os efeitos da variação de COT e pH com o uso de diferentes concentrações de ozônio em colunas de ozonização apresentam carência de estudos mais profundos.

Para estudar o ozônio é preciso compreender as reações químicas existentes. Algumas características foram abordadas na literatura (SHEFFER e ESTERSON, 1982; SALLA, 2006; LANGLAIS, 1991). Segundo MAHMOUD e FREIRE (2007), ozônio é dipolar e pode reagir como um agente eletrofílico ou nucleofílico. De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos, etc). O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono. Na reação dipolar, a molécula de ozônio forma ozoneto. Na água o ozoneto pode se decompor em vários estágios, gerando compostos carbonila, hydroxí-hiperperóxido (III) e H_2O_2 .

Na reação eletrofílica são envolvidas a parte molecular com alta densidade eletrônica e algumas misturas aromáticas, que são posteriormente substituídas por grupos de doadores de elétrons (OH e NH_2). As primeiras reações da molécula de ozônio conduzem à formação de produtos orto e para-hidroxilados, os quais facilitam a ozonização. Após esse processo ocorre a formação do quinóide, e em função da abertura do ciclo aromático, formam-se produtos alifáticos (gordurosos) com carbonila e funções carboxila. Já as reações nucleofílicas do ozônio são altamente seletivas e se limitam a aromáticos insaturados e compostos alifáticos (SOARES, 2007).

Tendo isto em vista, é importante localizar os mecanismos que estão presentes no uso do ozônio para a compreensão das respostas obtidas nos experimentos conduzidos em uma coluna de ozonização.

Na Figura 04 é possível visualizar os dois mecanismos de reações do ozônio que ocorrem na água. A oxidação direta dos compostos pelo ozônio molecular (O_3) e a oxidação dos compostos pelos radicais livres hidroxilas produzidos durante a decomposição do ozônio.

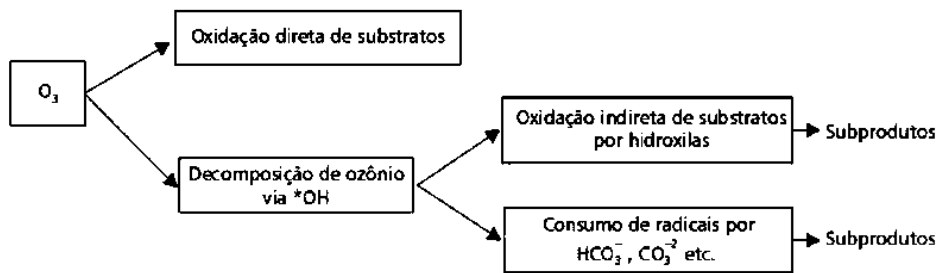


Figura 04: Mecanismos de reações do ozônio em meio aquoso

Fonte: Adaptado de ROUSTAN (2003).

ROUSTAN (2003) afirma também que as reações do ozônio com outros compostos dependem fortemente das características físico-químicas do tratamento da água e do tipo dos compostos oxidantes.

A Figura 05 apresenta um esquema do processo de ação do ozônio. Uma vez transferido para a água, o ozônio dissolvido reage pelas vias diretas e indiretas. Uma fração do ozônio que não tenha sido transferida fica livre e deve ser destruída. Além disso, o contato do ozônio com o efluente deve ter uma boa eficiência de transferência de massa com o maior contato gás-líquido possível.

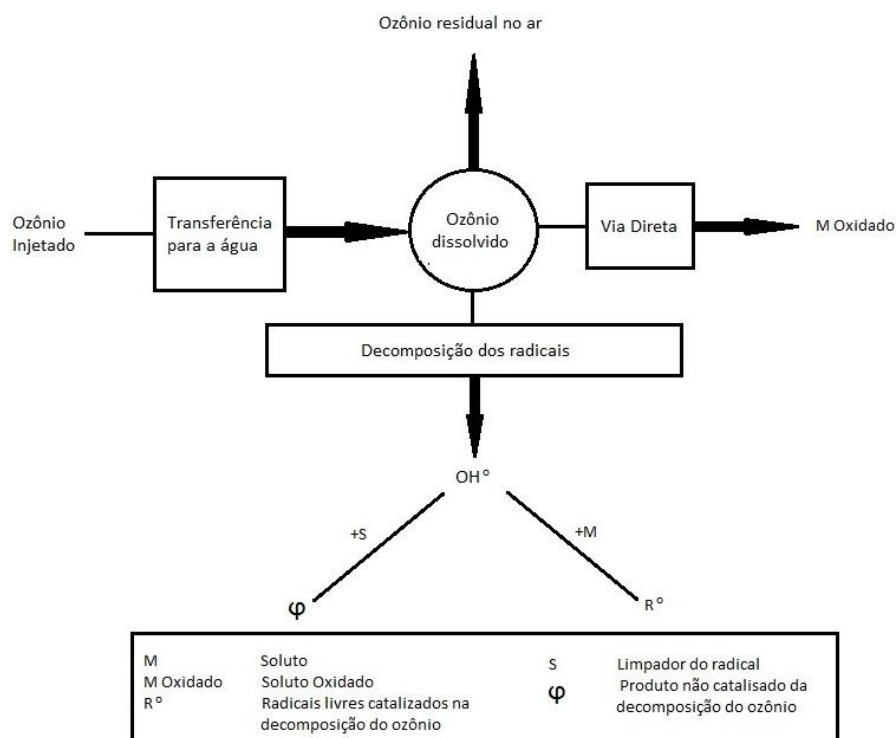


Figura 05: Esquema de ação do ozônio

Fonte: Adaptado de ROUSTAN (2003)

3.4.3 Ozônio nos processos oxidativos avançados

Nesse capítulo são apresentados os principais tipos de efluentes tratados por ozonização encontrados na literatura e suas eficiências de remoção de contaminantes.

A grande capacidade de mineralização dos poluentes, característica do ozônio, faz com que este seja muito utilizado em diversas áreas de tratamento de efluentes. SOMENSI *et al.* (2010) estudaram o tratamento do efluente da indústria têxtil em escala piloto e avaliaram a remoção de cor e de DQO em um tempo de 4 horas de ozonização. O sistema aplicado pelos autores utilizou ozônio com um fluxo de $0,45 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ havendo um processo de by-pass para recircular o efluente e gerou bons resultados de remoção de cor, variando entre 40,6 % até 67,5 %. Em seus processos houve a variação do pH entre 3,0 e 9,1. Nos pH utilizados houve remoção de DQO de 18,7 % para o pH 3,0 e 25,5 para o pH 9,1, com uma produção de ozônio calculada em $20 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. Os autores analisaram também por GC-MS (cromatografia gasosa com detector de espectrofotômetro de massa) a produção de subprodutos e por teste de inibição de luminescência bacteriana (Lumistox test) a diminuição da toxicidade em comparação com o efluente sem tratamento.

Os autores chegaram à conclusão que realizar o tratamento com ozônio no efluente da indústria têxtil aumenta a sua taxa de biodegradabilidade, logo permite uma remoção completa da ecotoxicidade com um posterior tratamento biológico.

IBÁÑES *et al.* (2012) utilizaram o sistema de ozonização assistida por ultrassom para remoção de contaminantes de um efluente doméstico. Nos efluentes utilizados foram observadas grandes quantidades de drogas e fármacos ao serem feitas análises cromatográficas LC-MS/MS (Cromatógrafo líquido com espectrofotometria de massa). Após o processo de ozonização praticamente todos os compostos foram totalmente ou parcialmente removidos, com mudanças no sistema, foi observado também que o ultrassom pode ser considerado desnecessário. A faixa de concentração utilizada no trabalho foi de 7–12 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de O_3 .

COELHO *et al.* (2009) analisaram o efeito do ozônio no Diclofenaco (DCF), um analgésico comumente detectado em água. O estudo verificou a degradação do DCF em solução aquosa por ozonização. Um cromatógrafo líquido acoplado com espectrofotômetro de massa (LC/TOF-MS) foi utilizado para identificar intermediários formados após uma hora de ozonização. Dezoito intermediários foram identificados e uma nova forma de degradação utilizando o ozônio foi proposta. Os resultados mostraram eficiência > 99 % na remoção do

DFC, que foi alcançada com 30 minutos de ozonização, no entanto, apenas 24 % do substrato foi mineralizado após 1 hora de ozonização. A biodegradabilidade, inibição da atividade do lodo e a toxicidade mostram que a ozonização promove uma maior biocompatibilidade em efluentes contendo diclofenaco.

Alguns autores optaram por investigar a utilização do ozônio associada a outra técnica para aumentar a eficiência de remoção de contaminantes, como o exemplo de HERNANDEZ-ORTEGA *et al.* (2010) que avaliaram a eficiência no tratamento de efluentes industriais quando o tratamento biológico é realizado junto com o pré-tratamento com eletrocoagulação e com ozônio. O efluente estudado veio de um complexo industrial com mais de 140 grandes fábricas. A combinação da eletrocoagulação-ozonização foi constatada como um pré-tratamento adequado para posterior tratamento biológico, e também foi considerado útil para o completo tratamento com objetivo de lançar o efluente no meio ambiente. Foi possível chegar à diminuição da cor e turbidez do efluente em mais de 90% e o DQO em mais de 60%.

CATALKAYA e KARGI (2007) estudaram a degradação do efluente de produção de celulose com o ozônio. O efluente trabalhado pelo autor possuía a caracterização apresentada na Tabela 08.

Tabela 08: Caracterização do efluente de produção de celulose

Parâmetros	Valores
pH	7,08
DQO (mg L ⁻¹)	400
DBO (mg L ⁻¹)	240
COT (mg L ⁻¹)	110
AOX (mg L ⁻¹)	1,94
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)	50
TOG (mg L ⁻¹)	50

Fonte: CATALKAYA e KARGI (2007)

No tratamento com ozônio os autores trabalharam a dosagem dependendo da cor do efluente e da concentração de COT, e para o efetivo tratamento era necessário o contínuo processo de ozonização, tendo em vista o curto tempo de meia vida do ozônio (20 minutos). Por esse motivo, o custo do processo contínuo de ozonização é um dos maiores problemas do processo. A estabilidade também depende da presença de sais, pH e temperatura. O ozônio somente não se mostrou muito eficiente na remoção do COT ou do COD, assim, ele pode ser

utilizado para oxidação parcial de compostos orgânicos, e é bastante eficiente para remoção de cor CATALKAYA e KARGI (2007).

Em relação ao tratamento do efluente de produção do biodiesel utilizando ozônio, PATIÑO *et al.* (2014) utilizaram um POA para tratar o efluente em escala de laboratório paralelamente à eletrocoagulação. Neste trabalho, os autores utilizaram o efluente acidificado e diluído, e variaram o fluxo de ozônio e o pH em 32 experimentos em um desenho de planejamento experimental com três pontos centrais. O estudo foi iniciado com amostras pré-tratadas diluídas em 100 vezes. A razão do fluxo de ozônio foi o fator mais significante analisado, enquanto o pH não apresentou-se como um fator significante. A melhor condição de ozonização em relação às condições de trabalho foi no fluxo de 0,34 g.h⁻¹ e em pH 12, no qual resultou em 81,2 % de remoção de DQO e 79,4 % remoção de COT. Os autores mostraram que nas amostras não diluídas as remoções foram baixas em relação ao DQO, COT e metanol, resultando, respectivamente, em 5 %, 12 % e 14 % de remoção. Foi concluído no trabalho que a ozonização é mais versátil para ser aplicada em larga escala do que a oxidação eletroquímica.

Tendo em vista que o presente trabalho foca nos POA que envolvem o ozônio, o H₂O₂ e o perozônio, foi apresentado na Tabela 09 os principais efluentes tratados com essas metodologias e suas eficiências de processo.

Tabela 09: Eficiência de tratamentos de efluentes utilizando ozônio, H₂O₂ e perozônio.

Tratamento	Efluente	% Remoção	Fonte
Ozônio	Efluente de produção do biodiesel (amostras não diluídas)	DQO – 5 COT - 12 Metanol – 14	PATIÑO <i>et al.</i> (2012)
	Efluente de indústria de papel	Cor – 91 COT – 29 AOX – 62,4	CATALKAYA e KARGI (2007)
	Efluente de indústria têxtil	Cor - 40,6 – 67,5 DQO - 18,7 – 25,5	SOMENSI <i>et al.</i> (2010)
H ₂ O ₂	Efluente de indústria de papel	Cor – 24 COT – 5,1 AOX – 34	CATALKAYA e KARGI (2007)
Perozônio	Efluente de indústria de papel	Cor – 81,2 COT – 30,9 AOX – 95	CATALKAYA e KARGI (2007)

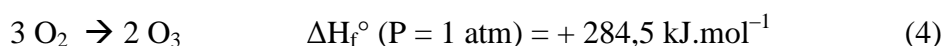
3.4.4. Produção do ozônio

As Equações 2 e 3 apresentam o princípio de formação do ozônio.



Na natureza, o ozônio forma-se por meio da quebra da molécula de O_2 , sob a ação da radiação UV da luz solar ou pela descarga elétrica de raios ou relâmpagos (LIBÂNIO, 2005).

Do ponto de vista termodinâmico, a formação do ozônio a partir da molécula de oxigênio é um processo endotérmico não espontâneo, descrito pela reação apresentada na Equação 4 (RUFINO e FARIA, 2000).



O ozônio pode ser obtido de várias maneiras:

- Através de uma descarga elétrica sobre oxigênio (efeito corona).
- Através de irradiação ultravioleta (UV), como em ozonizadores por UV.
- Através de combinação de eletrólitos e reação química.

Em todos os métodos existe a dissociação das moléculas de oxigênio, os quais se reagrupam novamente com outras moléculas de oxigênio, formando assim o ozônio. Na geração por raios UV a produção do ozônio acontece por um processo fotoquímico no qual a energia necessária para a dissociação das moléculas de O_2 é dada pela incidência de luz (esse processo acontece naturalmente na formação da camada de ozônio). A geração por efeito corona é o método mais eficiente e utilizado. Neste processo, a dissociação das moléculas de oxigênio ocorre através de uma descarga elétrica na célula geradora de ozônio. Este processo acontece na natureza em dias de tempestades com raios. (SALLA, 2006)

A química do ozônio na água foi estudada por vários autores como LANGLAIS *et al.* (1991); ROUSTAN (2003), que apresentam que o ozônio se decompõe sob o complexo mecanismo de reações que envolvem a geração do $\cdot\text{OH}$. Os fatores que podem influenciar na velocidade de decomposição são: pH, concentração do ozônio, radiação UV, dentre outros. A

equação cinética de pseudoprimeira ordem que expressa essa decomposição é apresentada em Equação 5.

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k'[O_3] \quad (5)$$

Essa decomposição pode ser dividida em três partes: parte inicial, propagação e inibição.

Segundo SOARES (2007), a primeira parte da iniciação, é determinante da velocidade de decomposição do ozônio. Nessa fase ocorre a reação entre o ozônio e substâncias iniciadoras para formar o íon superóxido (O_2^-) que reage com ozônio, mantendo a decomposição dele. Alguns exemplos de agentes iniciadores são: íons hidroxila (OH^-), íons hidroperóxidos (HO_2^-), alguns cátions e compostos orgânicos como ácido fórmico e substâncias húmicas. Como visto anteriormente, a radiação UV (253,7 nm) também pode iniciar o processo de formação dos radicais livres.

Na etapa de propagação, ocorre a regeneração dos íons superóxidos (O_2^-) a partir do $\cdot OH$, subproduto formado durante a decomposição do ozônio. Segundo SOARES (2007) a decomposição do ozônio é mantido desde que haja concentração suficiente dos promotores na solução. Quando os $\cdot OH$ são consumidos, não havendo assim a etapa de regeneração de O_2^- , o processo de inibição é iniciado. Nessa última etapa, os íons carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-), naturalmente presentes em águas residuárias, inibem a decomposição do ozônio e em altas concentrações podem inibir totalmente as reações em cadeia dos radicais livres, prevalecendo a forma molecular do ozônio.

3.4.5. Perozônio

A ozonização já provou ser uma excelente forma de realizar o tratamento de água e efluente como observado nos estudos de AWARD e OHSAKA (2004). Neste trabalho foi mostrado que o ozônio vem substituindo o cloro em uma gama de processos como um agente desinfetante superior. É com frequência destacada a sua ação tanto de forma direta, como indireta com a ação do $\cdot OH$ formada pela decomposição do ozônio na água. Nesta decomposição observa-se um aumento no potencial de geração do $\cdot OH$ quando adicionado

H₂O₂, e essa combinação (O₃ + H₂O₂), é denominada perozônio. A reação desta combinação pode ser observada na Equação 6.



De WITTE *et al.* (2009) investigaram a ozonização do ciprofloxacino com a adição de H₂O₂ antes do processo, e apresentou significativo aumento da degradação do composto. Os autores adicionaram uma quantidade de H₂O₂ de 2 a 5 μmol L⁻¹ antes de iniciar a ozonização em pH 7. Como não existe ozônio no processo no momento da injeção do H₂O₂, a razão H₂O₂/O₃ é infinita e vai diminuindo à medida que o ozônio vai sendo injetado. A razão ótima de H₂O₂/O₃, segundo o autor, é de 0,33.

O mesmo estudo investigou os efeitos do pH no processo com perozônio e foi possível perceber que o consumo do ozônio é maior quando o peróxido é adicionado nos experimentos com pH 7 e 10, já no pH 3 esse consumo não pode ser observado, provavelmente pela ínfima quantidade de HO₂⁻ gerada no processo. Comparando os processos com e sem peróxido, os resultados foram maiores para a combinação com peróxido em pH 7.

NGUYEN *et al.* (2013) utilizaram a flotação para separação de algas, e envolveram experimentos utilizando ozônio e perozônio. Eles estudaram os efeitos da oxidação utilizando ozônio e perozônio nas algas e na separação por flotação. Os resultados mostraram que as pré-oxidações realizadas afetaram as células das algas em 30 minutos de experimento, essa degradação das células causou uma liberação de matéria orgânica intracelular e conseqüentemente o aumento de carbono orgânico dissolvido. O efeito observado é o aumento das partículas sólidas na água. A eficiência de separação das algas aumentou quando passaram pela pré-oxidação, no entanto os experimentos mostraram que a separação foi mais significativa nos processos utilizando perozônio.

Os autores também confirmaram o aumento da produção do [•]OH em função da ação do H₂O₂, como visto nas Equações 7 e 8.



YOON *et al.* (2014) estudaram a aplicação do ozônio e do perozônio como pós-tratamento de remoção de cor da água residual da suinocultura. O sistema do tratamento utilizado pelos autores envolvia um sistema de filtração por membrana. Nos resultados foram observados que ambos os tratamentos poderiam reduzir os custos do processo em comparação ao processo de osmose reversa.

CATALKAYA e KARGI (2007) estudaram diversas técnicas de tratamento do efluente da indústria de papel. Eles analisaram a remoção de cor, COT e AOX (Halogênos orgânicos adsorvíveis) dos efluentes utilizando técnicas oxidativas avançadas, dentre elas o perozônio também foi estudado. As técnicas que obtiveram a melhor remoção de COT e AOX envolveram a presença de ferro, no entanto estes não foram os mais eficientes para remoção de cor. O perozônio não se mostrou o mais eficiente no trabalho, mas apresentou uma eficiência mais significativa do que a utilização apenas do ozônio.

TIZAOUT *et al.* (2007) e HUU e VAN (2015) estudaram a utilização do perozônio para o tratamento do chorume. O primeiro trabalho estudou a degradação do chorume gerado em um aterro sanitário na Tunísia, e gerou resultados de remoção de DQO que atingiu 48 % de remoção do cor e 94 % no sistema de perozônio. No segundo trabalho os autores estudaram um novo método para aumentar a transferência de massa do ozônio em um sistema já existente de tratamento de chorume utilizando o perozônio combinando com anéis de cerâmica (CRR) com diferentes superfícies de contato. Nos melhores resultados encontrados, o aumento da remoção de DQO, COT e cor ocorreram na faixa de 75 – 86 %, 48 – 52 %, e 39 – 48 %, respectivamente.

BELTRÁN *et al.* (2000) estudou a degradação da atrazina utilizando o perozônio, e obteve como resultado a imagem apresentada na Figura 06, que mostra que houve um decaimento mais rápido da atrazina nos primeiros minutos do processo, comportamento que segundo os autores, pode ser esperado tendo em vista a formação de subprodutos com o tempo de degradação.

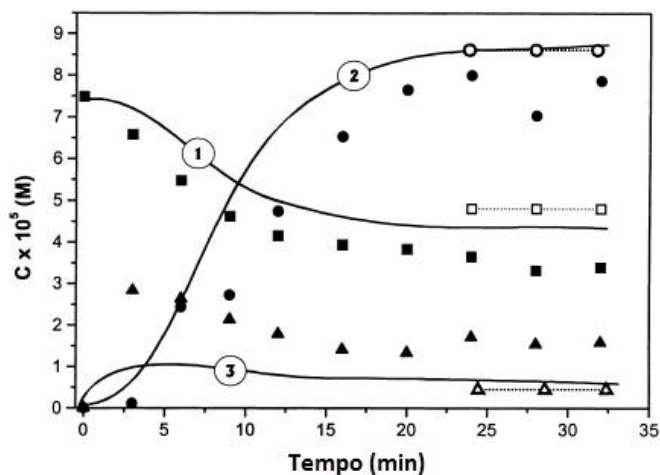


Figura 06: Oxidação da atrazina utilizando peróxido em água de rio. Perfis da atrazina, O₃ dissolvido e H₂O₂ com o tempo. Condições: pH = 7, T = 293K, dose de O₃ de 4,83 x 10⁻⁵ M, razão H₂O₂/O₃ = 0,31 g/g.. Sendo a atrazina representada pelo quadrado na imagem, o H₂O₂ sendo o círculo e o O₃ dissolvido sendo o triângulo.

Fonte: Adaptado de BELTRÁN *et. al.* (2000)

3.4.6 Mecanismos reacionais do peróxido em meio aquoso

GLAZE e KANG (1989) estudaram a cinética química de degradação de materiais perigosos utilizando peróxido em um reator em semi-batelada, e apresentou um esquema das principais reações utilizando o sistema O₃/H₂O₂, conforme apresentado na Tabela 10, baseados nos princípios de iniciação, propagação e equações de formação do [•]OH.

Tabela 10: Esquema das principais reações em sistemas O₃/H₂O₂

Transferência de massa do ozônio → KLa Reações Químicas ← F Transferência do peróxido de hidrogênio

Iniciação	
(a) H ₂ O ₂ ↔ HO ₂ ⁻ + H ⁺	pK = 11.8
(b) HO ₂ ⁻ + O ₃ → O ₃ ⁻ + HO ₂	2.8 x 10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹
(c) OH ⁻ + O ₃ → O ₂ ⁻ + HO ₂	70 M ⁻¹ s ⁻¹
(d) HO ₂ ↔ H ⁺ + O ₂ ⁻	pK = 4.8
Propagação	
(e) O ₂ ⁻ + O ₃ → O ₃ ⁻ + O ₂	1.6 x 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹
(f) O ₃ ⁻ + H ⁺ → HO ₃	5.2 x 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹
(g) HO ₃ → OH + O ₂	1.1 x 10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹
Equações para formação de OH	
OH ⁻ iniciação: 3O ₃ + OH ⁻ → 2OH + 4 O ₂	
HO ₂ ⁻ iniciação: 2O ₃ + H ₂ O ₂ → 2OH + 3O ₂	

Fonte: Adaptado de GLAZE e KANG (1989)

O esquema apresentado na Tabela 10 mostra as sequências das reações que ocorrem quando a decomposição do ozônio é iniciada pela presença do HO_2^- ou pelo OH^- . A estequiometria geral também é apresentada a depender de qual deles iniciam o processo, o íon hidroxila ou o hidrogênio peróxido. As razões das constantes para as equações (b) e (c) apresentadas na tabela mostram que a iniciação por peróxido é muito mais rápida do que a com o íon hidroxila quando o peróxido é apresentado em concentrações milimolares (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1982) apud. GLAZE e KANG (1989). Tendo em vista que ambos os processos são proporcionais em pH, as razões relativas de iniciação serão independentes de pH.

Em um reator de simi-batelada com ozônio entrando em uma pressão parcial P (atm), conforme apresentado por GLAZE e KANG (1989), a razão de destruição dos substratos orgânicos M pode ser representada pela Equação 9.

$$-\frac{d\ln[M]}{dt} = k_{o,M} = k_s + k_{M,OH}[OH] + k_{M,O_3}[O_3] \quad (9)$$

Para o sistema de perozônio, se a matriz for próxima da água pura e houver alta concentração de algum radical OH^- além do ozônio e assumindo aproximação do estado estacionário pode ser considerado que para espécies O_2^- , O_3^- , HO_3 e OH_3 e OH^- a Equação 10, que pode ser derivada.

$$[\text{OH}]_{ss} = \frac{2k_2(10^{pH-pK})[H_2O_2][O_3]}{K_{M,OH}[M] + (1-S_{per})(k_{13}[HCO_3^-] + k_{14}[CO_3^{2-}])} \quad (10)$$

Na equação 10 os numeradores representam as razões gerais de formação de radicais OH^- . O denominador representa a primeira reação de degradação do OH^- no substrato.

3.5 Oxidação do glicerol

O glicerol pode ser encontrado no efluente de produção de biodiesel em variadas concentrações (SILES *et al.*, 2010; NGAMLERDPOKIN *et al.*, 2011), no presente capítulo está apresentada uma revisão da degradação por oxidação do glicerol.

Como visto em BEATRIZ *et al.* (2010), tendo em vista que o glicerol é considerado um produto da indústria de produção do biodiesel, em quantidades elevadas se faz necessário novas alternativas para o consumo do volume extra gerado, quer seja o glicerol bruto que sejam os subprodutos que podem ser obtidos através da oxidação deste.

Quimicamente, o glicerol é um tri-álcool com 3 carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol, é um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímica. O nome glicerol deriva da palavra grega *glykys*, doce (BEATRIZ *et al.*,2010).

De acordo com MOTA *et al.* (2009), a oxidação parcial do glicerol pode produzir diversos compostos como apresentado na Figura 07:

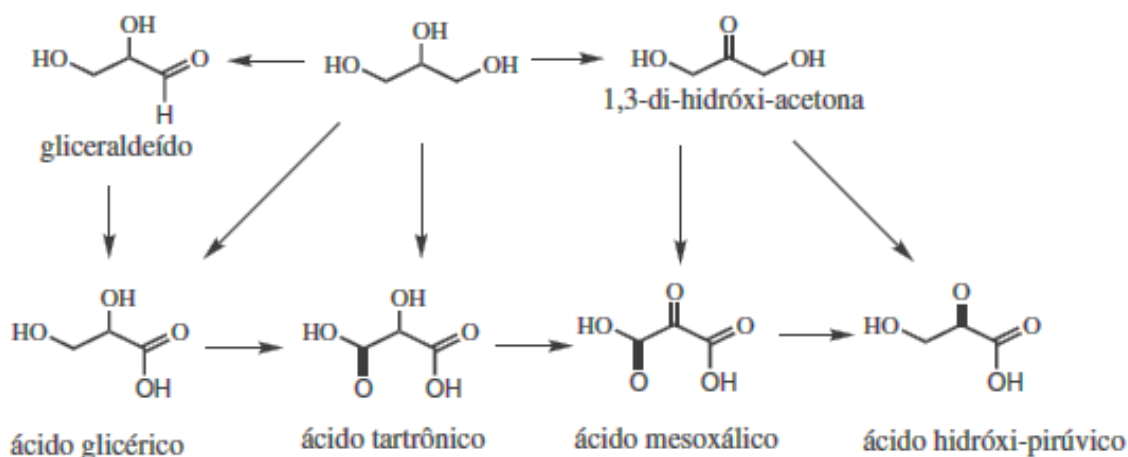


Figura 07: Produtos da oxidação do glicerol

Fonte: MOTA *et al.* (2009)

Vários produtos formados a partir do glicerol possuem aplicações industriais, o carbonato de glicerina, por exemplo, pode ser usado como solvente industrial, além de ser um monômero no processo de preparação de policarbonatos, poliamidas, poliésteres dentre outros.

Alguns autores como BRAINER *et al.* (2014); GROSS *et al.* (2015) estudaram a degradação do glicerol sob utilização de catalisadores e investigaram a sua cinética de degradação juntamente com a formação de subprodutos. Segundo BRAINER *et al.* (2014) o ácido glicérico e o di-hidroxiacetona são os principais subprodutos formados na oxidação do glicerol na presença de paládio e catalisadores de platina, e a partir da degradação desses dois

subprodutos, são obtidos o ácido tartônico e o ácido oxálico. No estudo destes autores, foi utilizado o sistema de cromatografia líquida de alta performance com detector de RI e a coluna de separação utilizada foi a Aminex HPX 87H à uma temperatura de 333 K com solução aquosa de ácido sulfúrico a 0,005 M em fluxo de $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ como eluente. A análise da quantidade dos subprodutos formados foram feitas com comparação com soluções padrão. Um dos resultados obtidos pelos autores nas várias condições investigadas pode ser observado na Figura 08.

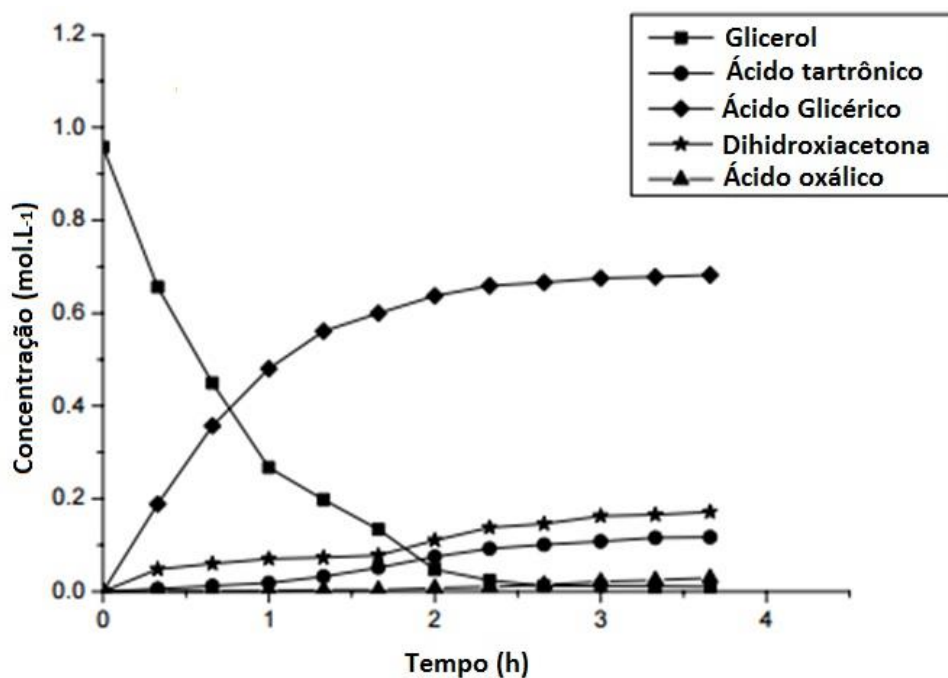


Figura 08: Perfil de concentração do reagente e dos produtos da oxidação do glicerol, nas condições de reação de: Catalisador Pd (0,2 wt.%) –Pt (1,0 wt. %)- Bi (2,0 wt.%)/C, 5,0 g, concentração inicial 1,08M, razão de alimentação molar [NaOH]/[glicerol] = 1,5 a 333 K, pressão de 1 bar a 500 rpm.

Fonte: Adaptado de BRAINER *et al.* (2014).

Influência do pH na oxidação do glicerol

A Figura 09 mostra a mudança de estrutura na molécula de glicerol em função da mudança de pH, de forma a estudar previamente aos experimentos o pH ideal para trabalhar com a oxidação do glicerol.

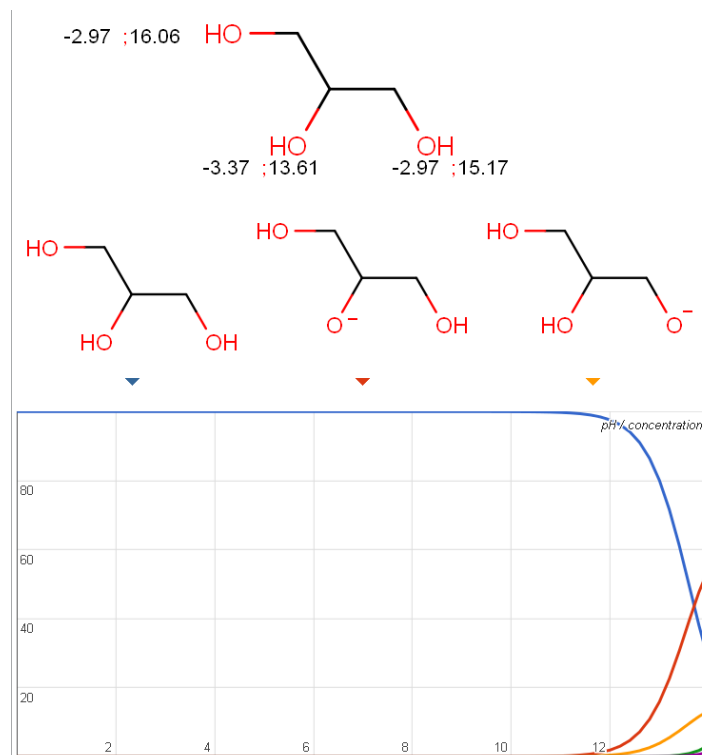


Figura 09: Mudança da estrutura do glicerol em função do pH

Fonte: ChemSpider, 2015.

Como é possível observar na Figura 09, um pouco antes de atingir o pH 12, a estrutura do glicerol passa por uma alteração, que pode influenciar positivamente na oxidação do composto.

Os subprodutos gerados com a oxidação do glicerol também foram pesquisados para encontrar seus comportamentos em função do pH. Segundo MOTA *et al.* (2009) os subprodutos são: Gliceraldeído (Figura 10), Ácido glicérico (Figura 11), Ácido tartrônico (Figura 12), Ácido mesoxálico (Figura 13), Ácido hidroxipirúvico (Figura 14) e 1,3 di-hidroxiacetona. O último subproduto não teve seu comportamento em relação ao pH encontrado na literatura.

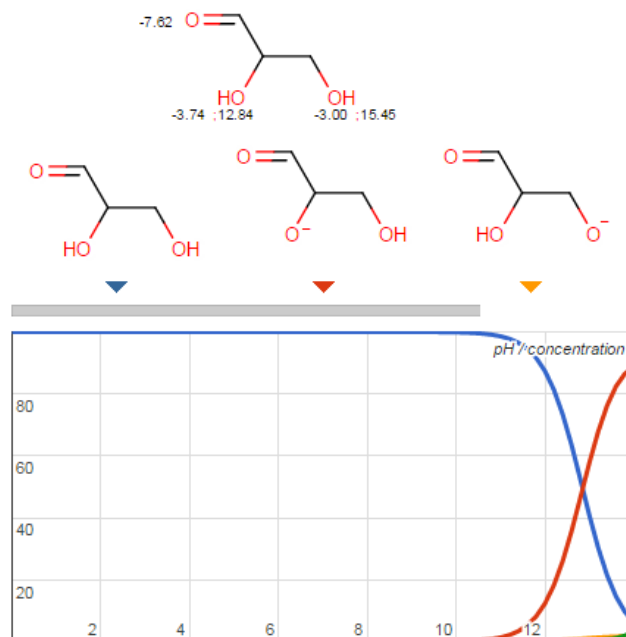


Figura 10: Curva de especiação do gliceraldeído em função do pH

Fonte: ChemSpider, 2015.

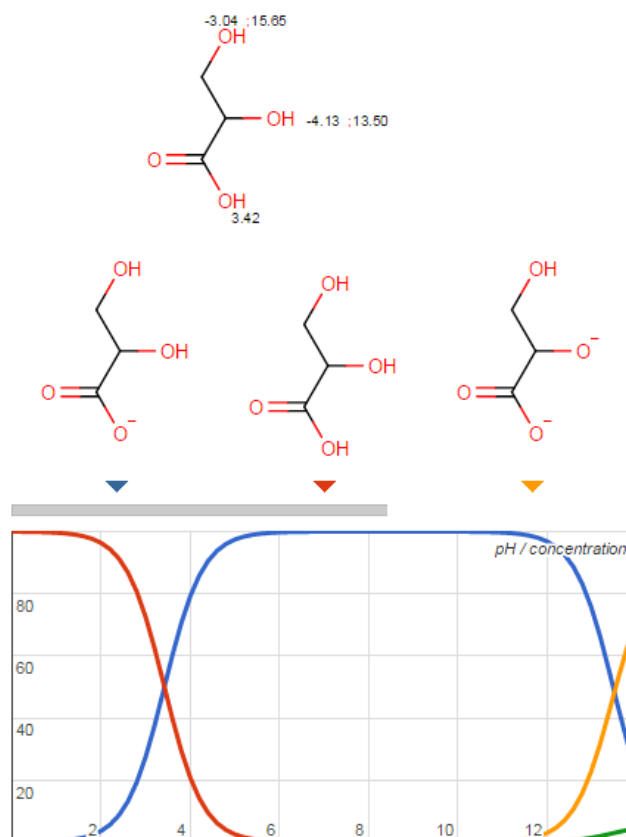


Figura 11: Curva de especiação do Ácido glicérico em função do pH

Fonte: ChemSpider, 2015.

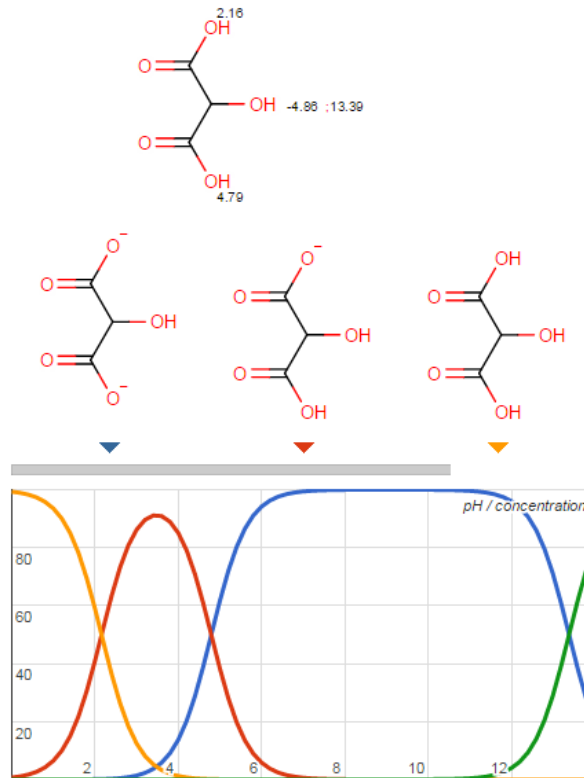


Figura 12: Curva de especiação do Ácido tartrônico em função do pH

Fonte: ChemSpider, 2015.

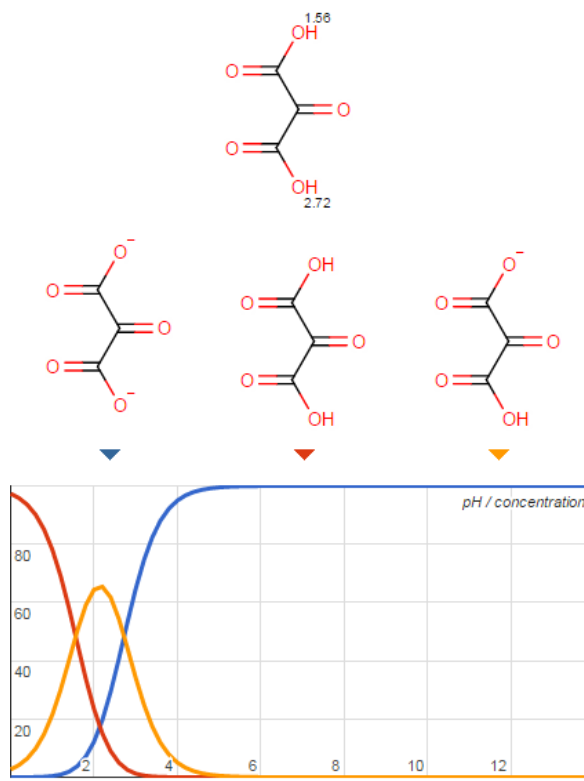


Figura 13: Comportamento do Ácido mesoxálico em função do pH

Fonte: ChemSpider, 2015.

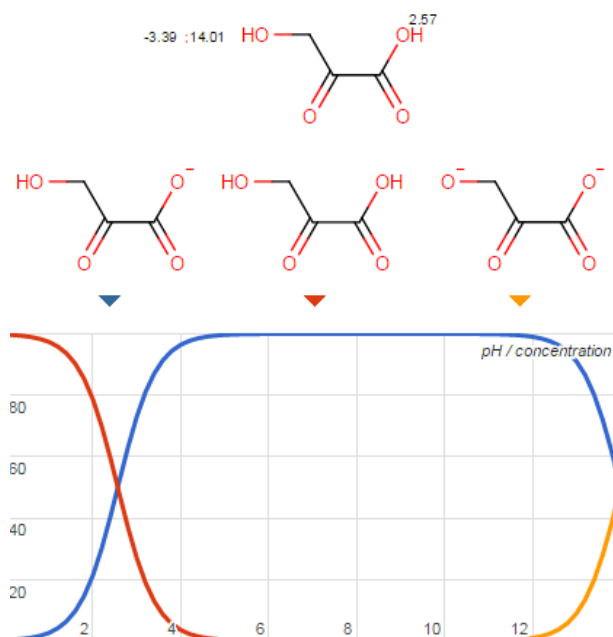


Figura 14: Curva de especiação do Ácido hidroxi-pirúvico em função do pH

Fonte: ChemSpider, 2015.

3.6 Oxidação do Metanol

Como visto na literatura (BRUICE, 2006; SOLOMONS e FRYHLE, 2009), a oxidação dos álcoois é dependente da quantidade de moléculas de hidrogênio ligadas ao carbono e este, por sua vez, ligado à hidroxila. O carbono é o primeiro local onde ocorre a oxidação, já que este está diretamente ligado à molécula de oxigênio, ele adquire um caráter positivo em função da eletronegatividade do oxigênio.

Segundo SOLOMONS e FRYHLE (2009), o metanol é o único álcool que possui três possibilidades de oxidação, diferentemente dos álcoois primários, que pode ser oxidado a aldeído e posteriormente à ácido carboxílico, álcoois secundários, que possuem apenas um hidrogênio e origina com a oxidação a cetona, e álcoois terciários, onde não ocorre oxidação por não possuírem moléculas de hidrogênio ligadas ao carbono. O metanol possui três hidrogênios ligados ao carbono hidroxila. Dessa forma, possui três pontos na molécula que podem ser atacados por um oxigênio, como visto na Figura 15.

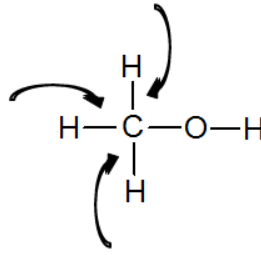


Figura 15: Ataque da molécula do metanol

Fonte: Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE (2009)

Com a oxidação do metanol ocorre a geração de gás carbônico e de água como produtos finais. No entanto, é necessário compreender como este atinge esses produtos finais, para isso é importante observar as reações ocorridas no processo de oxidação. Na Figura 16 o metanol é atacado em apenas um ponto de sua molécula, originando um aldeído, que é o metanal.

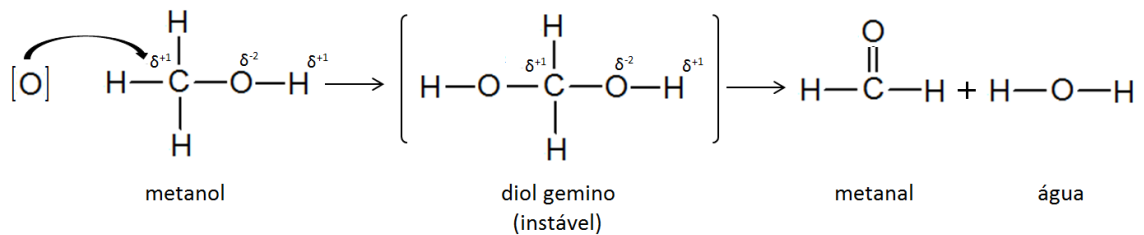


Figura 16: Primeira etapa da oxidação do metanol

Fonte: Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE (2009)

O metanal gerado continua a reação, quando é oxidado por outro oxigênio existente no meio, gerando o ácido metanoico (Figura 17). Isso ocorre já que os agentes oxidantes utilizados para transformar o álcool em aldeído são mais fortes do que os utilizados para transformar um aldeído num ácido carboxílico, o que torna difícil interrupção da oxidação do aldeído que foi produzido.

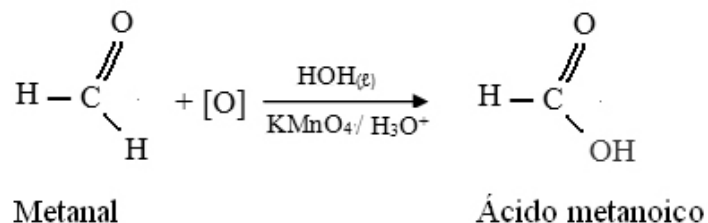


Figura 17: Segunda etapa da oxidação do metanol: oxidação do metanal em ácido metanoico.

Fonte: Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE (2009)

O ácido metanóico gerado ainda possui um carbono com ligação com o hidrogênio, por esse motivo a oxidação pode continuar, originando ainda o ácido carbônico (H₂CO₃), como observado na Figura 18:

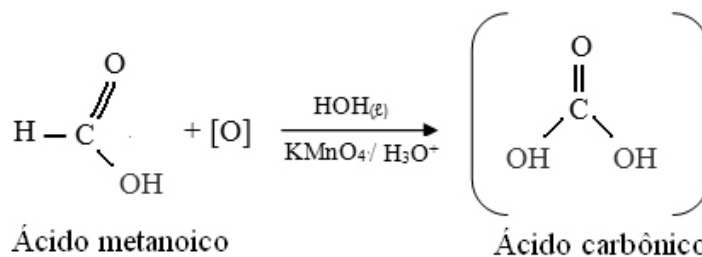


Figura 18: Oxidação do ácido metanóico em ácido carbônico
 Fonte: Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE (2009)

A última reação ocorre com a decomposição do ácido carbônico, já que ele possui dois grupos hidroxila ligados ao mesmo carbono e ele se torna muito instável. Dessa forma é originado o gás carbônico e água conforme mostrado na Figura 19.

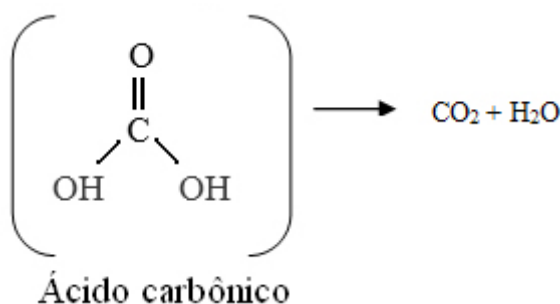


Figura 19: Completa mineralização do metanol, com a oxidação do ácido carbônico em CO₂ e H₂O.

Fonte: Adaptado de SOLOMONS e FRYHLE (2009)

Influência do pH na oxidação do metanol

Da mesma forma que para o glicerol, foi buscado no site CHEMSPIDER, www.chemspider.com, a mudança de estrutura na molécula do metanol em função da variação de pH (Figura 20).

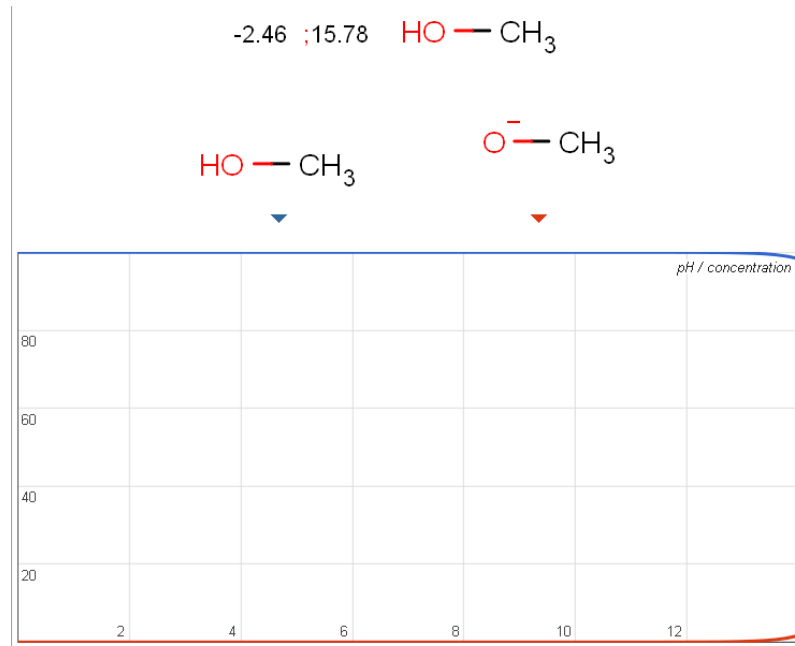


Figura 20: Curva de especiação do metanol em função do pH.

Fonte: ChemSpider, 2015.

Diferentemente do glicerol, a influência do pH na estrutura no metanol foi quase nula, o que indica que a molécula quase não se altera com a mudança de pH, só é observada uma leve alteração com o pH próximo ao 14.

3.7. Cinética de reações de segunda ordem pelo método integral

No presente trabalho foi determinada para os estudos de degradação do glicerol e do metanol a cinética de segunda ordem pelo método integral. Segundo FOGLER (2009), quando a reação é de segunda ordem, a equação observada é a equação (11).

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (11)$$

Integrando, com o valor inicial de $C_A = C_{A0}$, obtemos:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (12)$$

É possível observar então que, para uma reação de segunda ordem o gráfico de $(1/C_a)$ em função do tempo deve ser uma reta com inclinação k . Dessa forma é necessário rearranjar os dados para que uma relação linear seja obtida. (FOGLER, 2009).

Capítulo 4

4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

No presente capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas para desenvolvimento do trabalho de oxidação avançada utilizando o peroxônio para degradação de compostos presentes no efluente da produção do biodiesel, bem como o trabalho de investigação da cinética de degradação do glicerol e do metanol.

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes - LTRE, no Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, localizado na Universidade Tiradentes, com o suporte do LEA – Laboratório de Estudos Ambientais e Laboratório de Catálise, energia e meio ambiente – LCEM, ambos no ITP.

A primeira etapa do trabalho foi desenvolvida com a montagem do sistema experimental do reator semi-batelada tubular projetado e confeccionado no LTRE e acoplamento ao ozonizador, em seguida foi realizado a calibração do ozonizador na vazão de 1 L.m^{-1} . A escolha da vazão volumétrica, Q_V , se deu após diversos testes que demonstraram que em Q_V menores o processo não possuía a agitação e distribuição suficientemente elevada do ozônio na coluna, e que em Q_V mais elevadas o ozônio passava muito rápido na coluna, iniciando o processo de oxidação nos frascos lavadores, utilizados para medir a quantidade de ozônio que não era utilizado na coluna.

Após montagem do sistema e calibração do ozonizador, foi estudado as condições de pH e concentração dos reagentes em um reator de mistura perfeita, pelo simples objetivo de consumir menos reagentes, para assim, trabalhar no reator semi-batelada tubular com maior volume de trabalho. Inicialmente foram realizados os experimentos com adição de apenas H_2O_2 , adição de apenas ozônio e depois com a combinação das duas técnicas (peroxônio) em efluente modelo, preparado em laboratório contendo concentrações específicas de glicerol (1%) e metanol (10%), em diferentes pH para avaliar a eficiência de cada método de tratamento aplicado. Posteriormente, o método de maior eficiência foi adequado para a degradação do efluente modelo em reator semi-batelada tubular. Após a análise de mineralização do COT, foram realizados processos de degradação do efluente real no reator semi-batelada tubular utilizando o peroxônio na faixa de melhor eficiência obtida para a

remoção de COT no efluente modelo. Para realizar o tratamento com efluente real foi necessário um pré-tratamento por coagulação/floculação/filtração.

O efluente real utilizado foi coletado em uma usina de produção de Biodiesel da cidade de Itabaiana, em Sergipe, pertencente ao grupo Texas do Brasil/UNICOOPES, que utiliza óleo vegetal para a produção do biodiesel. Da mesma forma que nos efluentes sintéticos, no efluente real foi avaliado o percentual de remoção de COT no processo. No entanto, também foram avaliados parâmetros como: alcalinidade, dureza e TOG (teor de óleos e graxas), sendo o último sempre presente em efluentes de biodiesel.

Foram investigadas também a cinética de degradação do glicerol e do metanol ocorrida no processo de peroxônio utilizando UFLC-RID e CG- FID, respectivamente nos efluentes modelo e real tendo amostras sido retiradas durante diferentes tempos do processo.

4.1. Caracterização do efluente real

Para a realização da caracterização do efluente real, foi selecionada uma série de parâmetros que foram analisados baseados nos procedimentos de análises certificadas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005)*.

Os parâmetros estudados no efluente real e as metodologias utilizadas encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Metodologias utilizadas para realização das análises físico-químicas do efluente real de produção do biodiesel.

Parâmetros	Metodologias
COT	Método de combustão catalítica convencional de oxidação
pH	Potenciométrico - SPPENCER SCIENTIFIC – sp3611
Alcalinidade	Método de Titulação 2320B
Dureza	EDTA Método de titulação 2340
Turbidez	Nefelométrico TB1000p
Sólidos Totais	Gravimétrico
TOG	Método infravermelho 5520 B e 5520 C
Condutividade	HI2300 Condutivímetro microprocessador da HANNA INSTRUMENTS

O efluente real foi recebido e congelado para preservar as propriedades deste. A coleta foi feita uma única vez para que com a mesma caracterização fosse possível realizar todos os ensaios do presente estudo.

4.2. Efluente modelo

Para o estudo inicial do processo de degradação do efluente modelo, simulando o efluente de produção do biodiesel, foi preparado em laboratório o efluente utilizando unicamente glicerol P.A – A.C.S da Synth com pureza de 99,5%, e metanol P.A da Químex com pureza de 99,8%.

O objetivo do trabalho está voltado para a remoção do metanol e do glicerol. Dessa forma, foram estipulados parâmetros para qualidade inicial do efluente baseados em um trabalho encontrado na literatura que caracteriza o efluente real de biodiesel (SRIRANGSAM *et. al.*, 2009). Desta forma, o efluente modelo preparado tem as características apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Características de trabalho do efluente modelo

Características	Valor
Concentração do Metanol	0,1 %
Concentração do Glicerol	0,01 %
COT	360 mg.L ⁻¹
pH	de 7 até 13

4.3. Ozonizador

O gerador de ozônio utilizado foi adquirido junto à empresa EAGLESAT modelo PXZ 3507. O sistema é composto por um purificador de oxigênio modelo PX350, o ozonizador modelo PZ 7 e o compressor PXC.

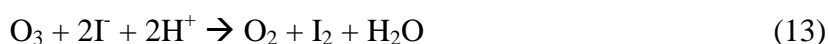
O modelo PX350 de purificação de oxigênio funciona por meio de processo de adsorção PSA (*Pressue Swing Adsorption*), ou seja, separa a molécula de oxigênio do ar atmosférico através de peneira molecular.

O oxigênio puro entra no ozonizador onde o ozônio é gerado por efeito corona, geração essa já apresentada na revisão bibliográfica do presente trabalho. O ozonizador PXZ possibilita escolher a porcentagem desejada de produção de ozônio, estas são: 100 %, 80 %, 60 %, 40 % e 20 %, como também de controlar a vazão volumétrica do gás. Para estes estudos, foi utilizada a vazão de 1 L.min⁻¹.

4.4 Procedimento de calibração do ozonizador

O ozonizador, modelo PXZ 3507 da EGLESAT, está dimensionado para produzir 7,0±0,7 gO₃.h⁻¹, no entanto existe uma necessidade de calibração do ozonizador para verificar a quantidade real de ozônio gerada.

Para realizar a calibração baseou-se na metodologia apresentada por APHA (2005), com o método iodométrico utilizando iodeto de potássio (KI) com concentração de 2 %. O princípio do método é ilustrado pela Equação 13.



Conforme APHA (2005), na ozonização, a solução de KI se torna alcalina rapidamente, logo existe a necessidade de acidificar a solução com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1N após a ozonização. Com a acidificação, o iodo é liberado e este pode ser titulado com solução padrão de Na₂S₂O₃ a 0,025 N, utilizando suspensão de amido como indicador.

A reação de oxidação do tiosulfato pelo iodo gerado na ozonização pode ser observada na Equação 14.



Frascos lavadores

No sistema de ozonização utilizado é de grande importância conhecer a quantidade de ozônio que não se transfere para o meio líquido na coluna. Tendo em vista também que o ozônio é um gás tóxico que pode causar problemas à saúde humana, é importante trabalhar com frascos lavadores para o gás ozônio não absorvido. Logo, foi montado no sistema três

kitassatos vedados para dar continuidade ao borbulhamento do gás posterior à coluna. Dessa forma é possível quantificar o ozônio que passa pelo sistema, por titulação iodométrica.

4.5. Determinação analítica da produção de ozônio

Para a calibração do ozonizador foi realizado o seguinte procedimento: Foi utilizado um volume de 2 L de uma solução de KI (iodeto de potássio P.A. da marca Synth, à 2 % no reator semi-batelada tubular, este foi alimentado na base do reator o gás de O₃ a 100 %, na vazão de alimentação de 1 L.m⁻¹. Foram coletados 50 mL de amostra a cada 5 min no topo do reator. As amostras foram acidificadas com 1 mL de H₂SO₄ (ácido sulfúrico a 1 N). Em seguida, foi realizado o procedimento de titulação das amostras com Na₂S₂O₃ (tiosulfato de sódio a 0,025 N) até a que a coloração castanha ficasse amarela clara. Em seguida, adicionado 0,5 mL de solução de amido de forma a visualizar melhor o ponto de encerramento da titulação com o consumo completo do iodo gerado a partir do processo de ozonização do KI. Nesse momento, é possível identificar o volume total de Na₂S₂O₃ utilizado. Dessa forma, é possível realizar o cálculo da produção de ozônio (gO₃.h⁻¹), que pode ser identificado a partir da Equação 15.

$$P_{coluna} = \frac{N_t \cdot \Delta V_t \cdot V_{KI} \cdot 24000 \cdot 60}{V_{amostra} \cdot t \cdot 1000} \quad (15)$$

Sendo:

P coluna = produção de ozônio enviada para a coluna de ozonização (gO₃.h⁻¹)

N_t = normalidade do Na₂S₂O₃ - (0,025 N);

$\Delta V_t = V_f - V_b$

V_f = Volume da solução de Na₂S₂O₃ consumido na titulação da amostra (mL)

V_b = Volume da solução de Na₂S₂O₃ consumido na titulação do branco (mL)

V_{ki} = Volume da solução de KI 2 % (2 L);

V_{amostra} = Volume da amostra coletada para a titulação (50 mL)

t = Tempo de aplicação do ozônio na coluna de ozonização (5, 10 e 15 min)

Posteriormente à determinação de produção de ozônio na coluna é possível calcular a dose de ozônio aplicada na coluna (mg.L^{-1}) através da Equação 16.

$$D_{coluna} = \frac{P.t.1000}{V_{KI}.60} \quad (16)$$

Com:

D_{coluna} = dosagem parcial de ozônio (mg.L^{-1});

P = produção parcial de ozônio na coluna (g.h^{-1});

t = tempo de aplicação do ozônio na coluna de ozonização (5 min);

V_{KI} = volume da solução de KI ozonizada (2 L).

4.6. Reator de mistura perfeita

Os ensaios em reator de mistura perfeita foram realizados em béckeres de 250 mL, contendo 200 mL da amostra, e o Q_V de ozônio de 1 L.min^{-1} dividido em 2, permitindo dessa forma que, $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ de ozônio fosse borbulhado em dois reatores ao mesmo tempo. Os parâmetros fixos utilizados foram: Q_V de O_3 – $0,5 \text{ L.min}^{-1}$, Produção de O_3 – 100%, volume da amostra – 0,2 L, Concentração inicial do COT nas amostras – 360 mg.L^{-1} e tempo de processo – 120 min. Com essas condições fixadas, foram investigadas as técnicas de tratamento utilizando O_3 , H_2O_2 e a combinação do $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ no efluente modelo para viabilizar a comparação dos métodos e determinar as melhores condições de trabalho em relação ao pH e à concentração de H_2O_2 .

4.6.1 Mineralização do efluente modelo utilizando o ozônio

O primeiro processo de mineralização do COT foi investigado utilizando somente o ozônio como agente oxidativo, variando-se o pH (11, 12 e 13), mantendo as condições apresentadas para o reator de mistura perfeita. A cinética de decaimento do COT foi acompanhada coletando-se amostra de 0,1 mL, em intervalo de tempo especificados (a cada 20 minutos) para determinação do COT.

4.6.2 Mineralização do efluente modelo utilizando H_2O_2

Os estudos de mineralização utilizando o H_2O_2 também foram realizados com variação de pH (11, 12, 13) e variação da concentração do H_2O_2 (85 mM, 105 mM e 125 mM) para determinação da melhor condição experimental. Também foi investigado o decaimento do COT em função do tempo.

4.6.3 Mineralização do efluente modelo utilizando o peroxônio

Foram planejados os experimentos com o peroxônio, tendo como variáveis o pH (7, 9, 11, 12, 13) e concentração do H_2O_2 (H_2O_2 85 mM, 105 mM e 125 mM), com a razão H_2O_2/O_3 entorno de 0,33, conforme o recomendado por de WITTE *et al.* (2009), nas mesmas condições, em reator de mistura perfeita.

4.7 Reator semi-batelada tubular

Tendo sido delineadas as melhores condições de trabalho, dentro dos parâmetros e condições avaliadas, foram realizados os estudos de mineralização do COT em sistema de reator semi-batelada tubular.

4.7.1. Montagem do sistema

A Figura 21 representa o sistema completo utilizado no processo de tratamento com peroxônio no reator semi-batelada tubular em coluna vertical, com o ozônio sendo gerado no ozonizador e alimentado na base da coluna acoplado no difusor, reduzindo assim o tamanho das bolhas do gás na coluna. Acima do difusor, está o ponto de injeção do H_2O_2 , que, pela localização, é bem misturado ao longo da coluna em função da agitação causada pelo borbulhamento. O H_2O_2 é injetado de uma só vez antes de inicial o borbulhamento. Na parte superior da coluna encontra-se o ponto de coleta das amostras e, no topo, fica a saída de gás que é direcionada para os frascos lavadores, objetivando controlar o quantitativo de ozônio livre que atravessa a coluna e não reage.

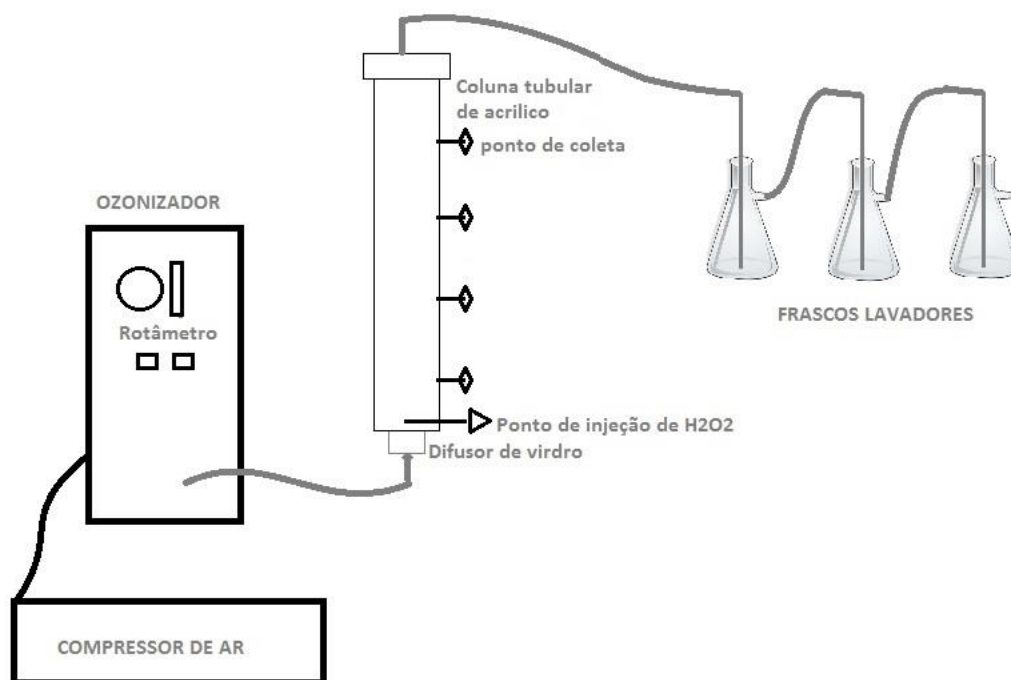


Figura 21: Esquema do sistema completo do processo O_3/H_2O_2

Parâmetros operacionais

O reator semi-batelada tubular montado para o experimento tem as seguintes dimensões e capacidades: 1 m de altura, 8 cm de diâmetro, capacidade de 2,85 L de volume útil. A alimentação do ozônio e do H_2O_2 é realizado na base da coluna, que pode ser observado na Figura 22.



Figura 22: Reator semi-batelada tubular de ozonização

A pressão hidrostática aumenta a solubilidade do ozônio no meio quando ocorre a injeção do fundo do reator.

Pontos de coleta

A cada 20 cm na coluna do reator existem dois pontos de coleta de amostras para determinação dos perfis de concentração, como também o ponto de saída do reator, totalizando 8 pontos de coleta em 1 m de comprimento e um ponto de saída. Do ponto mais alto da coluna são retiradas as amostras do efluente para análise.

Difusor

Como difusor do gás foi utilizado uma placa de vidro poroso sinterizado, conforme a Figura 23. A distribuição do gás na coluna apresenta visualmente boa homogeneidade ao escoamento como é possível observar na Figura 24.



Figura 23: Sistema de vidro sinterizado utilizado para aumento da difusibilidade do gás na coluna do reator

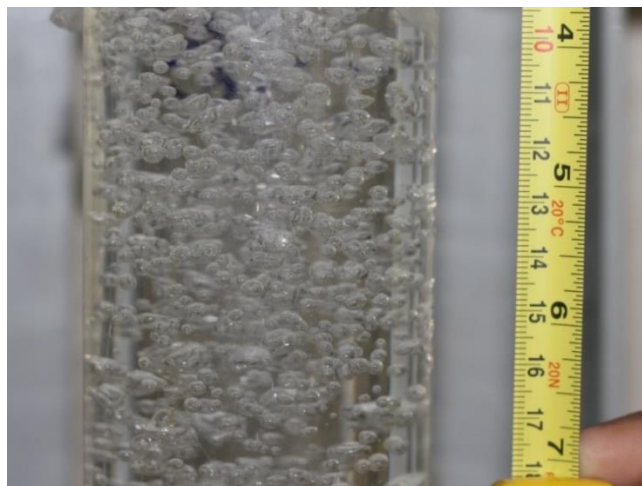


Figura 24: Distribuição das bolhas de gás em água no reator

4.7.2. Distribuição do tamanho de bolhas na coluna

Para a determinação da distribuição de bolhas na coluna do reator, foram realizadas imagens de alta resolução na base, no meio e no topo da coluna durante o processo de borbulhamento, na vazão de estudo ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

As imagens foram realizadas utilizando fotografia em alta resolução (Canon, t2i, lente Tamrom) para tirar fotos nos três pontos da coluna, de forma a permitir análises da distribuição das bolhas. A análise dos diâmetros das bolhas foi realizada utilizando o software Solid Works. Os resultados podem ser observados no Apêndice B.

4.8. Estudo cinético da mineralização

Para avaliar o modelo cinético que melhor representa o processo foram determinadas as concentrações em termos de COT durante o experimento, em intervalos irregulares de 30 em 30 min na primeira hora, de 40 em 40 min por mais três amostras e de 1 hora ao final das 4 horas, perfazendo o total de 7 amostras por corrida operacional, sendo considerado o inicial no tempo zero.

Os dados gerados foram tratados, a fim de identificar se algum modelo cinético elementar se ajustava bem aos resultados.

4.8.1. Mineralização do efluente modelo utilizando o peroxônio – reator semi-batelada tubular

Posterior aos experimentos realizados no reator de mistura perfeita foram desenvolvidos estudos em um reator semi-batelada tubular. Foram analisados os resultados obtidos nos experimentos anteriores e a oxidação com o peroxônio em reator semi-batelada tubular foi delineada nas melhores condições obtidas para o processo de degradação do glicerol e metanol observada a partir da remoção do COT. Algumas mudanças ocorreram nos parâmetros fixos do processo: a vazão volumétrica de O_3 de $1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-1}$, tempo do processo de 4 horas e volume da amostra de 2 L. Foram mantidas as condições de COT inicial da amostra (aproximadamente $360 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Outro parâmetro investigado foi a salinidade no efluente modelo, onde foi realizado o processo de oxidação com peroxônio nas mesmas condições, no entanto com o efluente modelo tendo sido preparado com concentração de 3% de NaCl.

Após os experimentos de degradação e investigação da mineralização do COT, foi utilizada a abordagem de estudo baseada no comportamento linear da curva, com a Equação 17, com objetivo de determinar os parâmetros da melhor função ajustada.

$$\frac{d[COT]}{dt} = f(t) \quad (17)$$

4.8.2. Mineralização do efluente real utilizando o peroxônio – reator semi-batelada tubular

Pré-tratamento do efluente real

Para a realização do processo de oxidação avançada com peroxônio no reator semi-batelada tubular, foi necessário passar o efluente por um tratamento primário com coagulação em *Jar-Test* utilizando como coagulante o $Al_2(SO_4)_3$ (sulfato de alumínio da Vetec a 1%) com concentração de 120 mg.L^{-1} e filtração para a remoção parcial de turbidez, sólidos suspensos, TOG e conseqüentemente a redução de COT, conforme sugerido em APHA *et al.* (2005).

A determinação da concentração ótima de $Al_2(SO_4)_3$ (1%) se deu com a variação de 100 a 200 mg.L^{-1} em um *Jar-test* (Modelo Floc control II – PoliControl), o volume de trabalho foi de 300 mL.

Dessa forma, foi realizado o planejamento para o processo de coagulação. Para a determinação do pH ótimo, foi novamente utilizado o *Jar-Test* com 6 béqueres contendo 300 mL de amostra do efluente real. Foi realizado o estudo nas amostras dos jarros com variação do pH de 4 até 9. Baseado em estudos da literatura (SANTOS, 2014) foi utilizado nos processos de coagulação a concentração ótima encontrada de solução de $Al_2(SO_4)_3$ em todas as amostras, agitado a 150 rpm durante 10 min e sedimentando por 1 hora, objetivando a identificação do pH ótimo.

Para determinar a melhor condição de coagulação, ao final do processo, foram analisados em todas as amostras os parâmetros: COT, pH final, alcalinidade, dureza e turbidez.

Para melhorar o processo de pré-tratamento do efluente real, foi realizado um segundo tratamento em *jar-test* verificando a redução do COT com o processo de coagulação já previamente realizado com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e associado à floculação utilizando o agente floculante polimérico catiônico CA-35. Neste ensaio foram mantidos o melhor pH resultante do processo combinado utilizando os melhores resultados de concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e pH, e foram variadas as diluições do CA-35 (0,025 %, 0,00125 %, 0,00625 %, 0,003125 %, 0,001563 %, 0,000781 %).

Para efeito de comparação com os estudos realizados com o efluente modelo, foi necessário diluir o efluente real pré-tratado até atingir a concentração inicial pré-definido anteriormente de $\text{TOC} = 360 \text{ mg.L}^{-1}$. Os parâmetros fixados foram: pH -13, e o volume - 2 L, concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 = 125\text{mM}$, tempo de processo - 4 h, produção de $\text{O}_3 = 100\%$ e vazão de $\text{O}_3 = 1 \text{ L.min}^{-1}$.

Com os resultados foi possível realizar estudos comparativos da degradação do COT do efluente real em relação ao efluente modelo.

4.9. Balanço de massa global do ozônio consumido

Com a calibração e o controle do fluxo de ozônio gerado nos frascos lavadores, foi possível acompanhar o balanço de massa de ozônio dissolvido na coluna.

Concentração de ozônio residual nos frascos lavadores

A determinação do ozônio residual nos frascos lavadores foi delineada pelo método iodométrico apresentada em APHA (2005). De acordo com o fabricante, o intervalo da curva de calibração para medida do ozônio residual é de 0,01 a $1 \text{ mg O}_3.\text{L}^{-1}$ com precisão de duas casas decimais.

Balanço de massa do ozônio dissolvido

A taxa de alimentação do ozônio no reator é dada pelo produto da vazão volumétrica pela concentração do ozônio na corrente. O resultado é expresso em massa/tempo. Esse dado

pode ser determinado no ensaio de calibração do gerado utilizando a reação com KI em $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$.

O balanço de massa permite quantificar a massa ou concentração do ozônio consumido durante os ensaios de ozonização. No ensaio é adicionada uma massa de ozônio (M , mg) no volume do efluente presente no reator. Essa massa pode ser calculada multiplicando a dosagem de ozônio aplicada ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pelo volume do efluente ozonizado (V , L) conforme observado na Equação 18.

$$M \text{ (mg)} = D \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1}) \cdot V \text{ (L)} \quad (18)$$

Esta massa aplicada é dividida entre a massa de ozônio transferida (M_T , mg) para o meio líquido e a massa não transferida que pode ser quantificada nos frascos lavadores (M_L , mg). As massas de ozônio nos frascos lavadores também podem ser determinadas pela Equação (15) apresentada acima. Em seguida é possível calcular a massa de ozônio transferida pela Equação 19.

$$M_T = M - M_L \quad (19)$$

A massa do ozônio pode ser dividida pela massa residual (M_R , mg) e massa consumida (M_c , mg). A parcela residual pode ser calculada multiplicando a concentração residual do ozônio, em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pelo volume de efluente ozonizado, e a parcela de massa consumida pode ser determinada pela diferença entre a massa transferida e a massa residual, conforme as Equações 20 e 21.

$$M_R \text{ (mg)} = [\text{O}_3]_R \cdot V(\text{L}) \quad (20)$$

$$M_c \text{ (mg)} = M_T - M_R \quad (21)$$

Não foram levantados dados sobre a transferência de massa da fase gás para a fase líquida, exceto os experimentos com iodeto. Levando em consideração que não foi detectado ozônio nos frascos lavadores *off-gas* no procedimento de calibração e levando em consideração que todo o ozônio alimentado se transferiu para a fase líquida, dessa forma é possível calcular o ozônio na fase gasosa. Conforme apresentado na resolução da Equação 22 considerando que: Vazão de gás (Q) foi $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de transferência de O_3 (N_{O_3}) para a fase aquosa = $6,498 \text{ g O}_3\cdot\text{h}^{-1}$.

$$Q \cdot C_{O_3} = N_{O_3} \quad (22)$$

Resultando em $C_{O_3} = 2,256 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Para encontrar a pressão parcial do ozônio, pode ser considerada a Equação 23.

$$P_{O_3} \cdot V = n_{O_3} \cdot R \cdot T \quad (23)$$

Considerando baixas pressões, pela lei dos gases ideais temos Equação 24:

$$P_{O_3} = C_{O_3} \cdot R \cdot T \quad (24)$$

Obtêm-se $P_{O_3} = 0,055 \text{ bar}$. Dessa forma corresponde assim a fração molar de $Y_{O_3} = 0,055$.

Os aspectos relacionados à transferência de massa entre as fases não foram estudados neste trabalho, nem tampouco os mecanismos reacionais envolvidos. Estudou-se apenas o consumo do substrato orgânico (glicerol e metanol) representado pelo COT na fase aquosa obtendo-se dados do tipo $C_{COT} \times \text{Tempo}$. Dessa forma todos os resultados se referem à pressão parcial do ozônio na fase gás de 0,055 bar.

4.10. Estudo cinético da degradação do glicerol e do metanol

Como o preparo do efluente modelo foi realizado utilizando-se unicamente glicerol e metanol na sua composição, foram realizados estudos de degradação dessas substâncias, individualmente, utilizando técnicas cromatográficas. Com essa degradação também foram estudados os melhores ajustes para determinação do coeficiente de velocidade da reação global.

O balanço molar dos processos realizados levaram em consideração que os sistemas funcionavam em reatores de semi-batelada, em função de configuração dos mesmos. Para um balanço molar aplicado em um semi-reator batelada, sendo A o composto a ser degradado e B o ozônio:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V$$

$$\frac{dN_B}{dt} = F_{B0} + r_B V$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d(C_A V)}{dt} = V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt}$$

$$V \frac{dC_A}{dt} = r_A V, \text{ assumindo } \frac{dV}{dt} = 0$$

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (25)$$

O estudo cinético realizado para a degradação de cada composto (metanol e glicerol) levou em consideração o balanço molar e assumiu uma cinética de pseudo 1ª ordem levando em consideração a equação 26.

$$r_A = -k C_A C_B \quad (26)$$

Onde C_B , que é o fluxo do ozônio sendo constante, $k C_B = k'$ dessa forma gerando a equação 27.

$$r_A = -k' C_A \quad (27)$$

Substituindo na Equação 25, obtém-se a equação 28.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k' C_A \quad (28)$$

Isolando C_A , tem-se a equação 29.

$$\frac{dC_A}{C_A} = (-k') dt \quad (29)$$

Integrando a equação, chega-se ao modelo da equação de projeto 30.

$$\frac{C_A}{C_0} = e^{-(k')t} \quad (30)$$

4.10.1 Análises de degradação do metanol com cromatografia gasosa com detector de ionização em chamas

Alguns autores trabalham com cromatografia para determinação de metanol em águas utilizando CG-FID (Cromatografia gasosa com detecção com ionização em chama) (BRAGA *et al.*, 2012; SALEH *et al.*, 2010). Na cromatografia gasosa, a fase móvel é assumida por um

gás inerte e a separação ocorre em função das interações das moléculas das amostras com a fase estacionária presente na coluna. Na determinação do metanol utilizando FID, o efluente da coluna é dirigido para uma pequena chama ar/hidrogênio e a maioria dos compostos orgânicos quando submetidos a essa chama produz íons e elétrons. A detecção envolve o monitoramento da corrente produzida pela coleta desses portadores de carga.

O metanol pode ser identificado segundo BRAGA *et al.* (2012) com FID por comparação de tempos de retenção de padrões cromatográficos de metanol para análise (P.A.). O referido trabalho teve a quantificação do metanol feita pela conversão das áreas em picos de concentração através das curvas de calibração dos padrões.

O presente trabalho utilizou para calcular o percentual de decaimento da concentração de metanol o cromatógrafo gasoso CG THERMO QUEST TRACED GC2000 Coluna Porapak® N de 3m, forno operando a 150°C isoterma, tempo de corrida: 10 min, gás de arraste: argônio 35 mL.min⁻¹, gases do FID (flame ionization detector), hidrogênio 30 mL/min ar sintético 350 mL.min⁻¹, nitrogênio 30 mL.min⁻¹, volume de amostra 1,0 µL.

Foram realizadas leituras em triplicatas, em amostras coletadas em tempos irregulares, durante o processo de oxidação com peroxônio. A análise foi realizada no mesmo momento da retirada das amostras para evitar perda do metanol tendo vista que é um composto volátil. Os tempos em minutos em que ocorreram as retiradas de amostras foram: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 100 e 240.

4.10.2 Análise com cromatografia líquida ultra rápida – UFLC para detecção do glicerol

A cromatografia líquida envolve várias técnicas de separação, e nelas sempre ocorre uma fase estacionária que pode ser sólida ou líquida em um suporte sólido com uma fase móvel líquida. As técnicas envolvidas possuem um amplo leque de aplicações e possibilitam a separação de misturas complexas.

O equipamento UFLC (*ultra fast liquid chromatography*), da marca Shimadzu, com detecção por índice refrativo (RID) utilizou a coluna de açúcares Supelcogel Pb para a separação do glicerol. Sua configuração consiste em comunicação CBM-20A, com degaseificador DGU-20A_{3R} e sistema binário de bombas LC-20AD com Auto-injetor SIL-

20A_{HT}. O Fluxo utilizado foi de de 0,6 mL.min⁻¹. Modelo do forno é o CTO-20^a, trabalhado à temperatura de 85 °C e temperatura do detector de 40 °C em modo isocrático. O tempo de corrida foi de 30 min para a investigação das amostras, em variados tempos de degradação, utilizados para o estudo com efluente modelo e efluente real, indo desde o tempo de 0 até 240 min.

Foram analisadas em triplicatas as amostras retiradas em tempos irregulares durante o processo de oxidação por peroxônio. Os tempos onde ocorreram as retiradas das alíquotas foram: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 100 e 240 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados e as discussões obtidas nos experimentos executados no LTRE.

5.1. Caracterização do efluente real

O efluente da usina do grupo da TEXAS do Brasil/UNICOOPEs foi analisado no laboratório e obteve as características apresentadas na Tabela 13. A caracterização foi realizada primeiramente em função da necessidade de confirmação que as características do efluente eram similares ao encontrado na literatura.

Tabela 13: Resultados da caracterização do efluente real

Parâmetros	Resultado
pH	8,28
Condutividade	1140 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
COT	6321 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Sólidos Totais	3126,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Turbidez	107 NTU
Alcalinidade	152 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Dureza	84,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
TOG	650 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Essa caracterização é importante para o trabalho, tendo em vista que a escolha da concentração no efluente modelo foi feita baseada em estudos com efluentes reais, como o de SRIRANGSAN *et al.* (2009). Após estudos com o efluente modelo preparado, foram realizados estudos com o efluente real caracterizado. É importante salientar que os resultados encontrados na Tabela 13, como a alta concentração de COT, TOG, condutividade e sólidos totais no efluente é condizente com outros trabalhos encontrados na literatura, como JARUWAT *et al.* (2010); CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009); SRIRANGSAN *et al.* (2009); RATTANAPAN *et al.* (2011).

5.2 Efluente Modelo

Baseado nas características do efluente real, foram preparados efluentes modelo com concentração cerca de dez vezes menor para que o método utilizado na determinação do COT pudesse ser realizado com segurança para o equipamento. Na amostra preparada para que o volume de glicerol e metanol somassem um COT teórico de 360 mg.L^{-1} , foi encontrado $385,5 \text{ mg.L}^{-1}$ no equipamento, o que indica um erro aceitável de 6,6%.

5.3 Mineralização do efluente modelo utilizando ozonização

Foi iniciado o processo de mineralização do efluente modelo com ozonização para verificar a eficiência do processo e servir de comparação para as outras técnicas que serão aplicadas. A variável em estudo foi o pH, mantendo todos os outros parâmetros iguais. Os resultados estão apresentados na Figura 25 após 120 minutos de processo.

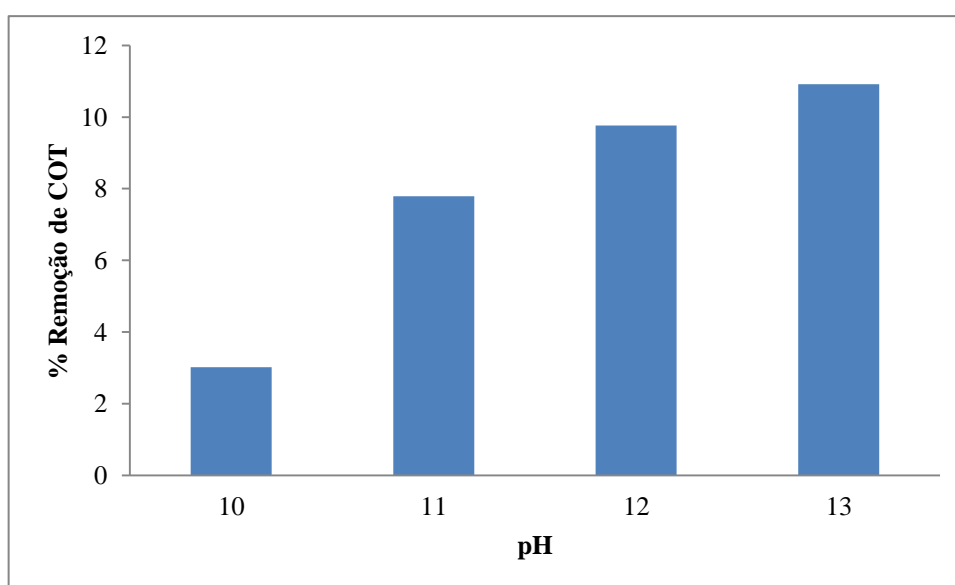


Figura 25: Remoção de COT em efluente modelo com variação o pH no tempo de 120 minutos nas condições de concentração de COT igual a $385,5 \text{ mg.L}^{-1}$; volume de trabalho de $0,2 \text{ L}$; $0,5 \text{ L.min}^{-1}$ de O_3 à 100%.

Como é possível observar, a eficiência de remoção de COT, utilizando exclusivamente o ozônio no tempo de 120 min não atingiu índices satisfatórios de mineralização. No entanto, conforme observado na literatura (KOSAKA *et al.*, 2001; CATALKAYA e KARGI, 2008), a previsão de que em pH mais alcalino a oxidação seria mais eficiente foi confirmada, tendo em

vista que a remoção de COT no pH 13 atingiu o melhor resultado de remoção com 10,92 %. Foi visto anteriormente neste trabalho que a molécula de glicerol é alterada em função do aumento do pH, o que pode influenciar no processo oxidativo. Na Figura 09 é possível observar que a molécula de glicerol está ionizada favorecendo o processo de oxidação no pH > 12.

As faixas de trabalho foram delineadas com base na literatura, que indicaram melhores resultados para o processo utilizando o peróxido de hidrogênio em amostras alcalinas (KOSAKA *et al.*, 2001; CATALKAYA e KARGI, 2008; LIU, Y. *et al.*, 2015) e concentração de trabalho de H₂O₂ na faixa de 100mM para a faixa de COT trabalhada (CATALKAYA e KARGI, 2008).

CATALKAYA & KARGI (2007) realizaram o tratamento com ozônio em 30 minutos de processo e obtiveram resultados de remoção de COT acima de 20%, no entanto a concentração trabalhada pelos autores é 3 vezes menos do que a trabalhada no presente processo, o que justifica o melhor rendimento em relação à remoção do COT.

PATIÑO *et al.* (2011) apresentou como melhor resultado de eficiência de remoção de COT do efluente de produção de biodiesel, 14 % para efluentes utilizando unicamente o ozônio com vazão de 2 L.min⁻¹. Dessa forma, podemos concluir que o reagente ozônio possui uma baixa eficiência, na ordem de 10 a 20 %, ao ser utilizado para oxidação direta dos compostos glicerol e metanol.

5.4 Mineralização do efluente modelo utilizando H₂O₂

Foram realizados os experimentos para a mineralização utilizando apenas o H₂O₂ para verificar a eficiência da remoção do COT em diferentes pH. A concentração do H₂O₂ foi variada em 85 mM, 105 mM e 125 mM, baseado no trabalho de CATALKAYA e KARGI (2007). Os resultados de remoção nos diferentes pHs, variando as concentrações de H₂O₂ podem ser observadas na Figura 26.

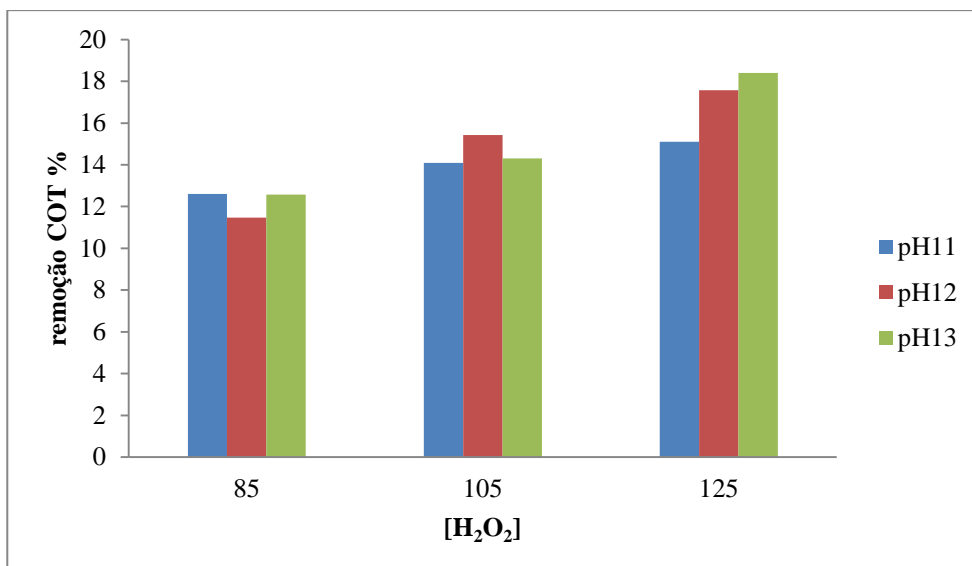


Figura 26: Remoção de COT com concentração inicial de 383,5 mg.L⁻¹, em pH 11, 12 e 13 com variação de concentração de H₂O₂ (85, 105 e 125 mM) com volume reacional de 0,2 L.

É possível observar em todos os resultados de oxidação que as melhores eficiências de remoção foram obtidas com a maior concentração de H₂O₂ e pH 13. O desempenho do peróxido de hidrogênio na degradação da matéria orgânica foi superior ao do ozônio, apesar do potencial de oxidação deste ser superior conforme visto anteriormente em BRILLAS (2009) onde o ozônio possui potencial de oxidação de 2,08 enquanto o peróxido de hidrogênio 1,78. A explicação mais provável para tal fato advém da resistência à transferência de massa do ozônio para o meio líquido. No entanto, o tamanho da bolha formada também pode ser um fator determinante para a eficiência de transferência do ozônio, conforme apresentado em ROUSTAN (2009).

Em relação aos pHs, é possível identificar que quanto maior o pH melhor a eficiência de remoção, apesar da eficiência do método não ter sido alta. A melhor remoção ocorreu com o pH 13, em concentração de peróxido de 125 mM, conforme observado na Figura 28. Esse fato corrobora com as informações encontradas na literatura como em PATIÑO *et al.* (2011) que também obteve melhores resultados de remoção de COT em pH mais alcalinos.

CATALKAYA & KARGI (2007) obtiveram 5,1 % de remoção de COT nos efluentes gerados na indústria de papel em 30 min de tratamento, o que confirma que a remoção de COT utilizando processo apenas com H₂O₂ não possui uma eficiência elevada, frente a técnicas combinadas, conforme observado no mesmo trabalho.

5.5 Mineralização do efluente modelo utilizando perozônio

Os resultados dos experimentos nos vários pH estudados, utilizando com a menor concentração utilizada H_2O_2 (85 mM) estão apresentados na Figura 27.

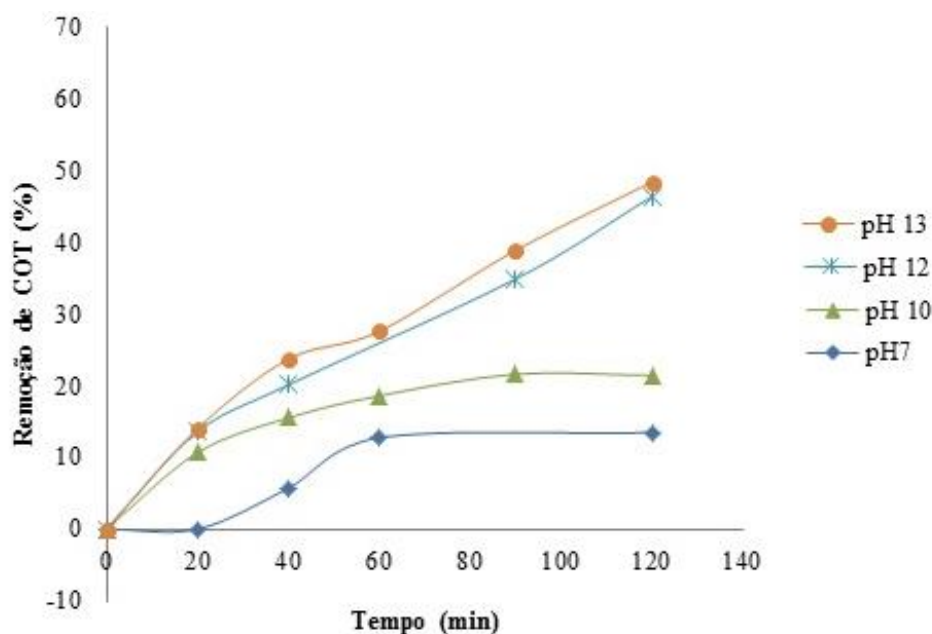


Figura 27: Resultados da variação do percentual de remoção do COT com COT inicial de 360 mg.L^{-1} em reator de semi-bateldade mistura perfeita com ozônio a 100 % de alimentação, vazão volumétrica de $0,5 \text{ L.m}^{-1}$ e concentração de 85 mM de H_2O_2 com volume reacional de 0,2 L.

É possível perceber as melhores eficiências do processo de degradação nos pH 13 e 12 com remoções de COT atingindo 48,4 e 46,3 % respectivamente. Fica evidente, com a observação da Figura 27, que o aumento do pH potencializa o processo de degradação pelo perozônio.

Os resultados dos experimentos nos vários pH testados, utilizando uma concentração de 105 mM de H_2O_2 estão apresentados na Figura 28.

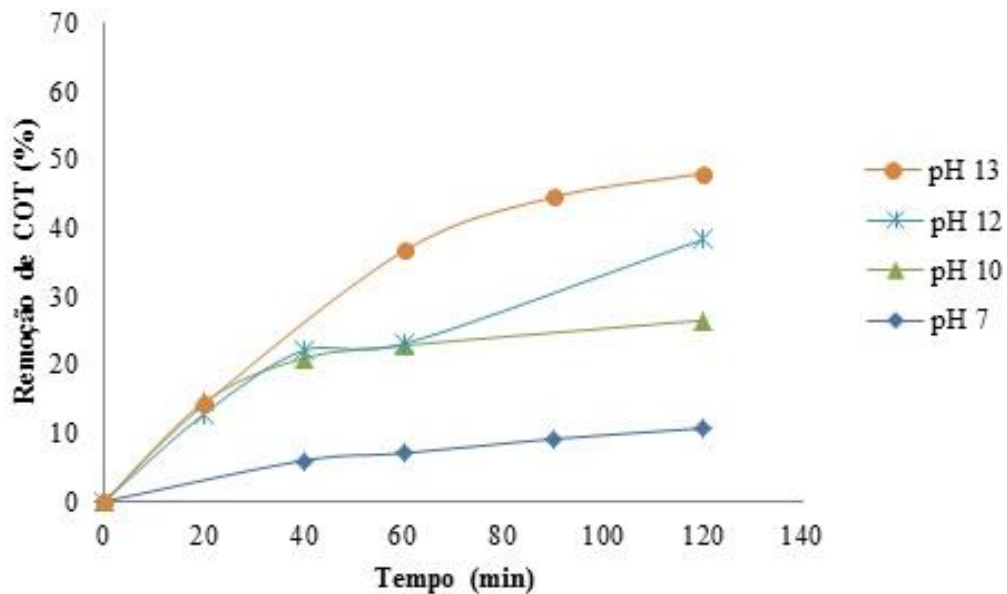


Figura 28: Resultados da variação do percentual de remoção do COT com COT inicial de 360 mg.L^{-1} em reator de semi-bateladade mistura perfeita com ozônio a 100 % de alimentação, vazão volumétrica de $0,5 \text{ L.m}^{-1}$ e concentração de 105 mM de H_2O_2 com volume reacional de $0,2 \text{ L}$.

A Figura 28 também demonstra uma maior eficiência do processo no pH mais básico. Como visto na literatura, em pesquisa no site CHEMSPIDER (www.chemspider.com), a estrutura do glicerol não muda com o pH variando de 0 a 12, a partir deste valor existe uma ligeira mudança em sua estrutura, bem como a estrutura dos seus subprodutos. Os resultados em pH ácido não estão apresentados na tese pois os valores de mineralização foram ineficientes, conforme visto em CATALKAYA & KARGI (2007); PATIÑO *et. al.* (2011), os processos de oxidação avançada utilizando ozônio funcionam melhor em meio alcalino em função da potencialização da geração do $\cdot\text{OH}$.

Foram realizados os processos de oxidação com perozônio no reator de mistura perfeita com a maior concentração de H_2O_2 , sendo injetados no início do processo a uma concentração de 125 mM para o volume reacional de $0,2 \text{ L}$. É possível observar o resultado na Figura 29.

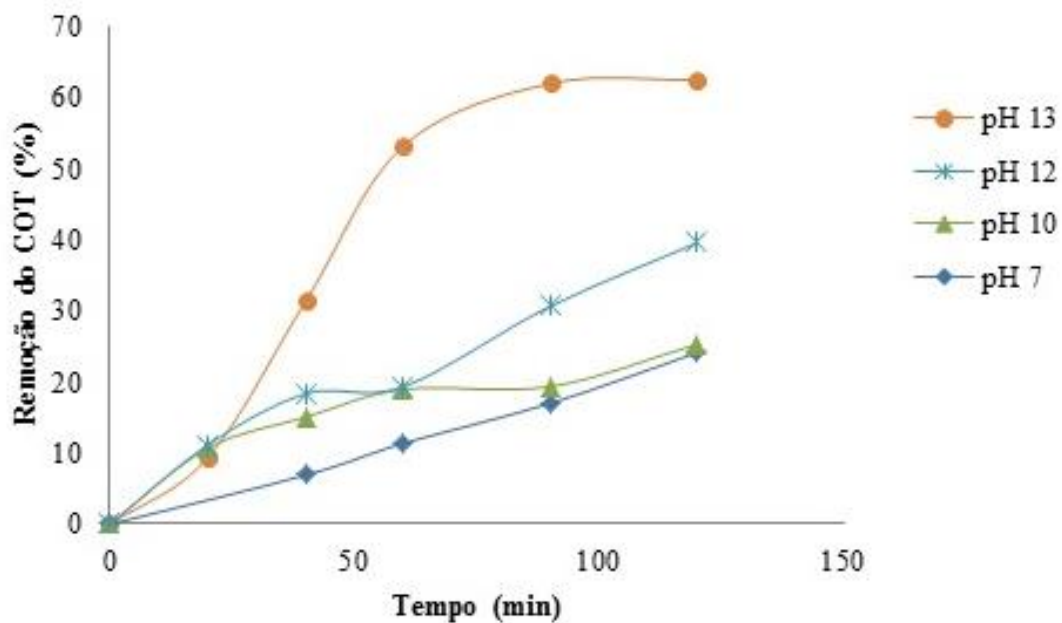


Figura 29: Resultados da variação do percentual de remoção do COT com COT inicial de 360 mg.L^{-1} em reator de semi-batelada de mistura perfeita com ozônio a 100 % de alimentação, vazão volumétrica de $0,5 \text{ L.m}^{-1}$ e concentração de 125 mM de H_2O_2 com volume reacional de $0,2 \text{ L}$

No pH 13 ocorreu a maior eficiência de remoção do COT, com 62,5 % de remoção, provavelmente em função da alcalinidade potencializar a geração do $\cdot\text{OH}$ conforme visto na literatura (CATALCAYA & KARGI, 2007) e que pode ser ter sido influenciada também pela mudança estruturas na molécula de glicerol com o aumento do pH, conforme apresentado anteriormente no Capítulo 3 na Figura 09. É importante salientar que, conforme visto em MOTA *et al.* (2009); BRAINER *et al.* (2014); GROSS *et al.* (2015), vários subprodutos podem ser formados com a degradação do glicerol, tais como gliceraldeído, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido hidroxipirúvico e 1,3 di-hidroxi-acetona, que também podem contribuir com o aumento do teor de COT, fazendo com que a taxa de remoção deste não seja tão elevada.

Fazendo uma análise geral dos processos oxidativos realizados utilizando as três metodologias, é possível analisar a taxa de remoção no Quadro 1.

Quadro 1: Taxa de remoção de COT das amostras modelo em reator de semi-batelada de 0,2 L de volume reacional, $TOC_0 = 380 \text{ mg/L}$, $Q_{O_3} = 0,5 \text{ l/min}$ e Tempo de processamento igual a 120 min

	pH [H ₂ O ₂]	10	11	12	13
Ozônio	-	3,02 %	-	9,76 %	10,92 %
H₂O₂	85 mM	-	12,6 %	11,46 %	12,57 %
	105 mM	-	14,09 %	15,42 %	14,3 %
	125 mM	-	15,1 %	17,57 %	18,39 %
Perozóônio	85 mM	21,41 %	-	15,11 %	48 %
	105 mM	26,48 %	-	15,56 %	48,80 %
	125 mM	25,3 %	-	39,55 %	62,5 %

Fica visível o potencial da técnica de perozônio frente à utilização unicamente do ozônio ou H₂O₂.

5.6. Mineralização do efluente modelo utilizando perozônio no reator semi-batelada tubular

Os experimentos no reator foram realizados durante 240 min com as melhores condições encontradas nos testes de mineralização do efluente sintético, para verificar o comportamento de remoção do COT com a oxidação utilizando perozônio. Os resultados estão apresentados na Figura 30.

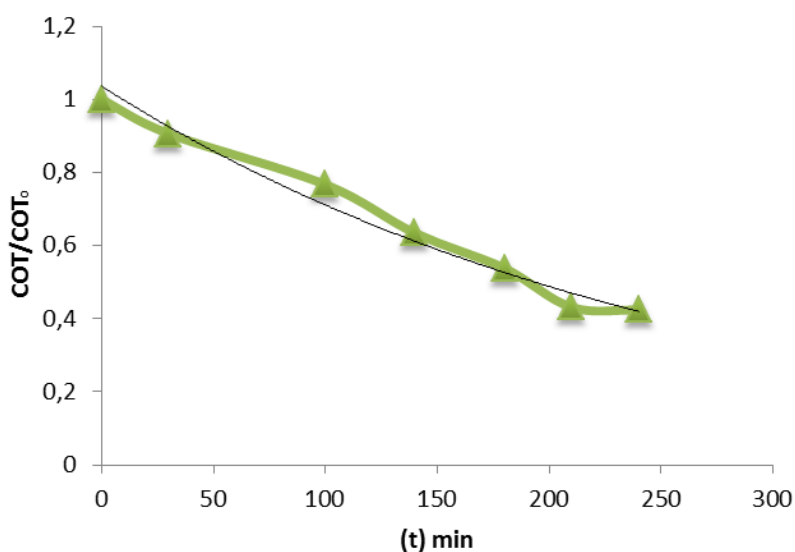


Figura 30: Análise dos resultados do processo no efluente modelo no reator nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.m⁻¹, com concentração de 125 mM de H₂O₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L.

A remoção de COT no processo foi em média de 53 %. A equação da cinética de mineralização do COT da curva apresentada na Figura 30 pode ser representada pela equação 31 a partir da determinação do melhor ajuste da curva como sendo o ajuste de pseudo primeira ordem.

$$\text{COT}(t)/\text{COT}_0 = 1,0361 \cdot e^{-0,004 \cdot t} \quad (31)$$

Resultando um valor da constante cinética, k , $4,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A remoção de COT atinge um valor significativo após 240 min de processo (66,1 %), que é um valor mais significativo do que o obtido por CATALKAYA e KARGI (2007) no tratamento de efluente

de uma fábrica de papel que passa por numerosos processos de oxidação avançada com 34 % de remoção de COT, embora esse resultado tenha sido obtido em 30 minutos de processo na condição ideal encontrada pelos autores. O coeficiente de correlação foi de 0,9756, o que indica o ajuste exponencial como sendo satisfatório e coerente.

Foi realizado o processo de oxidação com peroxônio em um efluente modelo preparado com um teor de salinidade para verificar se esse fator pode influenciar no processo oxidativo. A taxa de decaimento do COT no efluente com 3 % de salinidade, utilizando NaCl, pode ser observada na Figura 31.

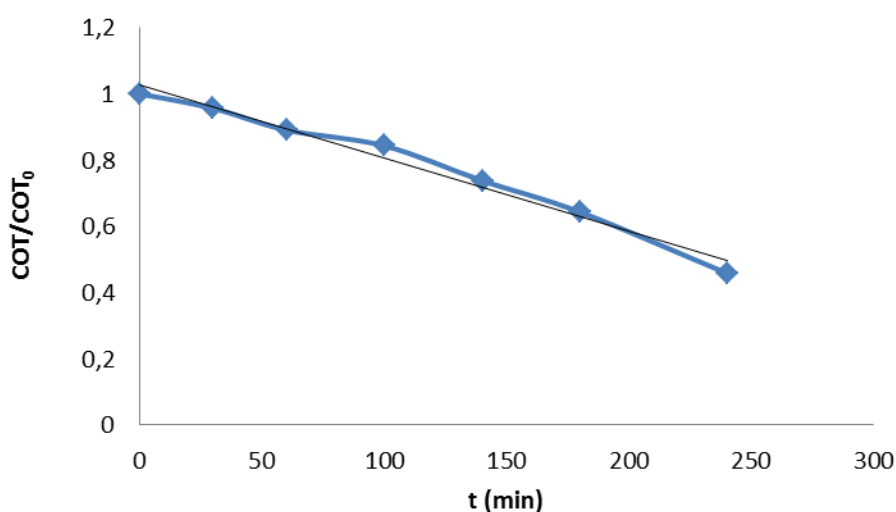


Figura 31: Cinética de decaimento do COT no efluente sintético com salinidade a 3%, nas condições otimizadas do processo.

É possível observar o comportamento similar ao efluente modelo sem o NaCl, especialmente observando a equação 32, que melhor se ajustou à curva com coeficiente de correlação de 0,9395.

$$\text{COT/COT}_0(t) = 1,0695 \cdot e^{-0,003 \cdot t} \quad (32)$$

Como o coeficiente k é igual a $3,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, similar com o obtido nas amostras de efluente modelo sem salinidade, onde k é igual a $4,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, não é possível afirmar que a salinidade seja o responsável pelo aumento da degradação do COT no efluente real, neste caso outros estudos mais detalhados poderiam ser realizados para verificar as condições específicas do efluente bruto, que o tornam mais degradável para esse processo.

Após o delineamento do tratamento no reator semi-batelada tubular utilizando o efluente modelo, foi realizado o mesmo estudo para o efluente real utilizando o efluente já caracterizado.

5.7 Mineralização do efluente real de produção de biodiesel utilizando o peroxônio em reator semi-batelada tubular

Resultados do ensaio de coagulação utilizando $Al_2(SO_4)_3$ (1%)

A concentração do $Al_2(SO_4)_3$ foi variada no *Jar-test* em 100, 120, 140, 160, 180 e 200 $mg.L^{-1}$. O pH foi padronizado nas 6 amostras, no pH 6, e observou-se o melhor comportamento para determinação da concentração de $Al_2(SO_4)_3$ no becker com 120 $mg.L^{-1}$. O pH foi fixado inicialmente em 6 para posteriormente realizar experimentos para determinar o melhor pH.

Ao realizar os testes de coagulação com variação de pH, com concentração de 120 $mg.L^{-1}$ de $Al_2(SO_4)_3$ no *Jar-test*, foram observados visualmente a decantação dos sólidos particulados nos vários pHs, conforme é possível observar na Figura 32.

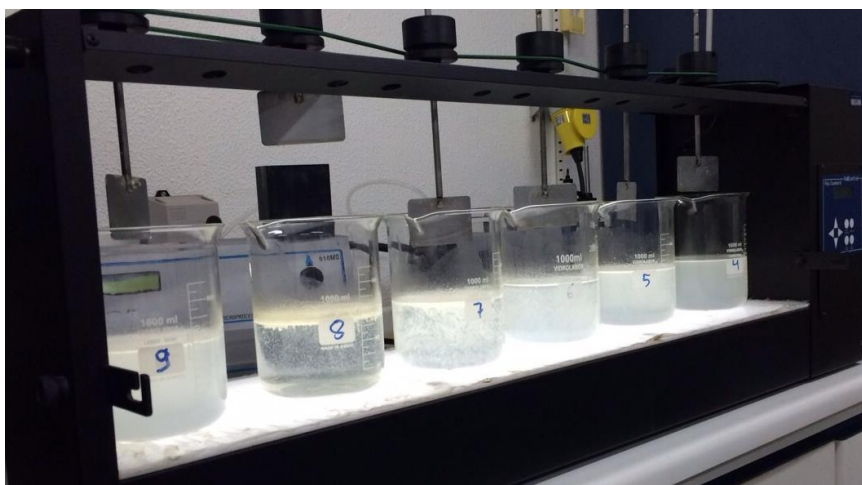


Figura 32: Coagulação do efluente real com de concentração de 120 $mg.L^{-1}$ de $Al_2(SO_4)_3$ em vários pHs (4, 5, 6, 7, 8 e 9).

Posteriormente ao pré-tratamento com a coagulação foram realizados novos testes de pH, COT, alcalinidade, dureza e turbidez para determinar a melhor condição de pH na

coagulação, para que este passasse por uma macrofiltração para retenção dos sólidos suspensos e diluição para atingir o COT de aproximadamente 360 mg.L⁻¹. Os resultados podem ser observados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados das análises das amostras que passaram por pré-tratamento com coagulação.

pH inicial	pH final	COT mg.L⁻¹	% remoção COT	Alcalinidade mg.L⁻¹	Dureza mg.L⁻¹	Turbidez NTU
4	3,80	6221	1,58	<8	94	141
5	4,21	6284	0,58	<8	150	48,9
6	5,70	6180	2,23	58	132	4,49
7	6,35	6287	0,53	120	141	100
8	7,06	6208	1,78	131	122	12,8
9	7,33	6279	0,66	173	122	79,0

Analisando os resultados de COT e turbidez, foi determinado que a coagulação foi mais eficiente no pH 6. Com essa determinação, 110 mL da amostra do sobrenadante foram coletados, filtrados e diluídos para 2 L para atingir aproximadamente 360 mg.L⁻¹ de COT, valor utilizado nos processos com amostra modelo. Tendo a amostra sido diluída e o COT analisado, resultando em 385,2 mg.L⁻¹, o pH foi ajustado para 13 e o foi iniciado o processo de oxidação com peroxônio no reator semi-batelada tubular.

Resultados do processo de oxidação utilizando o peroxônio no reator com efluente pré-tratado com coagulação.

Os resultados de cinética de decaimento do COT na coluna tubular encontram-se na Figura 33.

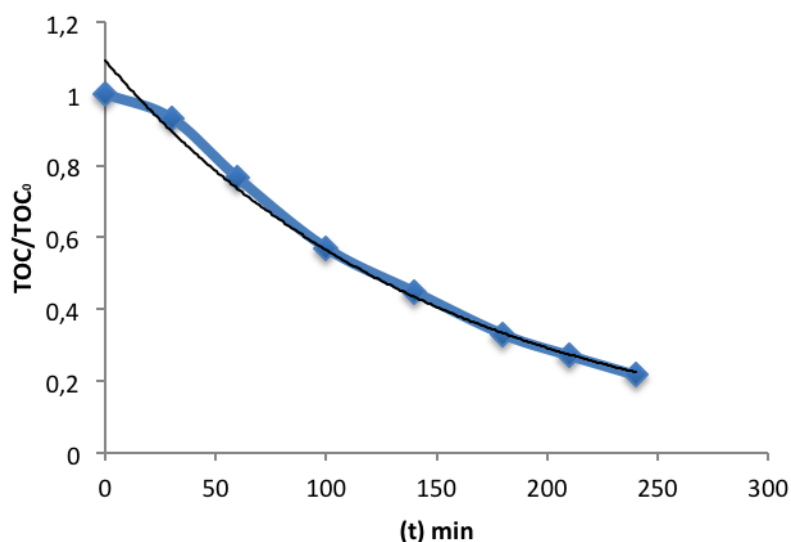


Figura 33: Análise do processo de oxidação com perozônio com efluente real, pré-tratado com processo de coagulação, no reator semi-batelada tubular nas condições de pH 13, com 100% de produção de ozônio com vazão de $1\text{L}\cdot\text{m}^{-1}$, com concentração de 125mM de H_2O_2 em 4 horas

A remoção de COT foi bem sucedida com o processo de perozônio em efluente real, tendo em vista que atingiu até 76 % de remoção.

É possível perceber o comportamento linear do decaimento do COT e com valores de desvio padrão baixos. O comportamento cinético na taxa de decaimento do COT foi melhor representada pela equação 33.

$$\text{TOC}/\text{TOC}_0(t) = 1,0918 \cdot e^{-0,007 \cdot t} \quad (33)$$

O ajuste exponencial, dado à média dos resultados obtidos nos experimentos com a curva, foi adequado tendo em vista que o coeficiente de correlação foi de 0,9941. Apesar do percentual de remoção de COT ter sido consideravelmente maior no efluente real, é possível observar uma diferença no comportamento cinético em comparação ao efluente modelo com a observação das constantes cinéticas, onde as constantes encontradas foram $k = 3,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o efluente modelo e $k = 7,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o efluente real.

A Figura 34 apresenta os dois resultados de degradação de COT juntos, do efluente modelo e do real.

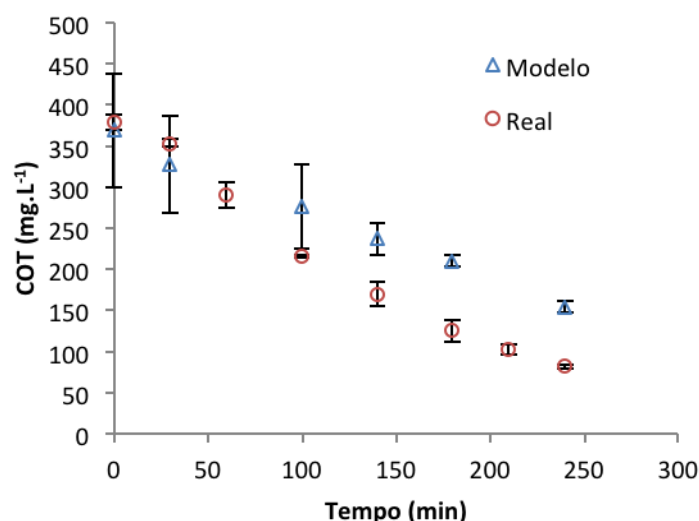


Figura 34: Comparação da degradação com desvio padrão do efluente modelo e do efluente real.

É possível observar a diferença do coeficiente de velocidade de degradação discutido anteriormente. O comportamento demonstra que a mineralização do COT foi similar, mas que no efluente real a taxa de velocidade de degradação foi maior. O fato dos comportamentos de degradação terem sido parecidos mostra que o pré-tratamento realizado no efluente real foi adequado para ajustá-lo às condições do efluente modelo, especialmente em função do fato de que a temperatura e a composição são os fatores que podem afetar as constantes.

Foram analisados também, ao final do processo, a turbidez, a alcalinidade e dureza. Os resultados da análise do efluente real tratado encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados das análises do efluente após tratamento com degradação com peróxido por 4 horas.

COT mg.L ⁻¹	% remoção COT	Alcalinidade mg.L ⁻¹	Dureza mg.L ⁻¹	Turbidez NTU
88,4	76,24	1570	103	1,2

O efluente final gerado, conforme a Tabela 15, apresentou uma alcalinidade bastante elevada em relação ao efluente bruto, Isso se deu em função da adição de NaOH para aumentar o pH do efluente para potencializar o processo de mineralização.

Com os resultados obtidos na calibração do sistema de ozonização, conforme apresentado no Apêndice A, foi constatado que a taxa de produção de ozônio é de $6,49 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ para a vazão utilizada no processo ($1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$). Dessa forma, é possível fazer o balanço de massa baseado na taxa de entrada de ozônio na coluna e na saída de ozônio nos frascos lavadores, diminuindo o valor obtido dos frascos do valor de entrada. A concentração de ozônio utilizada em cada batelada de experimento dos efluentes modelos e real está apresentada na Tabela 16.

Tabela 16: Concentração de ozônio determinadas nos frascos lavadores na coluna no final do processo (240 min) de perozônio nos efluentes modelo e real.

Efluente Modelo			Efluente real		
Fluxo de O_3 nos frascos lavadores	$[\text{O}_3]$ nos frascos lavadores	$[\text{O}_3]$ consumido na coluna	Fluxo de O_3 nos frascos lavadores	$[\text{O}_3]$ nos frascos lavadores	$[\text{O}_3]$ consumido na coluna Efluentes
$0,511 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$	2,044 g	23,916 g	$0,580 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$	2,32 g	23,64 g
$0,667 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$	2,668 g	23,292 g	$0,550 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$	2,2 g	23,76 g

Resultados com a combinação de coagulação com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e floculação com polieletrólito catiônico CA-35.

Apesar de ter ocorrido alguma redução do COT no pré-tratamento utilizando apenas o agente coagulante ($120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ainda faz-se necessário um estudo com um floculante polieletrólito para diminuir ainda mais o COT do efluente real. Dessa forma foi estudado em diferentes pH a utilização do polieletrólito catiônico CA35 na concentração de 0,025 % mantendo o melhor resultado da concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ encontrada no processo anterior ($120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Os resultados desse estudo podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados das análises das amostras que passaram por pré-tratamento com coagulação/floculação com variação de pH.

pH inicial	pH final	COT mg.L ⁻¹	% remoção COT	Turbidez NTU	Condutividade μS
5	4,5	3224	48,99	76,5	846
5,5	4,7	3405	46,13	44,9	857
6	4	3473	45,05	44,7	787
6,5	4,8	3268	48,29	83,3	852
7	5	3753	40,62	13,18	743
7,5	4,9	3411	46,03	58,8	886

Como é possível observar, utilizando o processo combinado de floculação e coagulação, a eficiência na remoção do COT foi significativamente mais elevada. O jarro de número 1 obteve o melhor resultado de remoção de COT, com o pH 5. Não houve controle de alcalinidade, por este motivo houve a variação do pH no final em todos os experimentos. Acreditando ainda ser possível reduzir a turbidez causada pela presença do floculante, foi realizado um novo estudo para verificar a melhor concentração do CA35. Nesse estudo foi mantido o pH 5, a concentração de Al₂(SO₄)₃ de 120 mg.L⁻¹ e variado a concentração do CA35. Seguem na Tabela 18 os resultados.

Tabela 18: Resultados das análises das amostras que passaram por pré-tratamento com coagulação/floculação com variação de do agente floculante.

pH inicial	[CA-35] %	pH final	COT mg.L ⁻¹	% remoção COT	Turbidez NTU	Condutividade μS
5	0,025	4,4	4502	28,77	30,2	867
5	0,0125	4,6	3590	43,20	25,4	871
5	0,00625	4	3873	38,72	22,9	833
5	0,003125	4,3	4180	33,87	11,59	756
5	0,001563	4	3818	39,59	11,03	798
5	0,000781	4,4	4004	36,65	22,3	731

Observando os resultados apresentados, a melhor remoção do COT se deu na concentração de 0,0125 % de CA35, mas que, pela diferença de concentrações, os resultados não foram tão discrepantes, o que indica que a diferença de 7 % observada entre o jarro 2 (0,0125 % de concentração) e o jarro 6 (0,000781 % de concentração) em um efeito de remoção de COT em relação à utilização do floculante, seria necessário um estudo econômico para verificar a viabilidade. Dando continuidade ao processo de oxidação avançada com peroxônio, a amostra no jarro 2, de maior remoção de COT, foi diluída para redução do COT

até um valor mais próximo do estudado no efluente modelo do presente trabalho. Dessa forma, com uma diluição de cerca de 10 vezes, foi obtido um COT de 317 mg.L^{-1} em uma amostra e $385,5 \text{ mg.L}^{-1}$ em outra amostra. A partir destas diluições, foram realizados novamente duas bateladas do processo de oxidação avançada utilizando o peroxônio, nas condições de vazão de ozônio de 1 L.min^{-1} , com 100 % de produção de ozônio, concentração de H_2O_2 de 125 mM, durante 4 horas de processo.

Resultados da oxidação com peroxônio no reator semi-batelada tubular com efluente pré-tratado com processo de coagulação/floculação/filtração

Os resultados de decaimento do COT com o tempo de processo no reator encontram-se na Figura 35.

Os processos de mineralização do COT chegaram à média de remoção de mais de 88%, o que indica um excelente resultado em comparação a vários processos de degradação de COT como o de HUU e VAN (2015) que obtiveram a faixa de remoção de COT com peroxônio de 48 – 52 % em chorume utilizando um processo onde o tempo ótimo foi de 80 minutos. Dessa forma é notória a contribuição do POA com peroxônio para a área de tratamento de efluentes de produção de biodiesel.

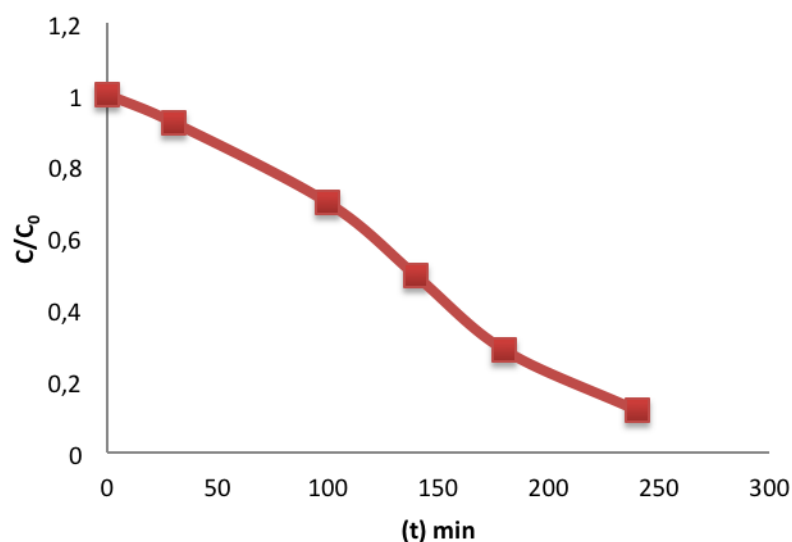


Figura 35: Análise dos resultados do processo de oxidação com peroxônio com efluente real, pré-tratado com processo de coagulação/floculação, no reator semi-batelada tubular nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.m^{-1} , com concentração de 125 mM de H_2O_2 em 4 horas de processo).

Analisando todos os resultados do decaimento de COT nas amostras reais e na amostra modelo é obtida a Figura 36.

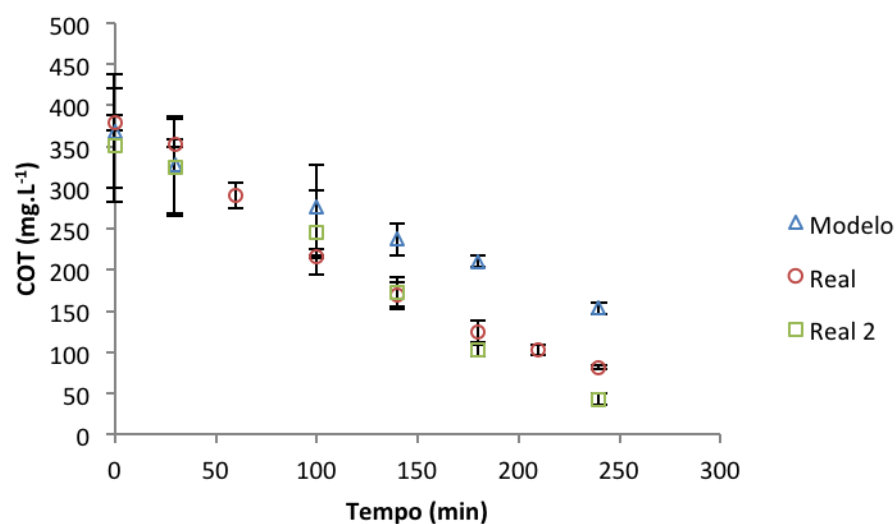


Figura 36: Comparação da degradação do COT com desvios padrões do efluente modelo, efluente real com pré-tratamento com coagulação/filtração e efluente real com pré-tratamento de coagulação/floculação/filtração.

Com a observação da Figura 36 é notória a maior intensidade de degradação dos efluentes reais, em comparação com a degradação do efluente modelo utilizando a técnica do peróxido.

A massa de ozônio consumida na coluna também pode ser estimada em função do balanço de massa com os valores de ozônio obtidos dos frascos lavadores e conhecendo-se o fluxo de ozônio na entrada do processo (6,49g O₃/h) conforme apresentada na Tabela 19.

Tabela 19: Fluxos de ozônio identificados nos frascos lavadores e as concentrações de ozônio na coluna no tempo do processo (4 horas) dos efluentes reais pré-tratados com processo de coagulação/floculação/filtração.

Fluxo de ozônio nos frascos lavadores Efluente real	Massa de ozônio nos frascos lavadores Efluente real	Massa do ozônio consumido na coluna Efluente real
0,5166 g.h ⁻¹	2,0664 g	23,8936 g
0,567 g.h ⁻¹	2,268 g	23,692 g

A concentração de ozônio consumido na coluna também foi bastante similar aos resultados anteriormente apresentados.

5.8 Resultados da cinética de consumo do metanol

A cinética de consumo do metanol foi investigada inicialmente nas amostras do efluente modelo no CG-FID (Cromatografia gasosa com detecção em chama).

A curva de calibração do metanol, apresentada no Apêndice C, teve um bom ajuste linear com coeficiente de correlação de 0,9977. Após a construção da curva de calibração, foram realizadas as análises das amostras em intervalos irregulares de tempo para determinação da cinética de degradação do metanol. As amostras foram inicialmente retiradas de minuto em minuto, em seguida de 5 em 5 min, 10 em 10, 30 em 30 e depois no tempo regular com que foi analisado o COT até chegar à 240 min de processo. Os resultados estão apresentados na Tabela 22, presentes no Apêndice D.

No Apêndice E está uma imagem do pico de uma das amostras analisadas de metanol no cromatógrafo. Baseado nas concentrações encontradas é possível observar a curva de decaimento da concentração do metanol no efluente modelo na Figura 37.

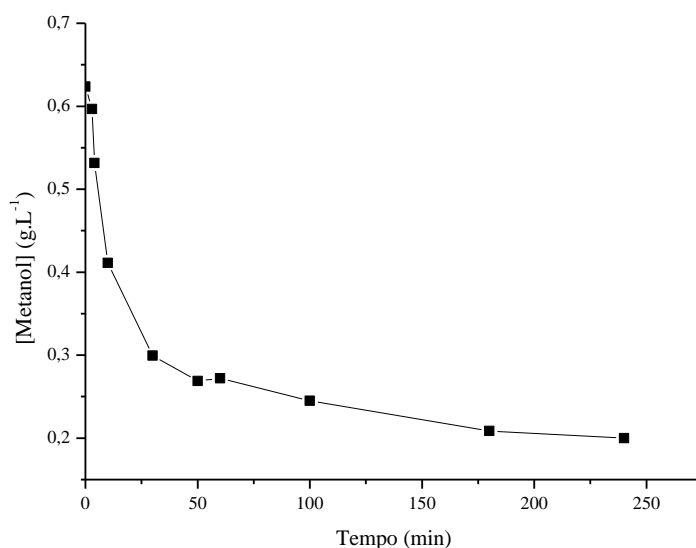


Figura 37: Curva de degradação do metanol nas amostras do efluente modelo na coluna tubular nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min⁻¹, com concentração de 125 mM de H₂O₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L por analisada por CG-FID.

Para realizar a cinética de consumo do metanol foi utilizado o modelo de reação de pseudo primeira ordem, observando $\frac{dC}{dt}$. Esse modelo de decaimento pode ser observado na Figura 38.

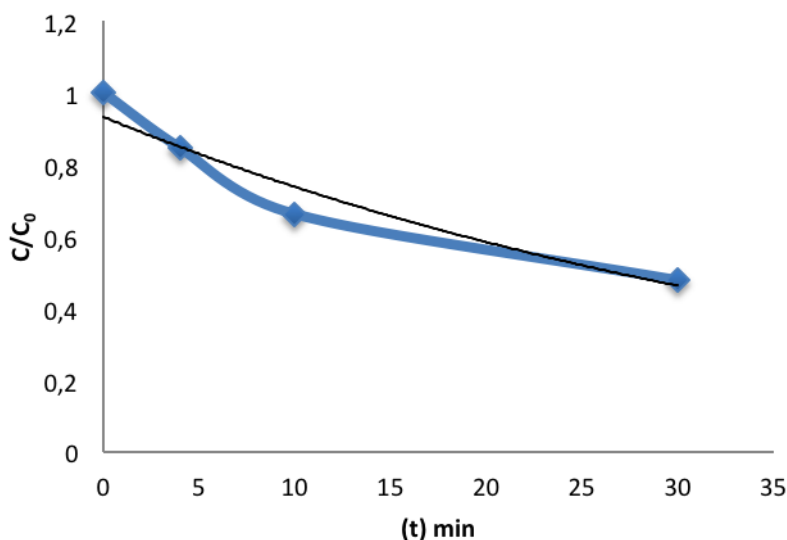


Figura 38: Cinética da degradação do metanol com reação de pseudo primeira ordem.

Os ajustes exponencial da curva gerou o melhor coeficiente de correlação de 0,9427. A constante cinética da curva foi de $3,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Nas amostras do efluente real, não foram encontrados valores significativos de metanol, muito provavelmente em função do manuseio, transporte e armazenamento.

5.8 Resultados da cinética de degradação do glicerol

A cinética de degradação do glicerol foi estudada na condição do processo de perozonização, com degradação no tempo de 4 horas, concentração de H_2O_2 de 125 mM, vazão de O_3 de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 100% de produção e pH 13. A determinação da concentração foi investigada no UFLC-RID utilizando a coluna de açúcares para separação do glicerol. Os tempos de coleta foram irregulares e inicialmente as amostras foram analisadas de minuto em minuto para verificar o comportamento inicial de degradação do composto.

Primeiramente foi delineada a curva de calibração com 5 diferentes concentrações dos padrões de diluição de glicerol, está apresentada no Apêndice F.

A curva teve coeficiente de correlação igual 0,9999. As curvas obtidas com os picos encontrados para os padrões de calibração do glicerol encontram-se no Apêndice G.

Após a construção da curva de calibração, foram estudados os resultados de degradação do glicerol com o tempo em efluente modelo. Os resultados estão apresentados na Tabela 23, que seguem no Apêndice H. A curva com os resultados de degradação no tempo estão apresentados na Figura 39.

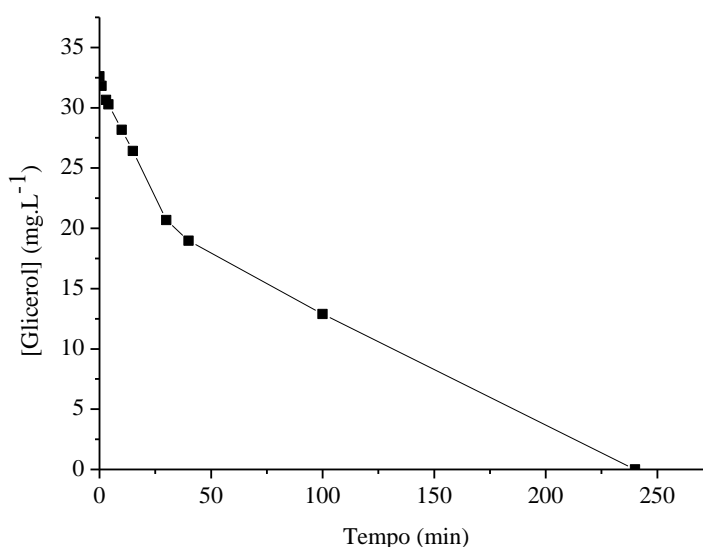


Figura 39: Curva de degradação do glicerol em efluente modelo na coluna tubular nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min⁻¹, com concentração de 125 mM de H₂O₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L por perozonio analisada por UFLC-RID

Conforme a observação da curva apresentada na Figura 39, é possível ver que analisando as 4 horas de processo de perozônio, a curva de degradação do glicerol não seria bem ajustada para um modelo linear, da mesma forma que observado no estudo realizado por BRAINER *et al.* (2014), e apresentado anteriormente na Figura 09. Dessa forma foram estudados novos ajustes para a curva e proposto a análise da curva de degradação com o método integral com reação de segunda ordem, tendo em vista que foi a que gerou melhor coeficiente de correlação. Os tempos de investigação foram irregulares para verificar o comportamento de degradação nos primeiros minutos do processo. A curva de degradação ajustada do efluente modelo até os 100 primeiros minutos está apresentada na Figura 40.

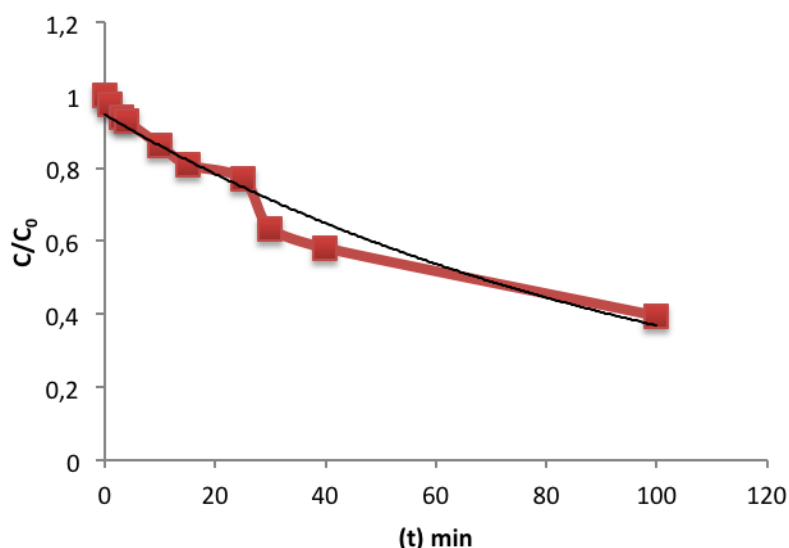


Figura 40: Cinética de degradação do glicerol no efluente modelo pelo método de reação de pseudo primeira ordem.

O coeficiente de correlação no ajuste exponencial no modelo investigado nos primeiros até 100 min foi de 0,9518. A equação da curva pode ser vista na Equação 35.

$$C/C_0(t) = 0,9462 \cdot e^{-0,009 \cdot t} \quad (35)$$

A constante da cinética global, k , foi igual a $1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Os cromatogramas das curvas obtidas no UFLC-RID com a degradação do glicerol no efluente modelo apresentando formação de subprodutos podem ser observados no Apêndice I.

Após a investigação com efluente modelo, foram realizados os estudos com o efluente real em intervalos irregulares de tempo, até 4 horas de processo de oxidação com peroxônio. Os resultados da degradação do glicerol no efluente real são apresentados na Tabela 24 no Apêndice K.

Da mesma forma que no efluente modelo, é possível perceber a acentuada eficiência na degradação do glicerol pelo peroxônio, com a observação da curva de degradação apresentada na Figura 41.

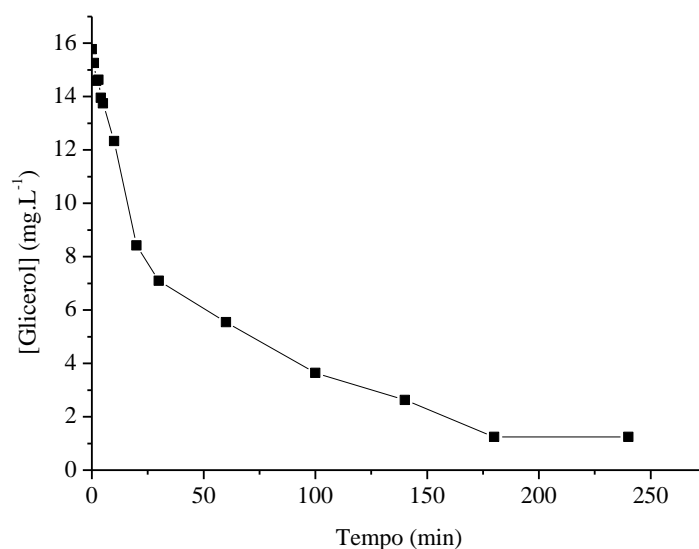


Figura 41: Curva de degradação do glicerol em efluente real de biodiesel na coluna tubular nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, com concentração de 125 mM de H_2O_2 em 240 min de processo com volume reacional de 2 L analisada por UFLC-RID.

O rápido decaimento do glicerol utilizando o perozônio nos primeiros minutos do processo já foi observado na literatura com o estudo de BELTRÁN *et al* (2000) conforme apresentado anteriormente no presente trabalho na Figura 06.

Investigando a cinética de degradação pelo método diferencial de primeira ordem foi obtido o melhor ajuste linear, conforme apresentado na Figura 42.

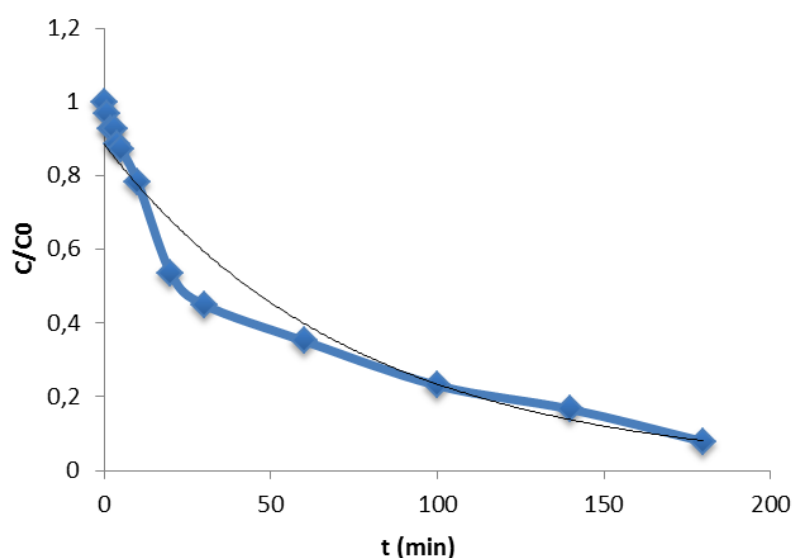


Figura 42: Cinética de degradação do glicerol no efluente real de biodiesel pelo método de reação de pseudo primeira ordem.

O coeficiente de correlação no ajuste exponencial no método utilizado foi de 0,9702. A equação da curva gerada pode ser vista em Equação 36.

$$C/C_0(t) = 0,8847 \cdot e^{-0,013 \cdot t} \quad (36)$$

Observando a Equação 30, é possível observar a constante cinética global k resultando em $2,16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Os cromatogramas das curvas obtidas no UFLC-RID com a degradação do glicerol no efluente real podem ser observados no Apêndice J.

5.9. Relação do COT teórico e COT real

Nas amostras do efluente modelo analisadas nos cromatógrafos, foram investigados experimentalmente os COT para realizar a comparação entre o COT experimental e o COT teórico a partir das concentrações encontradas em cada amostra da análise de metanol e do glicerol nos respectivos tempos da coleta. No tempo zero, o COT experimental foi de 320 mg.L^{-1} , com os valores encontrados nos respectivos cromatógrafos, a concentração de glicerol no tempo zero foi calculada como $12,71 \text{ mg.L}^{-1}$ e do metanol $233,85 \text{ mg.L}^{-1}$, dessa forma, foi calculada a concentração de COT teórico dessas duas concentrações como $246,56 \text{ mg.L}^{-1}$. A Tabela 20 mostra a relação do COT experimental analisado em alguns pontos, com o COT teórico calculado nestes mesmos pontos baseados nas concentrações de glicerol e metanol das amostras.

Tabela 20: Análise do quantitativo de carbono orgânico calculado em função da concentração do metanol e do glicerol em relação ao carbono orgânico experimental.

Tempo (min)	COT experimental (mg.L^{-1})	COT Metanol (mg.L^{-1})	COT Glicerol (mg.L^{-1})	COT teórico (mg.L^{-1})
0	320	233,85	12,71	246,56
30	286,2	112,23	8,06	120,29
100	240	91,92	5,03	96,95
240	148,5	74,91	0	74,91

É possível perceber que os valores de COT experimental tiveram uma grande diferença da soma com os valores de COT teóricos encontrados, no entanto deve ser levado em consideração que a margem de erro pode ocorrer em função da formação dos subprodutos orgânicos gerados, que ainda não foram degradados, conforme visto em MOTA *et al.* (2009); BRAINER *et al.* (2014); GROSS *et al.* (2015).

Para uma melhor visualização dos resultados comparativos entre o COT teórico e o COT experimental, é possível observar a Figura 43.

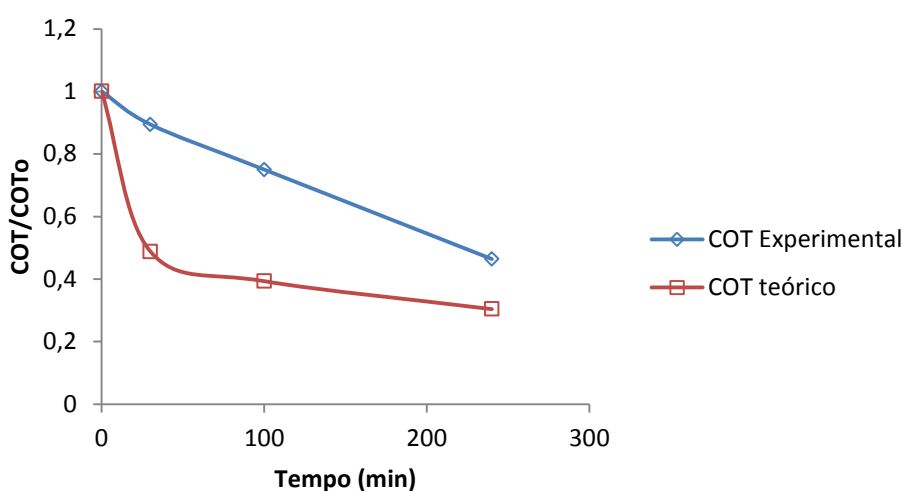


Figura 43: Comparação do COT experimental com o COT teórico calculado em função das concentrações de metanol e glicerol encontrados por cromatografia.

Com a finalização dos experimentos foi possível perceber que ocorre uma redução elevada da carga orgânica presente em função da degradação do glicerol e do metanol, no entanto essa redução não atinge o valor do COT experimental tendo em vista que vários subprodutos são formados no processo de oxidação, e estes também possuem contribuição na carga orgânica.

Foi percebido também que as velocidades das reações cinéticas de degradação do metanol e do glicerol são diferentes no início e do final do processo oxidativo, tendo em vista que o excesso destes compostos faz com que o comportamento de degradação seja diferente no início da oxidação.

É possível dizer que o trabalho mostrou que o tratamento com peroxônio para a degradação do efluente do biodiesel é eficiente, no entanto, é importante salientar a

necessidade de um pré-tratamento para remoção de compostos que possam agir em desfavor do processo oxidativo, lembrando que no presente processo foi utilizada também uma diluição para adequação do COT, o que diminui a velocidade da cinética de degradação em função dessa redução.

O processo de peroxônio deve ser pensado como um sistema de tratamento de efluentes terciário, dessa forma, para um sistema real de tratamento do efluente de biodiesel, com um bom tratamento primário, seria possível reduzir ainda mais o COT buscando atingir o máximo permitido pela Resolução CONAMA 357/05 (atualizada pela 430/11) que permite o lançamento com até 10 mg.L^{-1} de COT. Para isso, são necessários mais estudos no âmbito do tratamento inicial dado ao efluente, e buscar novas formas de potencializar esse processo tão recente que é o peroxônio.

6. CONCLUSÕES

O processo de oxidação avançada utilizando o peroxônio demonstrou ser uma técnica válida para o tratamento do efluente de produção do biodiesel, demonstrando grande capacidade de mineralização de compostos presentes neste efluente que contribuem com o aumento do carbono orgânico total, que possui limites máximos delimitados para ser lançado no meio ambiente.

Nos processos de mineralização no reator de mistura perfeita com amostras de efluente modelo, o peroxônio foi bem sucedido atingindo uma remoção de 62,5 % de COT, comparando com os resultados obtidos na ozonização, que foi de 10 %, e também na oxidação com H₂O₂, com 9 % de remoção de COT, o que mostra o melhor potencial do POA de ozônio em combinação com H₂O₂. Nesses estudos foi possível observar a maior eficiência de remoção de COT com o aumento do pH, demonstrando que o glicerol e o metanol são mais facilmente degradados em meio alcalino.

O tratamento no reator semi-batelada tubular também foi mais eficiente nas condições trabalhadas, não apenas com o tratamento do efluente modelo que obteve um máximo de 66,1 % de remoção de COT no processo, mas também com o tratamento do efluente real de uma usina de produção de biodiesel, que obteve a remoção de até 91 % de COT. Os estudos cinéticos de degradação do COT mostraram comportamentos muito parecidos em todas as corridas dos efluentes modelo e real.

A cinética de degradação do metanol e do glicerol também foi estudada e analisada com ajustes utilizando método integral com reação de pseudo primeira ordem. As cinéticas demonstraram que atingiram 100% do glicerol no efluente modelo e 96% do metanol do efluente modelo e mostraram comportamentos de degradação similares em função do tempo quando comparado o glicerol em efluente modelo com efluente real, respectivamente com $k_M = 1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $k_R = 2,16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, com uma velocidade um pouco maior para a degradação do glicerol no efluente real.

.Capítulo 7

7. PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS

Tendo em vista os resultados obtidos no trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser estudadas, tais como:

1 – Realizar o estudo da transferência de massa no reator semi-batelada tubular desenvolvido no laboratório, baseado na superfície de contato gás/líquido levando em consideração a reação química envolvida do peroxônio com o glicerol e o metanol;

2 – Estudar diferentes meios de aumento de difusibilidade das bolhas no sistema com o objetivo de reduzir ainda mais o diâmetro das bolhas geradas para aumentar a eficiência;

3 – Realizar estudos com o reator do tratamento em fluxo contínuo;

4 – Estudar as formações e degradações dos subprodutos do glicerol e do metanol no efluente modelo e real após o tratamento com o peroxônio, para verificar a influencia destes sobre a mineralização.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Biodiesel: estratégias para produção e uso no Brasil**. São Paulo: Unicorp, p. 26-27. 2005 - 2010.

APHA, AWWA; WPCF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21th Ed, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington DC - USA, 2005.

ATADASHI, L. M.; AROUA, M. K.; ADBUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining Technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vo 16, p. 3456 – 3470, 2012.

AWARD, M. I.; OHSAKA, T. Electroanalysis of Peroxone. *Electrochemistry Communications*, v. 6. p.1135–1140, 2004.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em síntese estereosseletivas. *Química nova*, v. 34 (2), p. 306-319, 2011.

BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; ACEDO, B.; RIVAS, F. J. Kinetic modelling of aqueous atrazine ozonation process in a continuous flow bubble contactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 80, p. 189 – 206, 2000.

BRAINER, J. E. N.; SALES, D. C. S.; MEDEIROS, E. B. M.; LIMA FILHO, ABREU, C. A. M. Wet oxidation of glycerol into fine organic acids: catalyst selection and kinetic evaluation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 31, nº04, pp. 913 – 923, 2014.

BRAGA, E. A. S.; AQUINO, M. D.; ROCHA, C. M. S.; DIAS, F. P. VALENTE, M. M. P.; MALVEIRA, J. Q. Determinação de metal em águas de lavagem provenientes da purificação do biodiesel de óleo de tilápia por cromatografia gasosa. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*. v. 5 (3), p. 20-29, 2012.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2012 – Ano base 2011: Resultados Preliminares**, Rio de Janeiro: EPE, 51 p, 2012.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I; OTURAN, M, A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 6570-6631, 2009.

CANTERINO, M.; MAROTTA, R., Di SOMMA, I.; ANDREOZZI, R. A Kinetic Investigation on the Ozonation of Glycerol and its Oxygenated Derivatives. *Ozone: Science & Engineering*, v. 31, p. 445–453, 2009.

CARR, S. A.; BAIRD, R. B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: Study of ozone/ozone-peroxide oxidation using FT-IR. *Water Research*, v. 34 (16), p. 4036 – 4048, 2000.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation process: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 39, p. 244 – 253, 2007.

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

CHEMSPIDER. **Banco de dados livre de estruturas químicas**. Disponível em: www.chemspider.com. Acesso em 10/03/2015.

COELHO, A, D.; SANS, C.; AGÜERA, A.; GÓMEZ, M. J.; ESPLUGAS, S.; DEZOTTI, M. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Science of the total environment*. v. 407, p. 3572–3578, 2009.

COSTA, F. R. Preparação e caracterização de filmes de **β -PbO₂ suportados em tecido de carbono do tipo SARJA para uso como anodos permeáveis a fluidos em reatores do tipo filtro-prensa**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, 2011.

DE WITTE, B.; DEWULF, J. DEMEESTERE, K.; LANGENHOVE, H. V. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161. p. 701–708, 2009.

FENG, Y.; YANG, Q.; WANG, X.; LIU, Y.; LEE, H.; REN, N. Treatment of biodiesel production wastes with simultaneous electricity generation using a single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource technology*, v. 102, p. 411 – 415, 2011.

FREITAS, A. M. **Utilização de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas por Toxinas Produzidas por Cianobactérias.** Tese (doutorado em química analítica) Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

GOLDANI, E.; DE BONI, L. A. B.; FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELLI, M. **Anais do II Simpósio Estadual de Agroenergia – II Reunião Técnica Anual de Agroenergia,** Porto Alegre, Brasil, 2008.

GROSS, M. S.; SÁNCHEZ, B. S.; QUERINI, C. A. Glycerol oxidation in liquid phase: highly stable Pt catalysts supported on ion Exchange resins. *Applied Catalysis A: General* 501. pp. 1 – 9, 2015.

HANK-JOO, K; BO-SEUNG, K; MIN-JU, K; YOUNG, M.P; DEOG-KEUN, K; JIN-SUK, L; KWAN-YOUNG, L. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst. *Catalysis Today*, v. 93-5, p. 315-320, 2004.

HERNÁNDEZ-ORTEGA, M.; PONZIAK, T.; BARRERA-DÍAZ, C.; RODRIGO, M.A.; ROA-MORALES, G.; BILYEU, B. Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater. *Desalination*, v. 250, p. 144–149, 2010.

HINCAPIÉ-MEJÍA, G. M.; OCAMPO, D.; RESTREPO, G. M.; MARÍN, J. M. Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información Tecnológica*, v. 22 (2), p. 33-42, 2011.

HUU, T, V. e VAN, T, T. Van. Ceramic Raschig Rings—Improving Removal of Organic Compounds from Landfill Leachate by Perozone (O₃/H₂O₂). *Ozone: Science & Engineering*, v. 37, p. 22-28, 2015.

IBÁÑEZ, M.; GRACIA-LOR, E.; BIJLSMA, L.; MORALES, E.; PASTOR, L.; HERNÁNDEZ, F. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260. p 389– 398, 2012.

JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 531–537, 2010.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in water treatment – Application and Engineering**. Lewis Publishers, Chelsea, Mich. American Water Works Association. Research Foundation, 1991.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, v. 45, p. 138-145, 2012.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Apply Energy*, v. 87: p. 1083-95, 2010.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. Editora Átomo: SP. Campinas, 2005.

MAHMOUD, A; R. S. FREIRE. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova*, v. 30 (1), p. 198-205, 2007.

MENEGAT, R. R. **Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Visando o Reuso**. Dissertação (mestrado) Instituto de Saneamento Ambiental, Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2006.

METCALF & EDDY, INC. **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse**. 4rd ed., McGraw-Hill, 2003.

MONDARDO, R. I. **Influência da Pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias**. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, vol. 32, nº 3, 639 – 648, 2009.

NEVES, T. A. **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da produção de biodiesel metílico em regime de funcionamento contínuo e batelada**. 121p. Dissertação

(Mestrado) Faculdade de Arquitetura, engenharia e tecnologia. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

NGAMLERDPOKIN, K.; KUMJADPAI, S.; CHATANON, P.; TUNGMANEE, U.; CHUENCHUANCOM, S.; JARUWAT, P.; LERTSATHITPHONGS, P.; HUNSOM, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, v. 92. P. 2454-2460, 2011.

NGUYEN, T. L.; LEE, D. J.; CHANG, J. S.; LIU, J. C. Effects of ozone and peroxone on algal separation via dispersed air flotation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 105. P. 246– 250, 2013.

PALOMINO-ROMERO, J. A.; JUNIOR, F. S. S. C.; FIGUEIREDO, R. T.; SILVA, D. P. CAVALCANTI, E. B. Treatment of Biodiesel Wastewater by Combined Electroflotation and Electrooxidation Processes Separation. *Science and Technology*, v. 48 (13), 2013.

PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. Tratamento dos efluentes gerados na produção do biodiesel. *Química Nova*, v. 35 (2), p. 367-378, 2012.

PATIÑO, K, V.; ARROYAVE, S. M. MARIN, J. M. Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información Tecnológica*, v. 23 (2), p. 41-52, 2012.

PHUKINGNGAM, D.; CHAVALPARIT, O.; SOMCHAI, D.; ONGWANDEE, M. Anaerobic baffled reactor treatment of biodiesel-processing wastewater with high strength of methanol and glycerol: reactor performance and biogas production. *Chemical Papers*, v. 65 (5), p. 644-651, 2011.

RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation process. *Desalination*, v. 280, p. 370 – 377, 2011.

ROUSTAN, M. **Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux.** Génie des procédés de l'environnement, Editions TEC & DOC, Lavoisier, 2003.

RUFINO, E. C. G.; FARIA, L. A. **Degradação de Corantes Têxteis Através de Ozônio Gerado Eletroquimicamente sob Eletrodos de B-PBO₂**. *Horizonte Científico*, v. 1, Artigo 9, 2007.

SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y. DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. *Fuel*, v. 89, p. 2260 – 2266, 2010.

SALLA, M. R. **Sistema de Ozonização em Esgoto Domiciliar: Estudo da hidrodinâmica e das respostas oscilantes de DQO**. 200p. Tese (doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SANTOS, A. P.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo. *Química Nova na Escola* 2009, v 31, p. 5, 2008.

SELMA, V. C.; COTRIM, L. H. B.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIZT, M.; FORESTI, E. ASBR Applied to the treatment of biodiesel production effluent: Effect of organic load and fill time n performance and methane production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 162, p. 2365 – 2380, 2010.

SHEFFER, H.; ESTERSON, G. L. Mass transfer and reaction kinetics in the ozone/tap water system. *Water research*, v. 16, p 393, 1982.

SILES, J. A.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6315-6321, 2010.

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

SOARES, L. V. **Ozonização de Esgoto sanitário: Estudo da hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microrganismos indicadores**. 285p. Tese (doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SOMENSI, C. A.; SIMIONATTO, E. L.; BERTOLI, S. L.; WISNIEWSKI JR, A.; RADETSKI C. M. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment:

Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175 , p. 235–240, 2010.

SOUZA, K. R. **Estudo da remoção de Ba, Ni, Cd, Cu, Cr, Sr, Zn por eletrocoagulação em água associada à produção de petróleo.** 128p. . Tese (doutorado) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SRIRANGSAM, A.; ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process. *Environment Asia*, vol. 2, p.15–9, 2009.

SUAREZ, P. A. Z. MENEGHETTI, S. M. P. 70° Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*. v. 30 (8), p. 2068-2071, 2007.

SUEHARA, K.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KHODA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. v. 100, p 437, 2005.

TIWARI, G.; BOSE, P. Determination of ozone mass transfer coefficient in a tall continuous flow counter-current bubble contactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 132, p 215 – 225, 2007.

TIZAOUT C.; BOUSELMI L.; MANSOURI L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 316–324, 2007.

URTIAGA, A; ANGLADA, A; ORTIZ, INMACULADA. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, p. 1747-1755, 2009.

VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. Organic Carbons and TOC in Waters: na overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal*, vol. 79, p. 185-191, 2005.

YOON, Y.; HWANG, Y.; KWON, M.; JUNG, Y. HWANG, T.; KANG, J. Application of O₃ and O₃/H₂O₂ as post-treatment processes for color removal in swine wastewater from a

membrane filtration system. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20. p. 2801–2805, 2014.

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

ZHANG, M.; LIANG, D.; NIE, R.; LU, X.; CHEN, P.; HOU, Z. Oxidation of Biodiesel Glycerol over Pt Supported on Different Sized Carbon Supports in Base-Free Solution. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 33 (8), 2012.

ZHANG, X.; PETERSON, C.; REECE, D.; HAWS, R. E MÖLLER, G. Biodegradability of Biodiesel in the Aquatic Environment. *American Society of Agricultural Engineers*, v. 41 (5), p.1423-1430, 1998.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. Ozone Mass Transfer in water and wastewater treatment: Experimental observations using a 2D laser particles dynamics analyzer. *Water Research*, v. 34 (3), p. 909 – 921, 2000.

APÊNDICE A

Calibração do Ozonizador

Foi realizada a calibração do ozonizador a 100% de produção de ozônio na vazão de 1 L.min⁻¹. O resultado da calibração pode ser observado na Figura 44.

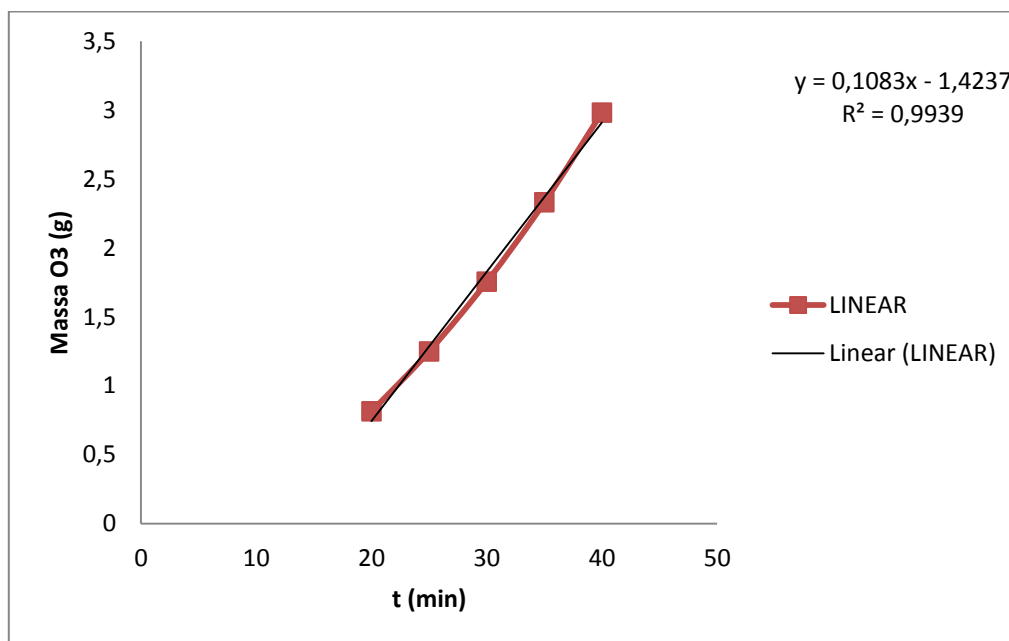


Figura 44: Curva analítica do ozonizador com vazão de ozônio a 1 L.m⁻¹.

A produção de ozônio informada pelo fabricante é de 7gO₃.h⁻¹. Pelo balanço de massa, na vazão de 1L.m⁻¹, os frascos lavadores não registraram nenhuma oxidação, o que indica, que toda a massa de ozônio foi consumida na coluna. Na Figura 43 não foi levado em consideração os primeiros minutos tendo em vista o efeito do processo transiente do equipamento, que poderia dar um caráter não linear à calibração. No entanto, do tempo de 20 minutos até os 40 minutos, o ajuste linear é adequado com coeficiente de correlação de 0,9939. A inclinação da curva em qualquer ponto representa a taxa instantânea de geração de ozônio. A taxa final então 0,1083 gO₃.min⁻¹, o que indica que em seria 6,49 gO₃.h⁻¹, resultado bastante coerente com o valor fornecido pelo fabricante.

APÊNDICE B

Resultados da investigação hidrodinâmica das bolhas formadas na coluna do reator

Tendo em vista que um dos fatores que mais podem potencializar o processo de oxidação avançada utilizando ozônio é a superfície de contato das bolhas geradas, foram realizadas análises das imagens de alta resolução obtidas em 3 diferentes pontos da coluna para observar a distribuição do tamanho das bolhas no decorrer na coluna. A figura 45 (a, b e c), mostram respectivamente algumas das imagens obtidas durante o borbulhamento do ozônio na vazão utilizada nos experimentos no trabalho, $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, em água destilada.

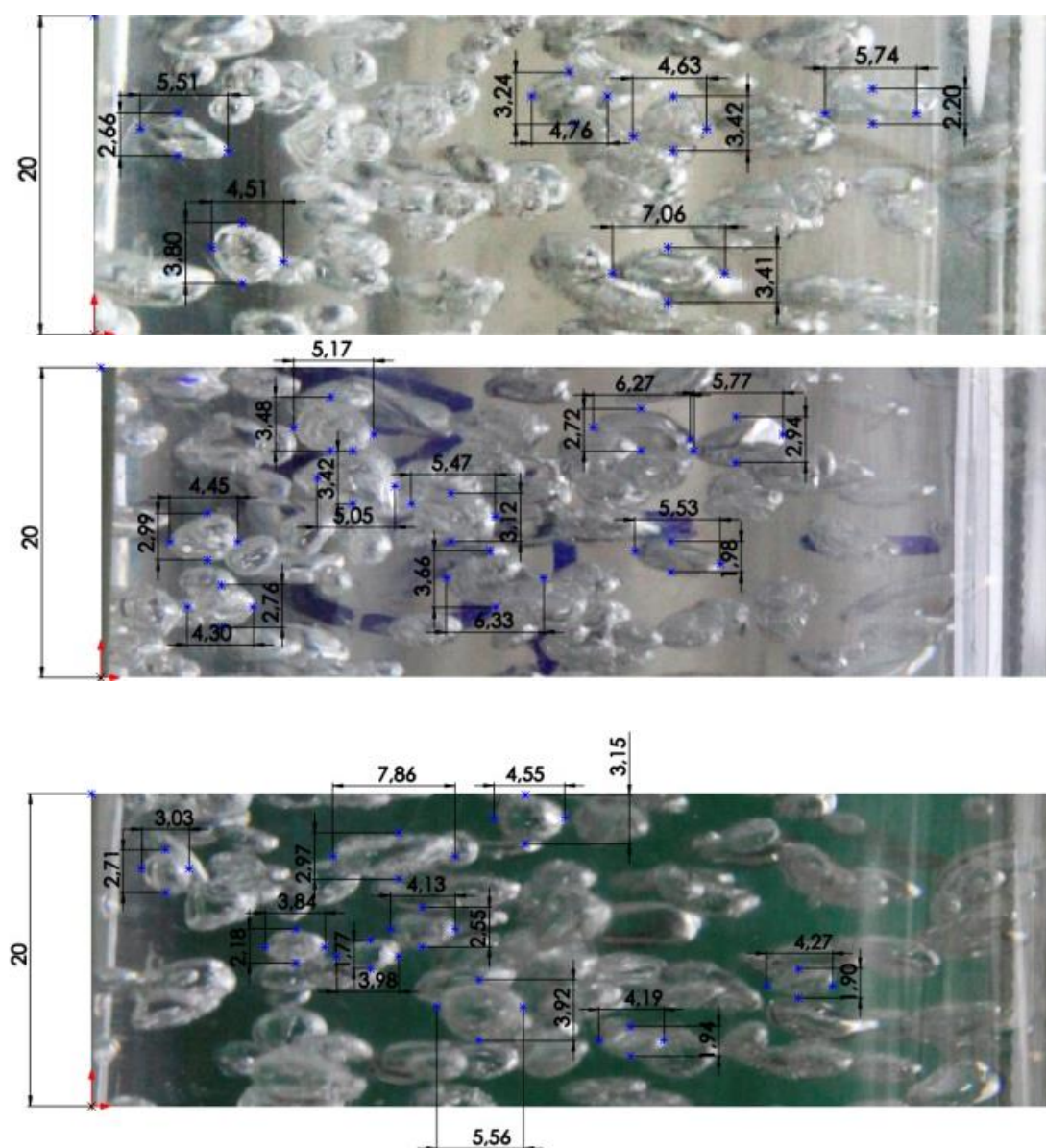


Figura 45: Imagens de alta resolução das bolhas formadas na coluna respectivamente do topo (a), do meio (b) e da base (c), em um recorte de 20 milímetros.

Foram realizadas várias imagens das bolhas na base, no meio e no topo para que algumas amostras de bolhas fossem medidas em seu comprimento e altura para cálculo da média do diâmetro, com objetivo de investigar a coalescência ocorrida no decorrer da coluna, bem como observar o comportamento de deformação sofrido pelas bolhas na vazão utilizada. As medições foram realizadas no software SolidWorks.

As imagens da Figura 50 mostram que houve um crescimento das bolhas do decorrer na coluna, o que era esperado em função da coalescência na base, no meio e no topo.

Tabela 21: Resultados dos volumes das bolhas formadas na coluna do reator

	Volume da partícula (mm³)	Raio médio (mm)
Base da Coluna	28,437	1,475
Meio da Coluna	45,431	2,019
Topo da Coluna	47,103	2,094

Conforme a Tabela 21, os volumes médios foram aumentando com a altura na coluna em função da pressão hidrostática que diminui com a altura. Os cálculo dos diâmetros médios, bem como dos raios, podem não ter sido muito precisos em função do grau de deformação percebido nas bolhas, que ocorreu em função da vazão de ozônio trabalhada 1 L.min⁻¹.

Outros difusores poderiam ser analisados para a implementação na coluna com intuito de diminuir os diâmetros médios das bolhas, de forma a melhorar a transferência de massa do processo, tendo em vista que ROUSTAN (2003) afirma que o diâmetro melhora a transferência de massa na coluna.

APENDICE C

Curva de calibração do metanol no CG-FID

. Na Figura 46 é possível observar a curva de calibração obtida com seis variações de concentração dos padrões do metanol utilizados: 0,0035 g.L⁻¹; 0,014 g.L⁻¹, 0,0562 g.L⁻¹; 0,225 g.L⁻¹; 0,281 g.L⁻¹; 0,3375 g.L⁻¹.

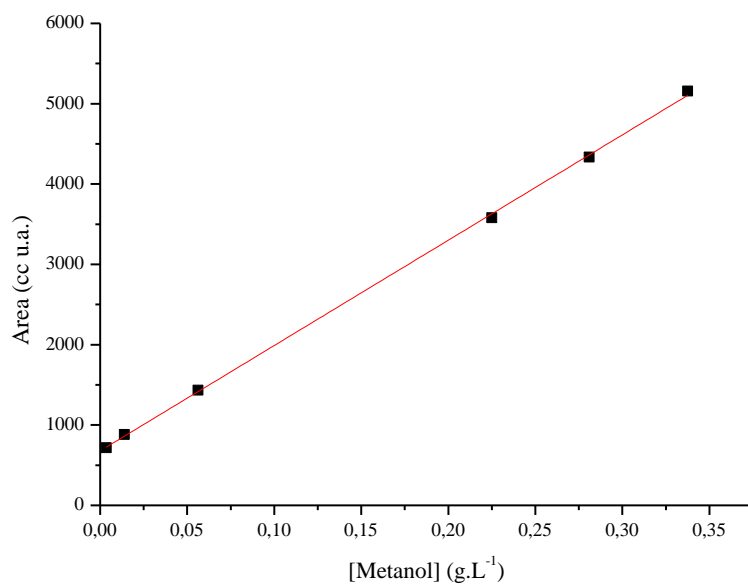


Figura 46: Curva de calibração para degradação do metanol no CG-FID.

APÊNDICE D

Tabela 22: Resultados da degradação por perozônio do metanol no efluente modelo nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min⁻¹, com concentração de 125 mM de H₂O₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L, com o tempo, analisado no CG-FID

Tempo (min)	Área (cc u.a.)	Concentração Metanol (g.L⁻¹)
0	8856	0,65
3	8503	0,62
4	7648	0,55
10	6070	0,43
30	4603	0,31
50	4203	0,28
100	3893	0,25
180	3412	0,22
240	3298	0,21

É perceptível observando a Tabela 22, verificar a diminuição da concentração com o passar do tempo nas amostras analisadas no CG-FID, o cálculo da concentração foi permitido em função da curva de calibração gerada.

APÊNDICE E

Na Figura 47 é possível observar uma imagem do fico formado na saída do metanol no CG-FID.

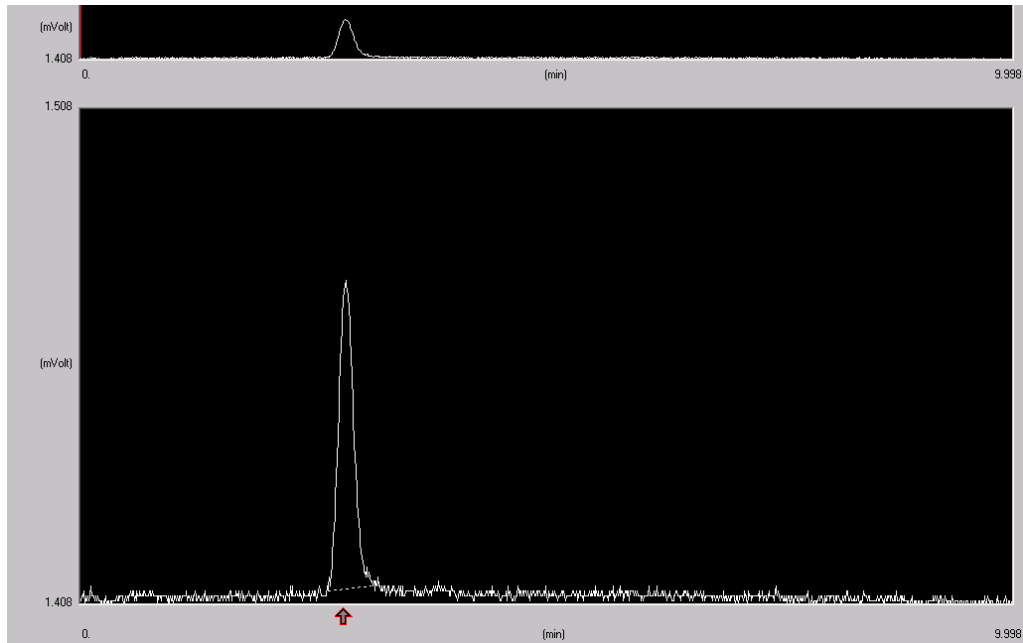


Figura 47: Imagem do pico de metanol sendo identificado no cromatograma do CG-FID saindo próximo aos 4 minutos de corrida.

APÊNDICE F

A calibração do glicerol do UFLC-RID foi realizada com 5 diferentes concentrações: 3 mg.L⁻¹; 5 mg.L⁻¹; 11 mg.L⁻¹; 23 mg.L⁻¹ e 51 mg.L⁻¹. A escolha da faixa de concentrações estudada se deu em função do limite trabalhado de glicerol no efluente sintético. A curva de calibração do glicerol pode ser observada na Figura 48.

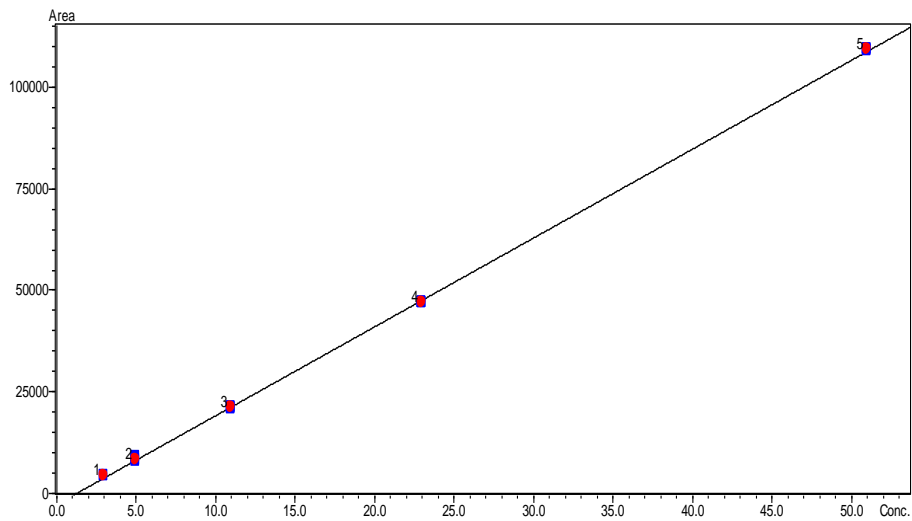


Figura 48: Curva de calibração do glicerol no UFLC-RID.

APÊNDICE G

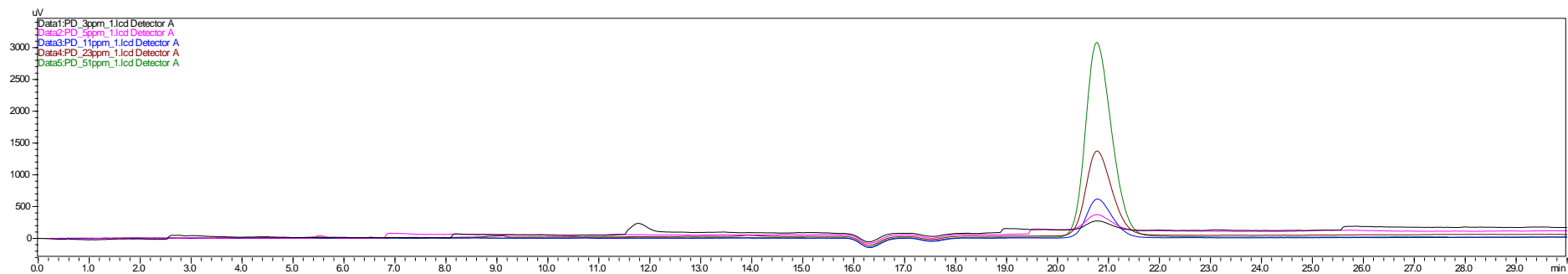


Figura 49: Cromatograma (UFLC-RID) de das curvas de calibração do glicerol com os 5 padrões sintéticos utilizados.

Com a observação da Figura 49, é possível observar que o glicerol era identificado com 21 minutos de processo.

APENDICE H

Tabela 23: Resultados da degradação por perozônio do glicerol no efluente modelo nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de 1 L.min⁻¹, com concentração de 125 mM de H₂O₂ em 240 min de processo com volume reacional de 2 L, com o tempo, analisados no UFLC-RID

Tempo (min)	Concentração (mg.L ⁻¹)
0	32,61
1	31,81
3	30,65
4	30,27
10	28,15
15	26,41
25	25,14
30	20,68
40	18,96
100	12,89
240	0

É visível na observação da Tabela 23 que a degradação do glicerol ocorreu completamente ao tempo final do processo de 4 horas tendo em vista que não foi gerado o pico do glicerol na última amostra.

APENDICE I

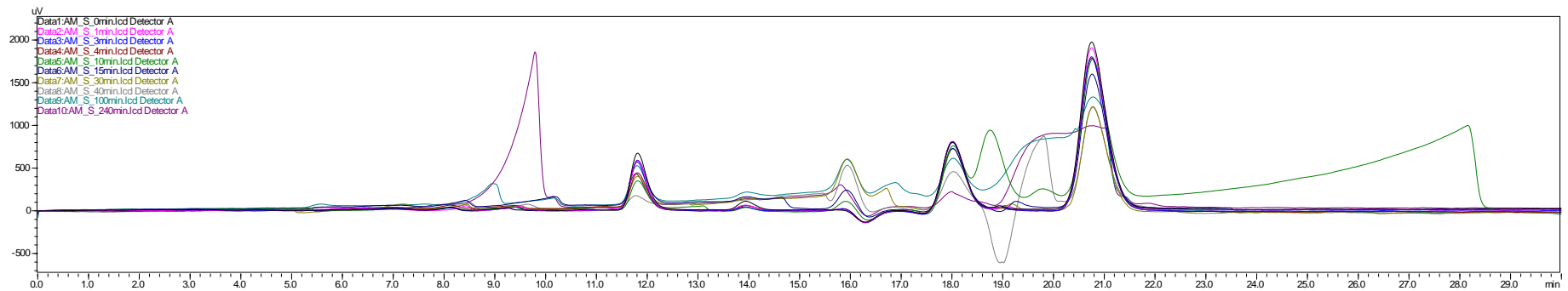


Figura 50: Cromatograma (UFLC-RID) de degradação do glicerol do efluente modelo, e picos de subprodutos formados.

A Figura 50 também apresenta o resultado da saída do glicerol aos 21 minutos, conforme observado no comportamento das padronizações.

APENDICE J

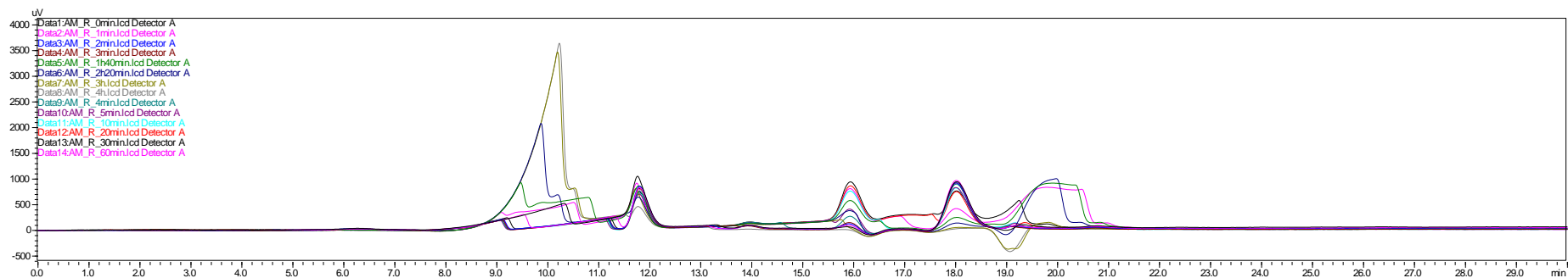


Figura 51: Cromatograma (UFLC-RID) de degradação do glicerol do efluente real, e picos de subprodutos formados.

Diferente do efluente sintético é possível observar na Figura 51 que o glicerol é identificado no tempo de 18 minutos quando utilizado o efluente real, o que pode ocorrer em função de diferenças características do efluente real frente ao modelo preparado em laboratório.

APÊNDICE K

Tabela 24: Resultados da degradação por perozônio do glicerol no efluente real nas condições de pH 13, com 100 % de produção de ozônio com vazão de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, com concentração de 125 mM de H_2O_2 em 240 min de processo com volume reacional de 2 L, com o tempo, analisados no UFLC-RID

Tempo (min)	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	15,77
1	15,25
2	14,59
3	14,63
4	13,95
5	13,74
10	12,33
20	8,42
30	7,09
60	5,54
100	3,64
140	2,62
180	1,24
240	1,24