

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

**DEGRADAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO MODELO DE  
METANOL/GLICEROL POR OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA, FOTO-  
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA, ELETROFENTON E FOTO-  
ELETROFENTON**

Autor: Otávio Monteiro leite

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Eliane Bezerra Cavalcanti PEP/Unit

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Katlin Ivon Barrios Eguiluz PEP/Unit

ARACAJU, SE- BRASIL

ABRIL DE 2016

DEGRADAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO MODELO DE METANOL/GLICEROL POR  
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA, FOTO-OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA,  
ELETROFENTON E FOTO-ELETROFENTON

Otávio Monteiro Leite

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

Banca de avaliação:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup> Eliane Bezerra Cavalcanti  
PEP/Unit (Orientadora)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup> Katlin Ivon Barrios Eguiluz  
PEP/Unit(Orientadora)

---

Prof<sup>º</sup>. Dr. Ranyere Lucena de Souza.  
PEP/Unit

---

Prof<sup>a</sup>. Silvia Maria Egues Dariva.  
PEP/Unit

---

Prof<sup>º</sup> Dr Joel Alonso Palomino Romero.  
NEAM/UFS

---

Prof<sup>º</sup> Dr Gabriel Francisco da Silva.  
NUPETRO/UFS

ARACAJU, SE- BRASIL

ABRIL DE 2016

---

Leite, Otávio Monteiro  
*L533d* Degradação de uma solução modelo de metanol/glicerol por oxidação eletroquímica, foto-oxidação eletroquímica, eletrofenton e foto-eletrofenton. / Otávio Monteiro Leite ; orientação [de] Profª. Drª. Eliane Bezerra Cavalcanti , Profª. Drª. Katlin Ivon Barrios Eguiluz. – Aracaju: UNIT, 2017.

110 p. il.: 30 cm

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)

1. Água de lavagem. 2. Reator eletroquímico. 3. POA. I. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). II. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

---

CDU: 661.721.087

“Os conhecimentos nos dão meios para viver.  
A sabedoria nos dá razões para viver.”

Rubens Alves

Dedico aos meus pais:  
Raimundo Leite (*in memorium*) e Marilene Monteiro

## Agradecimentos

Obrigado ao Senhor nosso Deus pelos recursos disponíveis para executamos este projeto.

A minha esposa Ana Maria Leite pelo apoio e paciência nas lonas noites de estudo, e pela compreensão, por tantas faltas nas seções do cinema.

Aos meus filhos e netos pelo tempo disponibilizado para me ajudar nas tarefas e em muitos casos, relaxar um pouco com as brincadeiras e passeios.

As minhas orientadoras: Eliane Bezerra Cavalcanti e Katlin Ivon Barrios Eguiluz pelas horas dedicadas a pesquisa correções e acompanhamento nos laboratórios.

Ao professor Renan Tavares e a Marluce Santana por me acolher em vosso laboratório.

Ao professor Giancarlo Richard Salazar Banda e pelos artigos garimpados.

Aos demais professores pela contribuição na minha formação pessoal de profissional.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) pela infraestrutura cedida.

A Vale Fertilizantes por flexibilizar meu horário viabilizando os trabalhos no laboratório.

Resumo da tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de processo da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de doutor em engenharia de processos.

DEGRADAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO MODELO DE METANOL/GLICEROL POR  
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA, FOTO-OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA,  
ELETROFENTON E FOTO-ELETROFENTON

OTÁVIO MONTEIRO LEITE

O biodiesel é uma fonte de energia renovável, alternativo ao óleo diesel, e sendo comumente obtido por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, podendo se tornar uma alternativa para a transformação de subprodutos agrícolas e pecuários em energia limpa. Nas usinas de biodiesel, o processo de purificação do biodiesel é efetuado com a lavagem do mesmo com água. Esta lavagem produz um efluente aquoso com características danosas ao meio ambiente devido à elevada concentração de carga orgânica e do teor de óleos e graxa. Os processos oxidativos avançados (POA) são estudados para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos tóxicos, entre estes processos, estudamos a eficiência em degradar o efluente oriundo do biodiesel: oxidação eletroquímica, foto-oxidação eletroquímica, eletroFenton e fotoeletroFenton. Foi construído um reator fotoeletroquímico com escoamento pistão e estudar sua eficiência da degradação de metanol na presença de glicerol. Para a caracterização do reator, foram aplicadas técnicas para calcular a distribuição do tempo de residência do reator, estudo do comportamento da transferência de massa, sendo possível conhecer seu comportamento e comparar com os reatores teóricos ideais, escolher e melhorar a eficiência dos mesmos. Assim como, determinar a correlação empírica do reator permite estudar modelos de *scale up* dos reatores de laboratório. Foi possível caracterizar o reator confeccionado como próximo das características de um reator pistonado ideal e que a melhor vazão volumétrica para operar é 400L/min. Foi observado também que após o efluente ser tratado por seis horas utilizando simultaneamente OE, UV, Fenton com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obteve-se uma redução de 79,5% do TOC.

Palavras chave: Água de lavagem, reator eletroquímico, POA.

Abstract of the Thesis presented to the Program of After-Graduation in Engineering of Processes of the Universidade Tiradentes as part of the necessary requirements for the attainment of the degree of Doctor in Engineering of Processes

DEGRADATION A SOLUTION MODEL METHANOL/GLYCEROL BY  
ELECTROCHEMICAL OXIDATION, PHOTO-OXIDATION ELECTROCHEMICAL,  
ELETROFENTON AND PHOTO-ELETROFENTON

OTÁVIO MONTEIRO LEITE

Biodiesel is a renewable source of energy, alternative to diesel oil, and is commonly obtained by the transesterification of vegetable oils or animal fat, may become an alternative to the processing of agricultural and livestock by-products in clean energy. In biodiesel plants, biodiesel purification process is done with washed out with water. This washing produces an aqueous effluent with harmful characteristics to the environment due to the high concentration of organic load and the content of oils and grease. Advanced Oxidation Processes (AOP) are studied for the treatment of effluents containing toxic organic pollutants from these processes, study and efficiency in degrading the effluent coming from the biodiesel: Electrochemical oxidation, electrochemical photo-oxidation, electroFenton photoelectroFenton. Aiming and contribute to production of biodiesel is a clean production technology, a photoelectrochemical reactor with piston flow was constructed and study its methanol degradation efficiency in the presence of glycerol, contained in an effluent model of biodiesel production. For the characterization of the reactor, techniques were applied to calculate the distribution of the reactor residence time, mass transfer behavior of the study, it is possible to know their behavior and compare with the theoretical ideal reactors, choose and improve their efficiency. As well as determine the empirical correlation of the reactor allows to study scale up models of laboratory reactors. It was possible to characterize the reactor made as close to the ideal characteristics of a slug reactor and the best volumetric flow rate to operate is 400L / min. It was also observed that after the effluent to be treated for six hours by simultaneously OE, UV, Fenton with addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> there was obtained a reduction of 79.5% TOC.

Keywords: washing water; electrochemical reactor, AOP



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>5</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
3.1 – O BIODIESEL.....	6
3.2 – PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	6
3.3 – CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	9
3.4 – MÉTODOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	12
3.5 – MÉTODOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DO EFLUENTE ORIUNDO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	16
<b>Capítulo I - Projeto do reator fotoeletroquímico.....</b>	<b>26</b>
<b>Capítulo II - Estudo do DTR no reator de reciclo total.....</b>	<b>38</b>
<b>Capítulo III - Estudo da transferência de massa.....</b>	<b>54</b>
<b>Capítulo IV - Estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio.....</b>	<b>51</b>
<b>Capítulo V - Degradação por oxidação eletroquímica no sistema de reciclo fechado.....</b>	<b>65</b>
<b>4 – REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>
<b>5 – ANEXOS.....</b>	<b>96</b>

## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 3.1</b> – Comparação do efluente do biodiesel produzido com óleo de soja com o produzido com óleo de fritura.....	9
<b>Tabela 3.2</b> – Valores encontrados na caracterização da água de lavagem do biodiesel .....	10
<b>Tabela 3.3</b> – Valores encontrados na caracterização da água de lavagem do biodiesel .....	11
<b>Tabela 3.4</b> – Comparação das condições otimizadas e as eficiências de remoção obtidas a partir dos experimentos e da MSR.....	17
<b>Tabela 3.5</b> – Eficiência de remoção dos métodos aplicados ao tratamento de efluente proveniente da lavagem do biodiesel.....	22
<b>Tabela 4.1</b> – Variáveis dimensionais.....	40
<b>Tabela 5.1</b> – Valores calculados comparado com os valores reais da massa do traçador introduzida no sistema, traçador utilizado KCl, volume 3mL.....	51
<b>Tabela 5.2</b> – Valores determinados dos momentos: $t_m$ , $t$ , $t^2$ e $t$ .....	53
<b>Tabela 5.3</b> – Valores determinados de: $E( )_{máx}$ , $Pe$ e $D/(\mu L)$ .....	56
<b>Tabela 5.4</b> – Valores de todas as variáveis medidas e calculadas dos experimentos de transporte de massa.....	61
<b>Tabela 5.5</b> - Correlações de transporte de massa para os reatores selecionados na Figura 5.4.....	64

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> – Processo de esterificação do biodiesel;.....	6
<b>Figura 3.2</b> – Transesterificação de óleos vegetais; .....	7
<b>Figura 3.3</b> – Fluxograma da produção de biodiesel;.....	8
<b>Figura 3.4</b> – Produtos principais formados a partir da eletro-oxidação de glicerol;.....	26
<b>Figura 4.1</b> – Esquema de recirculação do efluente no reator eletroquímico.....	29
<b>Figura 4.2</b> – Fotos dos eletrodos utilizados. (A) ânodo expandido DSA <sup>®</sup> e (B) cátodo expandido de aço inox 316.....	32
<b>Figura 4.3</b> – Esquema do corte axial do reator.....	33
<b>Figura 4.4</b> – Esquema do sistema de fluxo contínuo e reciclo fechado.....	34
<b>Figura 4.5</b> – Tipos de escoamento e regiões de desvio do fluído como as zonas mortas e curto circuito;.....	37
<b>Figura 4.6</b> – Esquema simplificado do método DTR;.....	38
<b>Figura 5.1</b> – Componentes internos do reator (a) – cátodo, (b)– ânodo, (c)– bulbo de quartzo.....	45
<b>Figura 5.2</b> – Componentes do sistema sem interligações hidráulicas (a) – reator, (b) – cilindro para difusão de ar comprimido, (c) – caixa de mistura perfeita.....	46
<b>Figura 5.3</b> - Perfil da secção transversal do canal do reator.....	46
<b>Figura 5.4</b> – Variação da concentração do traçador $[KCl] = 3 \text{ mol/L}$ em função do tempo, curva C, para diferentes vazões volumétricas: (a) $Q = 100 \text{ L/h}$ ; (b) $Q = 200 \text{ L/h}$ ; (c) $Q = 300 \text{ L/h}$ ; $Q = 400 \text{ L/h}$ .....	48
<b>Figura 5.5</b> – Variação da função de distribuição normalizada em função do tempo adimensional, para as diferentes vazões volumétricas: (a) $Q = 100 \text{ L/h}$ ; (b) $Q = 200 \text{ L/h}$ ; (c) $Q = 300 \text{ L/h}$ e (d) $Q = 400 \text{ L/h}$ .....	49
<b>Figura 5.6</b> – Variação da função de distribuição de tempo de residência em função do tempo, $E(t)$ , para diferentes vazões volumétricas: (a) $Q = 100 \text{ L/h}$ ; (b) $Q = 200 \text{ L/h}$ ; (c) $Q = 400 \text{ L/h}$ e (d) $Q = 400 \text{ L/h}$ .....	51
<b>Figura 5.7</b> – Variação de $(\text{tempo})^2 \times$ função de distribuição de tempo de residência em função do tempo, $t^2 \cdot E(t)$ , para diferentes vazões volumétricas: (a) $Q = 100 \text{ L/h}$ ; (b) $Q = 200 \text{ L/h}$ ; (c), $Q = 300 \text{ L/h}$ e (d), $Q = 400 \text{ L/h}$ .....	53

**Figura 5.8** – Variação da função de distribuição normalizada em função do tempo adimensional, tendo como parâmetro o  $n^\circ$  adimensional ( $D/\mu L$ ) para diferentes vazões volumétricas: (a)  $Q = 100 \text{ L/h}$ ; (b)  $Q = 200 \text{ L/h}$ ; (c)  $Q = 300 \text{ L/h}$  e (d),  $Q = 400 \text{ L/h}$ .....55

**Figura 5.9**– Imagens do reator operando com vazão de  $200 \text{ L/h}$ , modificadas para destacar a formação de caminhos preferenciais no reator. (a) Momento “a”; (b) Momento “b”; (c) Momento “a” com destaque gráfico; (d) Momento “b” com destaque gráfico.....57

**Figura 5.10** – Corrente (A) versus o potencial (V) aplicado em diferentes vazões volumétricas (L/h), temperatura  $25^\circ\text{C}$ , eletrólito  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (0,015 mol/0,05 mol) em sulfato de sódio (0,5mol/L).....60

**Figura 5.11** – Linearização da relação  $Sh$  versus  $Re$  utilizando os dados da Tabela 5.4.....63

**Figura 5.12** – Comparação do  $Sh$  calculado a partir dos dados experimentais de autores diferentes, onde: a - PLETCHER et al.,(1991); b - SANTOS et al., (2010); c - GRIFFITHS et al., (2005); d – Este trabalho; e – Este trabalho.....65

**Figura 5.13** – Eletrogeração do peróxido de hidrogênio em função do tempo de eletrólise para diferentes vazões de ar comprimido; eletrólito:sulfato de sódio 0,5 mol/L; densidade de corrente  $8,28 \text{ mA/cm}^2$ ; pH 3, temperatura  $25^\circ\text{C}$ .....67

## *LISTA DE SÍMBOLOS*

Símbolo	Comentário	Unidade
$E(t)$	Função de distribuição de tempo de residência	
D	Coefficiente de dispersão axial ou longitudinal	
VT	Volume do tanque de mistura	L
VR	Volume do reator	L
Qv	Vazão volumétrica	L/h
$C_{A0}$	Concentração inicial	mol/L
$C_{(sai.)}$	Concentração na saída	mol/L
$C_{(ent.)}$	Concentração na entrada	mol/L
cSt	Viscosidade Cinemática Método ASTM D-445	mm <sup>2</sup> /s
L	Comprimento	M
$K_m$	Coefficiente médio de transferência de massa	
$k'$	Interação entre as constantes cinéticas	
k	Constante cinética	mol L/min
t	Tempo medido	S
$t_m$	Tempo médio	S
	Tempo calculado	S
$T$	Tempo médio de residência	S
$X_A^{PFR}$	Taxa de conversão de uma simples passagem	
$X_{A,}^{PFR}$	Taxa de conversão de um tempo determinado	

I	Densidade de corrente	$\text{mA}/\text{cm}^2$
RA	Interação entre as constantes cinéticas	
RJ	Taxa de reação homogênea	Moles de j formado $\text{m}^2/\text{s}$
RJS	Taxa de reação heterogênea	Moles de j formado $\text{m}^2/\text{s}$
$R^2$	Coefficiente de correlação	
Re	Número adimensional Reynolds	
$\sigma$	Superfície específica	$\text{cm}^2$
$\sigma^2$	Variância ou medida de espalhamento	
S	Unidade de área	$\text{cm}^2$
Sc	Número adimensional Schmidt	
Sh	Número adimensional Sherwood	
t	Varição do tempo t	s
C(t)	Concentração do traçador	$\text{mg}/\text{mL}$
N	Quantidade do traçador, que sai do sistema entre t e (t+ $\Delta t$ )	mL
N0	Quantidade do traçador injetado	mL
$\mu$	Velocidade do fluido	m/s
z	$(\mu t + x)/L$  t/tm	
Pe	Número adimensional Peclet	

## 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil tem um grande potencial para produção sustentável de combustíveis baseados em sistemas renováveis, como o biodiesel e etanol, afirma o Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) em 2013, podendo tornar-se um dos grandes *players* deste crescente mercado. Contudo, contrariando a expectativa dos governantes e da população mundial, o investimento dos países em energias renováveis e sustentabilidade não foi o suficiente para reverter o panorama cada vez mais alarmante relacionado às questões ambientais. É o que revela o Relatório de Desenvolvimento Humano 2013, apresentado no dia 14 de março do mesmo ano, pela Organização das Nações Unidas (ONU, 2013).

Somado a essa realidade, é crescente a queda de produtividade das lavouras a cada ano em diversas regiões do mundo. A perda da produção do solo por causa do manejo inadequado de culturas, uso excessivo de fertilizantes e da destruição da cobertura vegetal é responsável hoje pela desertificação de extensas áreas do globo (ONU, 2013).

O Brasil cresceu consumindo seus recursos naturais e, para manter um crescimento sustentável e garantir a sobrevivência das próximas gerações, deverá desenvolver e praticar sistemas que corroborem com o manejo dos recursos naturais (DINIZ FILHO, 2011). O país deve, também, implementar tecnologias para garantir não unicamente a sustentabilidade, mas também, tornar-se uma nação com vantagens competitivas utilizando melhor os recursos naturais disponíveis (BERGMANN *et al.*, 2013).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) registrou que a venda de matéria-prima para a produção de biodiesel movimentou mais de R\$ 2 bilhões para a agricultura familiar brasileira na safra 2011/2012, valores referentes aos grãos de oleaginosas vendidos pelas famílias. O valor equivale às transações realizadas por meio do PNPB, executado pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA), que compreende aproximadamente 105 mil famílias de agricultores em todo o País (MDA, 2013).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais. Por utilizar essas matérias primas oriundas direta ou indiretamente da biomassa, a energia gerada pelo biodiesel é chamada de “energia renovável”, podendo substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores automotivos ou estacionários.

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME) desde o lançamento do PNPB até o final de 2014, o Brasil produziu 17,36 bilhões de litros de biodiesel, que reduziram as

importações de diesel em um montante de 11,3 bilhões de dólares, contribuindo positivamente para a Balança Comercial Brasileira (MME, 2014).

No entanto, durante o processo de fabricação do biodiesel, uma grande quantidade de efluente líquido pode ser gerada, e, dependendo do método de produção, pode variar de 20 a 120 L de efluente por 100 L de biodiesel produzido, (MARCHETTI *et al.*, 2007; SRIRANGSAN *et al.*, 2009; SUEHARA *et al.* 2005) ou de 4,5 kg a 26 kg cada 100 kg de biodiesel (VARANDA *et al.*, 2011).

Isso ocorre principalmente devido a uma das etapas do processo de fabricação que é a de lavagem ou purificação do biodiesel, a qual emprega vapor d'água, onde ocorre o maior consumo de água. A purificação do biodiesel é um processo importante, pois elimina impurezas como glicerol, metanol ou etanol, catalisador, entre outras. Tais impurezas quando não eliminadas podem causar danos nos motores alimentados com biodiesel (VARANDA *et al.*, 2011).

O efluente gerado desse processo de purificação do biodiesel contém glicerol que se encontra dissolvido em água e associado a outros produtos como NaOH e metanol,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , etanol,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Assim, esse efluente deve ser tratado antes da disposição final (VARANDA *et al.*, 2011).

Dessa forma, para atender à resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430/2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, faz-se necessário tratar os efluentes que foram utilizados na produção do biodiesel, antes de serem lançados no meio ambiente. Há ainda algumas leis estaduais que estabelecem os limites para a DQO enquanto que a CONAMA somente impõe limites para a DBO, como por exemplo, Lei Estadual nº 10.330, de 27/12/1994 do Rio Grande do Sul, 12.274, Lei Estadual nº 12.274 de 05 de abril de 1994 do estado do Ceará, decreto lei 8.468/76 da CETESB do estado de São Paulo.

Sendo que o consumo de água para purificação do biodiesel é diretamente proporcional ao volume produção, e que, segundo o relatório anual da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, o montante de B100 produzido no país em 2014 atingiu 3.419.838 m<sup>3</sup> contra 2.917.488 m<sup>3</sup> do ano anterior. Com isso, verificou-se aumento de 17,22 % no biodiesel disponibilizado no mercado interno (BEM, 2013) o que levou há uma maior geração de efluente. Retornar para a natureza um efluente compatível com a legislação é uma obrigação das indústrias que deve ser mais exercida.



Em 2020, estima-se que o Brasil estará produzindo 16 milhões de m<sup>3</sup>/ano de biodiesel para atingir a demanda do B20 (Balanço Energético Nacional, 2010). E, se mantidas as técnicas de produção atuais, considerando a necessidade de 1,2 L para cada litro de B100 produzido, será consumido um montante de 19,2 milhões de m<sup>3</sup>/ano de água, volume suficiente para abastecer uma cidade de 550 mil habitantes, como Aracaju–SE por 84 dias, pois a grande Aracaju consome 0,226 milhões m<sup>3</sup>/dia, valores aproximados descritos por RODRÍGUEZ-HIDALGO, *et al.*, (2012).

Deve-se, então, tratar o crescente volume de efluente aquoso oriundo da produção de biodiesel, para que sejam mantidas ou melhoradas as condições de qualidade e volume das fontes de água limpa das regiões hidrográficas onde as usinas de produção estão inseridas. Para tanto, se faz necessário o desenvolvimento de processos para o tratamento de tais efluentes de maneira mais econômica e mais eficiente.

Como opção para o tratamento destes efluentes, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais baseiam-se na geração de espécies altamente oxidantes, radicais hidroxila, para promover a degradação de poluente a ser tratado. Dentre os POAs existentes, se destacam a oxidação eletroquímica e o processo eletro-Fenton que serão estudados nesta pesquisa com e sem a presença do processo de fotólise.

Os reatores desempenham um importante papel nestes estudos e estão diretamente ligados ao rendimento destes processos, pois um reator com o dimensionamento correto, com áreas de curto circuito e zonas mortas minimizadas, pode facilitar os projetos de *scale-up*, (THILAKAVATHI *et al.*, 2012). Nesta tese foi desenvolvido um reator fotoeletroquímico com escoamento pistão em sistema contínuo de refluxo fechado, para a execução dos experimentos. Após a montagem do reator, foi realizado o estudo da distribuição do tempo de residência (DTR) para conhecer o comportamento das moléculas ou átomos de um traçador, durante a permanência no sistema, buscando aproximar o reator das características ideais teóricas. Foram efetuados os experimentos para o estudo do transporte de massa no interior do reator, com o intuito de encontrar as condições ótimas para execução da oxidação através dos POAs do efluente modelo oriundo da produção do biodiesel que possui entre os contaminantes o metanol e o glicerol.

## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1 – Objetivo geral**

Construir um reator fotoeletroquímico com escoamento pistão em sistema contínuo de refluxo fechado e estudar a eficiência da degradação por processos oxidativos avançados de metanol na presença de glicerol contido em um efluente modelo da produção do biodiesel no reator desenvolvido, visando contribuir para que a produção de biodiesel seja um mecanismo de produção limpa.

### **2.2 – Objetivos específicos:**

- ✓ Construir um reator fotoeletroquímico tubular com escoamento pistão;
- ✓ Determinar a distribuição do tempo de residência para caracterizar o reator fotoeletroquímico;
- ✓ Determinar uma correlação empírica de transferência de massa;
- ✓ Estudar a capacidade de eletroduzir  $H_2O_2$ , através do reator objeto desta tese;
- ✓ Estudar a mineralização do metanol/glicerol em uma solução modelo por processos de oxidação eletroquímica utilizando os métodos: oxidação eletroquímica; oxidação eletroquímica mais UV; oxidação eletroquímica mais  $H_2O_2$ ; oxidação eletroquímica mais Fenton; oxidação eletroquímica mais UV, mais  $H_2O_2$ , mais Fenton.

### **3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 – O Biodiesel**

A partir da invenção do motor diesel, movido a óleo de amendoim, pelo engenheiro Rudolph Christian Carl Diesel (1858-1913) no final do século XIX, a possibilidade de se usar óleos vegetais como combustíveis tornou-se realidade pela primeira vez. A patente Belga nº 422877 foi concedida em 31 de agosto de 1937. Chavanne foi o primeiro a registrar do combustível denominado biodiesel, no Brasil em 1980, Parente registrava a patente PI – 8007957, do primeiro processo industrial para a produção do biodiesel. Somente na primeira década do século passado que o óleo diesel passou a ser produzido a partir do petróleo (KNOTHE *et al.*, 2006; KNOTHE, 2012; LORA e VENTURINI, 2012).

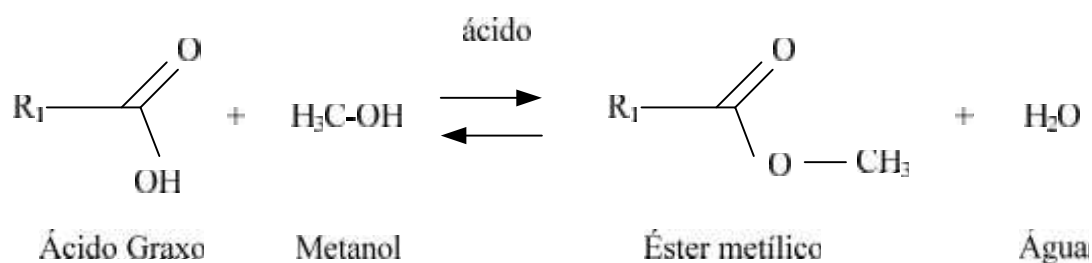
Os óleos vegetais podem causar danos aos motores quando utilizados diretamente como combustível em motores diesel devido à sua alta viscosidade (30 a 40 cSt a 38°C), que interfere no processo de injeção, além do ponto de chama alto (cerca de 200°C) que favorece a formação de depósitos de carbono no interior das câmaras de combustão. Os óleos vegetais *in natura* são incompatíveis para mistura com diesel de petróleo. Com o objetivo de viabilizar essa mistura, são necessárias alterações químicas ou físicas nos óleos vegetais. Os principais processos que podem alterar tais características são, pirólise, microemulsificação, esterificação, transesterificação, craqueamento catalítico e hidrocraqueamento catalítico. Após serem submetidos a um destes processos, os óleos vegetais são denominados biodiesel (FRÉTY *et al.*, 2011; HÁBIB *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2011).

#### **3.2 – Produção do biodiesel**

O biodiesel é produzido pela conversão química dos triglicéridios presentes em óleos vegetais ou de gorduras animais. Esse processo forma ésteres metílicos de ácidos graxos ou do inglês *fatty acid methyl esters* (FAME), que têm propriedades semelhantes ao diesel de petróleo e que são compatíveis com os motores diesel convencionais. Biodiesel tem vantagens sobre o diesel de petróleo, incluindo uma melhor lubrificação, menor toxicidade, maior ponto de fulgor, biodegradabilidade, teor de enxofre insignificante, e as emissões de escape em geral mais baixas (LEONETI *et al.*, 2012; SEMWAL *et al.*, 2011; ZANIN *et al.*, 2013).

### 3.2.1- Esterificação

O processo de esterificação consiste na reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool para formar um éster (biodiesel). Esta reação é catalisada por ácido, sendo uma reação reversível com eliminação de água, conforme Figura 3.1 (CHONGKHONG *et al.*, 2007). No processo de esterificação para a produção de biodiesel a principal vantagem é a não formação de sabão e subprodutos, como a glicerina. Por outro lado, a geração de efluentes ácidos, assim como a necessidade de reatores mais resistentes e a impossibilidade de reutilização do catalisador, são as principais desvantagens deste processo (LOURENÇO *et al.*, 2008).

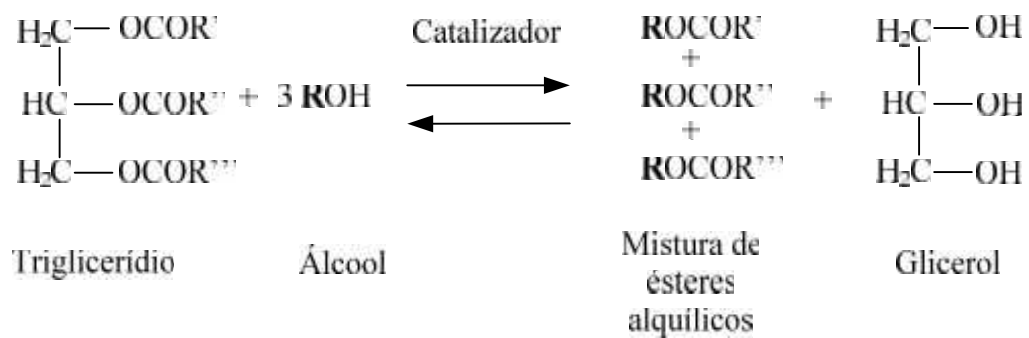


**Figura 3.1-** Processo de esterificação do biodiesel. Fonte: Adaptada de MBARAKA *et al.*, 2003.

### 3.2.2 – Transesterificação

A transesterificação é a reação química de óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador (GERPEN, 2006, AMARAL *et al.*, 2011).

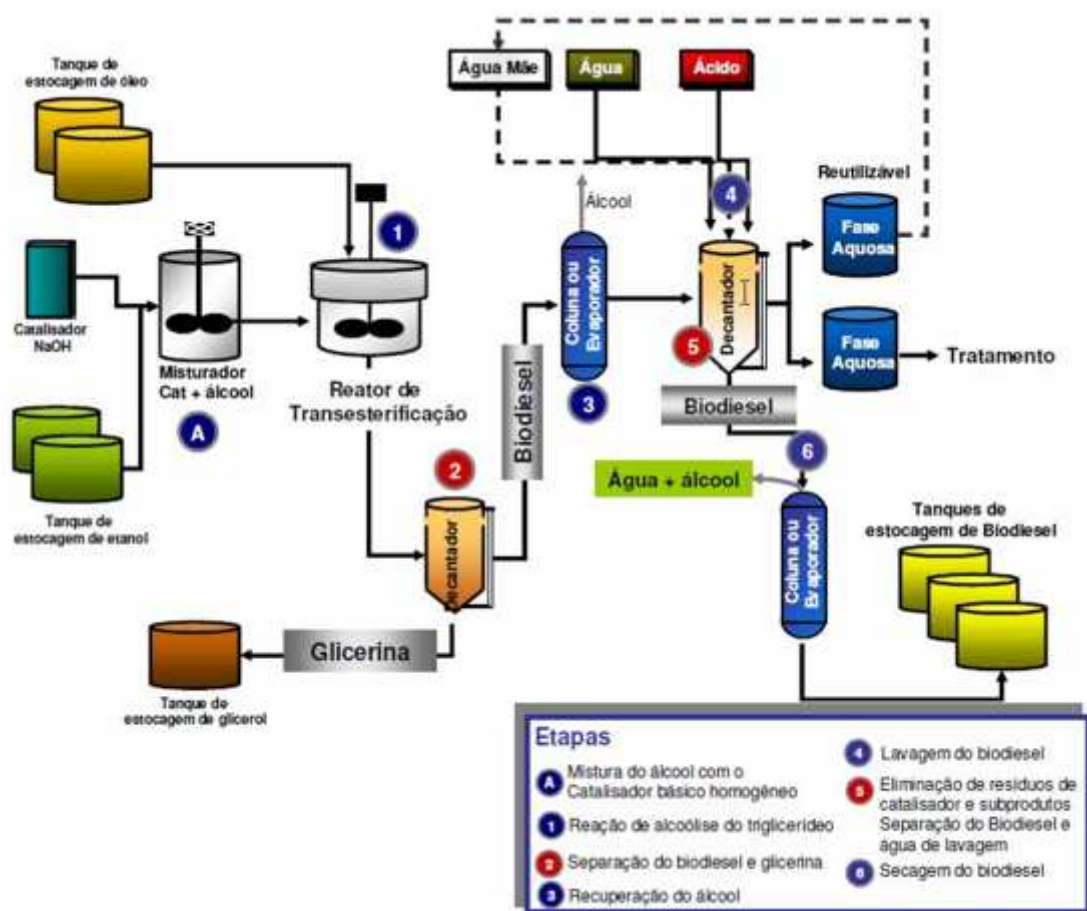
O biodiesel atualmente é geralmente produzido pela reação de transesterificação de diferentes tipos de óleos, que estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir ésteres (biodiesel) e tendo como subproduto o glicerol, como pode ser observado na Figura 3.2 (MBARAKA *et al.*, 2003). A presença de catalisadores na síntese de biodiesel possibilita a redução do tempo de reação, acelerando a cinética reacional.



**Figura 3.2** - Transesterificação de óleos vegetais. Fonte: Adaptada de MBARAKA *et al.*, 2003.

Na Figura 3.3, encontra-se um fluxograma típico, simplificado, da produção de biodiesel. Na primeira etapa, o catalisador é misturado ao álcool no tanque A, depois é transferido para o reator (1), onde o óleo é misturado neste reator a uma temperatura de 64° C e agitada por 25 minutos. Após esse período, todo líquido é transferido para o decantador (2), onde ocorre a decantação e a retirada da glicerina; no evaporador (3) o biofluido é aquecido até atingir 136°C, onde é recuperado parte do álcool que não reagiu. No reservatório (5) o biofluido é lavado com água a 70°C por 13 minutos, também no reservatório (5) ocorre a correção do pH, a eliminação dos resíduos do catalisador, resíduos de álcool, assim com os subprodutos da reação (PETROBRÁS, 2010).

Durante os primeiros minutos deste processo de lavagem, a água que sai é enviada para o sistema de tratamento de efluente por estar com uma maior carga de resíduos, e na segunda metade do tempo de lavagem, a água retirada é reutilizada. No evaporador (6), ocorre a secagem do biofluido que é aquecido a 101 °C. Após essa etapa, o biofluido já está puro o suficiente para ser chamado de biodiesel e assim é enviado para os tanques de estocagem (PETROBRÁS, 2010).



**Figura 3.3** - Fluxograma da produção de biodiesel. Fonte: MARCINIUK, 2007

### 3.3 – Caracterização do efluente proveniente da produção do biodiesel

De BONI *et al.*, (2007), caracterizaram o efluente, a água de lavagem da purificação do biodiesel e encontraram um efluente com as seguintes características: pH: 11; cor: 3000 mg/L; turbidez: 905 UNT (unidade nefelométrica de turbidez); DQO (demanda química de oxigênio): 16.564 mg/L. Quando comparado com a resolução CONAMA 357 e 430/2011 esse efluente estaria em desacordo com os parâmetros limites conforme Tabela 4.1, estabelecidos para disposição final em corpos aquáticos naturais.

MARCINIUK (2007) comparou o efluente do biodiesel produzido a partir do óleo de soja com o produzido com óleo de fritura, obtendo os resultados apresentados na Tabela 4.1, onde é possível observar que os valores dos parâmetros analisados são maiores que os estabelecidos pelas resoluções do CONAMA 357/2005 e 430/2011, neste efluente existem

valores com os níveis de óleos e graxas que estão 28 vezes acima do limite, assim como o DBO que está 24 vezes acima do limite imposto pela norma.

**Tabela 3.1:** Comparação do efluente do biodiesel produzido com óleo de soja com o produzido com óleo de fritura. Fonte: MARCINIUK, 2007.

Parâmetros	Água de lavagem do biodiesel de soja	Água de lavagem do biodiesel de fritura	Limites das resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011
pH	9,87	10,47	5 a 9
Turbidez (UNT)	595 a 2550		Não estabelece para lançamentos de efluentes valores de turbidez, mas afirma que nos corpos receptores a turbidez não pode ultrapassar 100 UNT
Óleos e graxa (MG/L)	1648	1380	20 mg/L para óleos minerais e 50 mg/L para óleos vegetais
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mg/L)	2500	2850	120 mg/L
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg/L)	7500	8450	Não estabelece valores de DQO para lançamentos de efluentes

CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009), em seu trabalho sobre a otimização do processo de eletrocoagulação do efluente do biodiesel oriundo de óleo de palma, encontraram a água de lavagem nas condições apresentadas na Tabela 3.2, onde é possível observar que a demanda química de oxigênio é bastante elevada. A Deliberação Normativa COPAM n° 10 de

dezembro de 1998, do estado de Minas Gerais, estabelece normas e padrões para a qualidade das águas e lançamento de efluentes nas coleções de águas, esta norma impõe o limite para a DQO de 90 mg/L, assim o nível de DQO encontra-se 344 vezes acima da resolução COPAM 10/1998. Para este mesmo caso, o nível de óleos e graxas encontram-se 120 vezes acima dos parâmetros da resolução CONAMA 430/2011.

**Tabela 3.2:** Valores encontrados na caracterização da água de lavagem do biodiesel. Fonte: CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009.

Parâmetro	Valores
pH	8,9
DQO (mg/L)	30.980
Óleos e graxa (mg/L)	6.020
Glicerol (mg/L)	1.360
Metanol (mg/L)	10.667
Sólidos de suspensão (mg/L)	340
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	350

Outros autores como PITAKPOOLSIL e HUNSOM (2014) caracterizaram o efluente do biodiesel com variações ainda maiores de DQO, indicando uma grande diferença entre os métodos de purificação do biodiesel, como indicado na Tabela 3.3.



**Tabela 3.3:** Valores encontrados na caracterização da água de lavagem do biodiesel. Fonte: PITAKPOOLSIL e HUNSOM, 2014.

Parâmetro	Valores
pH	9,2 - 10,2
DQO (mg/L)	29.595 – 54.362
Óleos e graxa (mg/L)	1.040 – 1.710
Sólidos de suspensão (mg/L)	670 - 690

### 3.4 - Métodos utilizados para tratamento de efluente

#### *Processos oxidativos avançados*

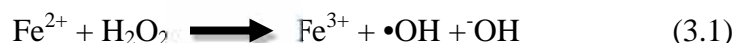
Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são estudados para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos tóxicos. Esses processos vêm se destacando como uma importante ferramenta para ser aplicada na degradação destes poluentes. Vários trabalhos foram publicados com aplicação do POA, no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos tóxicos (PALOMINO-ROMERO *et al.*, 2012; MAHAMUNI *et al.*, 2013; HUSSAIN *et al.*, 2013; BAGAL *et al.*, 2013; ONCU e BALCIOGLU, 2013)

Os POAs são baseados na geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que apresentam elevado potencial padrão de redução (2,80 V), com capacidade superior a outras substâncias oxidantes como o  $\text{Cl}_2$  (1,36 V),  $\text{O}_3$  (2,07 V) e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,77 V) (CAREGNATO *et al.*, 2013; CHAN *et al.*, 2013; PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Estes radicais são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, levando estes poluentes, no final do tratamento até completa mineralização, resultando em água, sais inorgânicos e em  $\text{CO}_2$  ou na conversão em produtos menos agressivos ao meio ambiente ou mais biodegradáveis para que o efluente possa ser polido por processos de tratamento biológico (GU *et al.*, 2013).

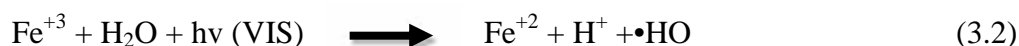
### *O Processo Fenton*

A geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), a partir da reação entre o peróxido de hidrogênio e sais de ferro II é denominado de Fenton, como mostra a reação 3.1. Esse processo teve origem nos ensaios de Henry John Horstman Fenton que demonstraram, ao final do século XIX, que as soluções de peróxido de hidrogênio e sais de ferro, eram capazes de oxidar os ácidos tartárico, málico e outros compostos orgânicos (FENTON, 1894), (BAGAL *et al.*, 2013), (GU *et al.*, 2013).



### *Processo Foto-Fenton*

As reações de foto-Fenton podem usar fótons com comprimento de onda próximo de 400 nm, o qual permite a utilizar a radiação solar que minimiza os custos de tratamento de efluentes, conforme mostra a reação 3.2. O processo foto-Fenton é amplamente estudado no tratamento dos mais variados efluentes como os contaminados com agrotóxicos atrazina (LAPERTOT, 2006; LAPERTOT, 2007), ao passo que KAJITVICHYANUKUL, *et al.*, (2008) obtiveram remoção de 94% do formaldeído e 78% do metanol em 80 min de reação. XU *et al.*, (2007) obtiveram redução de 94% do COT, com pH 3,5 em 180 min de reação em efluente da indústria de papel e celulose, assim como LAPEROT (2007) efetuou o tratamento do efluente do tratamento de toras de madeira, sendo possível a remoção de 88% da DBO.



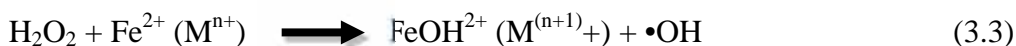
SILVA *et al.* (2013) propõem, em seu trabalho de pesquisa, uma estratégia para o tratamento de lixívia dos de aterros sanitários após lagoa de pré-tratamento, através de um processo de foto-oxidação de Fenton solar para eliminar a fase orgânica dos compostos mais recalcitrantes, conduzindo a uma melhoria da biodegradabilidade do lixiviado e promovendo a sua subsequente oxidação num reator biológico de lodo ativado.

O processo de tratamento de lixiviados integrado foi conduzido em uma planta pré-industrial, incorporando um sistema fotocatalítico com 39,52 m<sup>2</sup> composto de parabólica coletoras (CPCs) e um reator biológico de lodo ativado, com capacidade de 3,5 m<sup>3</sup>, operado sob condições gasosas e anaeróbias.

A eficiência do tratamento combinado foi avaliada a través do monitoramento da DQO que foi reduzida em 55%, com pH inicialmente ajustado para 3,0. Ao final, após o tratamento biológico, a DQO foi reduzida em 31%. Partindo de uma DQO inicial de 500 mg O<sub>2</sub>/L os autores conseguiram uma redução total de 86% da DQO, confirmando a viabilidade do método.

#### *Eletro-Fenton*

O processo eletro-Fenton, foi desenvolvido simultaneamente na França (OTURAN e PINSON, 1992) e na Espanha (BRILLAS *et al.*, 1996). O método é baseado na produção eletroquímica do reagente de Fenton, ou seja, uma mistura de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos (ou outros catalisadores) capaz de produzir radicais hidroxila como descrito na reação 3.3.



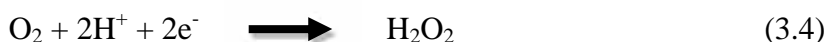
Onde:

$\text{M}^{n+}$  – Espécie química reduzida do par redox  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ ;

$\text{M}^{(n+1)+}$  – Espécie química oxidada do par redox  $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ .

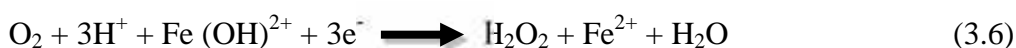
Como descrito por OTURAN e BRILLAS, (2007) o radical  $\bullet\text{OH}$  por ser produzido em todo o meio aquoso e não apenas na face do ânodo, o que proporciona ao processo eletro-Fenton um poder oxidativo mais elevado do que a oxidação eletroquímica.

A produção de peróxido de hidrogênio ocorre continuamente em meio ácido a partir da redução eletroquímica do oxigênio dissolvido em cátodos de mercúrio (OTURAN *et al.*, 1992; OTURAN e PINSON, 1995), feltro de carbono (OTURAN *et al.*, 1999; OTURAN, 2000; OTURAN *et al.*, 2000; OTURAN *et al.*, 2001) e de oxigênio difuso composto por politetrafluoretileno-carbono (BRILLAS *et al.*, 1996; BRILLAS *et al.*, 2003; BRILLAS *et al.*, 2004; BOYE *et al.*, 2002) como descrito na reação 3.4.



Para aumentar o poder oxidativo do peróxido eletroquimicamente produzido é necessário adicionar uma quantidade pequena (121mg/L, BRILLAS 2013) de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ,

pois possibilita a produção do •OH a partir do reativo de Fenton representado pela reação 3.5. Comparando com o processo Fenton a regeneração do íon ferroso é sensivelmente aumentada no eletro-Fenton, pois, além da regeneração química, o íon ferroso passa a ser regenerado eletroquimicamente. Com o pH ajustado para 3,0, a regeneração eletroquímica do íon ferroso é representada pela reação 3.6, em meio ácido indica a eletrocatalise do reativo de Fenton como indicado na reação 3.5 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2012)



Os estudos desenvolvidos por GARCIA-SEGURA *et al.*,(2012) e NAVA *et al.*, (2007), buscando a mineralização de flumequina, um agente antimicrobiano, utilizando técnicas eletroquímicas como os POAs combinados: eletro-Fentonefotoeletro-Fenton com luz UV. As experiências foram realizadas numa célula contendo um ânodo diamante dopado com boro (BDD) e um cátodo de difusão de ar para gerar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a corrente constante.

Tais experimentos conseguiram a mineralização parcial de flumequina numa solução próxima da saturação, com 2,0 mM de Fe<sup>2+</sup> com o pH inicial igual a 3,0 foi atingido pelo eletro-Fenton. O processo fotoeletro-Fenton mostrou-se eficiente, conseguindo uma mineralização quase total com 96% de remoção total de carbono orgânico. Foi possível observar também que o aumento de corrente acelera ambos os tratamentos, mas com a diminuição da eficiência da corrente de mineralização. Os autores concluíram que a degradação também aumenta com a aplicação da fotólise pela luz UV, explicando o maior poder de oxidação por fotoeletro-Fenton.

EL-GHENYMY *et al.* ,(2012) efetuou experimentos para comparar a degradação de soluções de 2390 mg/L de sulfanilamida (medicamento) com pH 3, eletro-Fentonefotoeletro-Fenton, utilizando um reator de tanque agitado equipado com um ânodo de 3 cm<sup>2</sup> de diamante dopado com boro (DDB) e um cátodo de carbono-politetrafluorotileno (PTFE) também com 3 cm<sup>2</sup> de área.

Em ambos os tratamentos, os compostos orgânicos foram oxidados por radicais hidroxil formados na superfície do DDB e em grandes quantidades a partir da reação de Fenton que ocorre entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gerado no cátodo e o Fe<sup>2+</sup> adicionado inicialmente.

O decaimento da sulfanilamida foi classificado como uma reação de pseudo-primeira ordem, e o monitoramento da concentração foi efetuado através de cromatografia líquida. O processo de degradação com o eletro-Fenton efetuou a mineralização completa da sulfanilamida com concentração inicial de 2390 mg/L, porém com um tempo maior de reação. No entanto, o processo de fotoeletro-Fenton foi muito mais eficiente atingindo a mineralização total (> 99% de remoção de carbono orgânico dissolvido) em todas as soluções testadas.

Os resultados mostraram que a aplicação deste tratamento é preferível a baixas densidades de corrente e as concentrações elevadas de substrato para obter as melhores eficiências da corrente aplicada para a mineralização.

Portanto, efetuar experimentos utilizando as reações Fenton para a degradação do efluente do biodiesel podem gerar resultados positivos para a diminuição dos poluentes contidos no mesmo.

### **3.5 - Métodos utilizados para tratamento do efluente oriundo da produção do biodiesel**

Diferentes tipos de tratamento são estudados para a remediação do efluente do biodiesel, a seguir descrevemos algumas destas possibilidades, que podem ser técnicas de POA ou processos combinados de tratamento.

#### *Tratamentos eletroquímicos*

A oxidação eletroquímica é um processo eletroquímico caracterizado pela ocorrência de reações de oxiredução em uma solução condutora (ou solução eletrolítica) quando se aplica uma diferença de potencial externa maior que o potencial de circuito aberto, entre dois (ou mais) eletrodos mergulhados nessa solução ou se aplica uma corrente elétrica à célula. A solução eletrolítica é o termo utilizado para designar qualquer solução aquosa condutora de eletricidade (BARD e FAULKNER, 2001; BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2009).

O entendimento da oxidação eletroquímica só é possível se conhecermos o comportamento de todas as substâncias envolvidas no processo, pois cada substância se comporta de determinada maneira quando em solução e, em especial, quando os elétrons são transportados pelos íons que compõem essa solução. Largamente utilizada em processos industriais a eletrólise é utilizada na produção de algumas substâncias como: soda cáustica,

cloro, assim como na produção de cobre, alumínio, níquel, além de galvanoplastia de ouro e prata (BARD e FAULKNER, 2001).

Em 21 janeiro de 1896, o pesquisador Eugene Hermite registrou na Inglaterra a patente que utilizava eletrólise para o tratamento do esgoto. O sistema previsto por Hermite possuía eletrodos tubulares onde o cátodo de zinco fazia par com o ânodo de cobre revestido de platina, o esgoto era bombeado para os tubos juntamente com a água do mar, que serviu como fonte de NaCl.

As plantas de tratamento de Hermite foram utilizadas durante a década de 1890 na Inglaterra e França mais logo depois foram desativadas devido ao alto custo operacional (ANGELIS *et al.*, 1998).

Segundo SCIALDONE *et al.*, (2008), BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE (2015), podem ser utilizados como materiais eletródicos em células de eletrólise, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub>, Pt, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>. SCIALDONE *et al.*, (2008) demonstraram que a oxidação eletroquímica pode ser utilizada para a combustão de resíduos de 1,2-dicloreto. Por outro lado, tem sido demonstrado que o desempenho do processo utilizado para degradar, as substâncias poluentes estudadas, dependem da eficiência da corrente elétrica aplicada, assim como da natureza do material anódico (SILVA *et al.*, 2000).

BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE (2009) propuseram um modelo que assume que a reação inicial para diversos os tipos de ânodos, como por exemplo: Pt, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e BDD (genericamente indicado como M) corresponde à oxidação da água, moléculas que conduzem à formação do radical hidroxila fisioadsorvido, como indicado nas reações 3.7.



Para a oxidação de compostos orgânicos, os eletrodos de titânio, revestidos com óxidos de metais nobres, têm sido largamente utilizados. Conhecidos como Ânodos Dimensionalmente Estáveis – ADE (DSA<sup>®</sup>-*Dimensionally Stable Anodes*), estes foram inventados, em 1964, por Henry Beer e patenteados, posteriormente, em 1965, as patentes do DSA<sup>®</sup> foram adquiridas pelos irmãos Vittorio e Oronzio De Nora que iniciaram a produção industrial destes eletrodos (TRASATTI, 2000).

A preparação destes eletrodos é feita a partir da decomposição térmica de íons de soluções precursoras dos sais metálicos nobres desejáveis no revestimento final. Em 1968, células eletrolíticas industriais em escala piloto foram desenvolvidas voltadas para a indústria de produção de cloro e soda, utilizando esses eletrodos (TRASATTI, 2000).

Até a entrada comercial dos DSA<sup>®</sup>, o principal eletrodo utilizado na indústria de álcalis era de grafite maciço, estes eletrodos sofriam desgaste rápido quando usados como ânodo, estes eletrodos exigem uma grande distância entre o ânodo e cátodo, aumentando assim, a resistência a passagem da corrente na célula. Essa distância maior era necessária para que fosse facilitada a saída dos gases e evitando o bloqueio na superfície de reação (TRASATTI, 2000).

A produção comercial dos eletrodos do tipo DSA<sup>®</sup> viabilizou novas formas de eletrodos, como no formato de telas e grades, esses formatos tornam possível a redução nas distâncias entre o ânodo e o cátodo, havendo, assim, uma diminuição na queda ôhmica do sistema o que implica em um menor consumo de energia elétrica. Além da diminuição do consumo de energia, a estabilidade dos óxidos que revestem o titânio aumentou a vida útil desses eletrodos. Na produção de cloro, um desses eletrodos pode ter vida superior a dez anos. Os fatos descritos acima tornaram os eletrodos do tipo DSA<sup>®</sup> um grande aliado na produção das indústrias eletroquímicas. Para os estudos acadêmicos, os eletrodos DSA<sup>®</sup> representam uma opção viável para o desenvolvimento de aplicação em processos de tratamento eletroquímico de efluentes, (TRASATTI, 2000).

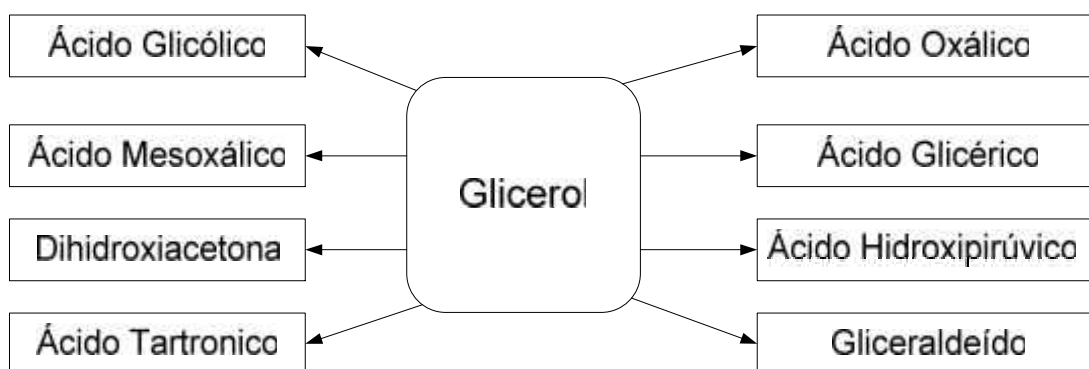
Como descrito por VIEIRA *et al.*, (2013) e por BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE (2015), o mais comum dos DSA comercialmente disponíveis é o Ti/Ru<sub>0,36</sub>Ti<sub>0,64</sub>O<sub>2</sub>. Quando reatores confeccionados com este tipo de DAS e quando sais são adicionados para melhorar a condutividade dos efluentes a serem tratados, ocorrem reações secundárias. Usualmente o NaCl é adicionado a efluentes para melhorar a condutividade. O efeito adicional de acrescentar NaCl é a formação de poderoso agente oxidante: o gás de Cloro (Cl<sub>2</sub>) e o hipoclorito (OCl<sup>-</sup>). O gás de Cloro é formado no ânodo como mostra a reação abaixo:



A reação subsequente do Cl<sub>2</sub> com OH<sup>-</sup> formado no cátodo (OCl<sup>-</sup>) como segue na reação abaixo:



Conforme descrito por BIANCHI *et al.*, (2005), a reação de oxidação de glicerol pode ocorrer por vias paralelas de reação, o que pode gerar diversos produtos intermediários, conforme pode ser observado no esquema de reações da Figura 3.21. Também descrito por ZHENG *et al.*, (2010) tais intermediários podem ser utilizados como matéria prima para as indústrias químicas sendo considerados como commodity em vários casos.



**Figura 3.21:** Produtos principais formados a partir da eletro-oxidação de glicerol.

Fonte: ZHENG *et al.*, 2010.

SRIRANGSAN *et al.*(2009) pesquisaram a utilização do processo de eletrocoagulação para tratar o efluente de uma usina de produção de biodiesel que empregava como matéria-prima o óleo de palma e óleo de fritura. Os pesquisadores utilizam eletrodos consumíveis de 50 cm<sup>2</sup>, com cinco combinações de materiais, como segue: Fe–Fe, Fe–C, Al–Al, Al–C e C–C. Foram testadas cinco densidades de correntes entre 3,5 a 11 mA/cm<sup>2</sup>. Os autores monitoraram as concentrações iniciais e finais relacionadas aos teores de óleos e graxas (TOG), sólidos suspensos (SS), concentração de glicerol e metanol, DQO, e valor de pH final do efluente, para encontrar a condição ótima da combinação de eletrodos e variação da densidade de corrente.

Segundo SRIRANGSAN *et al.*,(2009), o trabalho desenvolvido por eles conclui que as condições ótimas para o tratamento do efluente foram alcançadas com a combinação de um ânodo de alumínio e um cátodo de grafite (Al–C), aplicando uma densidade de corrente de 8,32 mA/cm<sup>2</sup>, um tempo de retenção de 25 minutos em pH inicial do efluente de 6, e



obtiveram os seguintes resultados de remoção: DQO, SS e TOG de 55,7%; 97,5% e 97,8%, respectivamente.

CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009), também estudaram o tratamento por eletrocoagulação, neste estudo, montaram um ânodo de alumínio e um cátodo de grafite (Al-C) no mesmo reator empregado por SRIRANGSAN *et al.* (2009), com a aplicação da metodologia de superfície de resposta (MSR) desenvolveram um modelo quadrático completo para a predição da eficiência de remoção de contaminantes do efluente. Os autores usaram como variáveis, o pH inicial do efluente, o potencial aplicado e o tempo de reação. A comparação destes resultados é observada na Tabela 3.4.

A Tabela 3.4 indica coerência entre os valores das variáveis otimizadas experimentalmente com seus resultados de remoção alcançados e os valores das variáveis otimizadas pela MSR com seus respectivos valores de remoção. Entretanto, este tratamento não se mostra eficiente na remoção de glicerol e metanol, como evidenciado pela baixa eficiência de remoção de DQO.

**Tabela 3.4:** Comparação das condições otimizadas e as eficiências de remoção obtidas a partir dos experimentos e da MSR.

	Valores experimentais	Valores otimizados pela MSR
Condições ótimas		
Ph	6	6,06
Potencial (V)	20	18,2
Tempo de reação (min)	25	23,54
Remoção da DQO (%)	55,43	55,01
Remoção de óleos e graxas (%)	96,75	97,45
Remoção de sólidos suspensos (%)	97,76	97,77

Fonte: Adaptada de CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009.

Ao estudarem o tratamento por oxidação eletroquímica do efluente de biodiesel proveniente de uma planta que empregava óleo de fritura como matéria prima,

PATTARALUK *et al.* (2010), utilizando um reator de vidro com uma capacidade de 2 L que possuía dois eletrodos tipo grade com uma superfície de área de 816,5 cm<sup>2</sup>, variaram a densidade de corrente na oxidação eletroquímica do efluente chegando a conclusão de que a densidade de 5,51 mA/cm<sup>2</sup> em um pH inicial de 2,5 foi a melhor condição pois, conseguiu-se remover, após 7 horas de eletrólise, valores correspondentes a 67% e 84% da DBO e DQO, respectivamente, enquanto a remoção completa do TOG é alcançada após 5 horas.

PATTARALUK *et al.*, (2010) atribuíram a diminuição nas concentrações destes parâmetros à oxidação eletroquímica dos poluentes orgânicos presentes no efluente que ocorre devido à interação com espécies de cloro ativo (Cl<sub>2</sub>/OCl<sup>-</sup>), geradas eletroquimicamente no reator.

#### *Tratamentos biológicos*

SUEHARA *et al.*, (2005) aplicaram o processo de tratamento biológico em águas de lavagem da purificação de biodiesel oriundo do óleo de soja. Tal efluente possuía altas concentrações de óleo e sólidos dissolvidos, pH alto e baixas concentrações de nitrogênio e os nutrientes requeridos para o crescimento microbiano. Com o intuito de evitar a eutrofização do efluente, foram adicionadas pequenas quantidades de fontes de nitrogênio (sulfato de amônio, cloreto de amônio ou uréia), extrato de levedura, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Os pesquisadores empregaram a *Rhodotorula mucilaginosa* como a levedura em uma concentração inicial da levedura de 1 g/L, encarregada de degradar o óleo e, após diversos testes determinaram as condições ótimas para a cultura e o crescimento da levedura, sendo estas em pH = 6,8.

SELMA *et al.* (2010) estudaram o tratamento de um efluente da produção de biodiesel utilizando um reator anaeróbio em batelada sequencial (em inglês: *Anaerobic Sequential Batch Reactor* – ASBR) com capacidade de 5,0 L com temperatura controlada em 30°C, o interior do reator matéria orgânica granulada.

Os autores preencheram o reator na forma de batelada com uma concentração de entrada de 1000 mg DQO/L e tempos de preenchimento de 2 e 4 horas, perceberam que ocorreu a remoção de matéria orgânica alcançada foi de 85% em ambos os casos.

PITAKPOOLSIL e HUNSOM (2013) efetuaram estudos para verificar a capacidade de remoção da DQO com o uso de flocos de quitosana. Os autores encontraram ótimas condições como seguem: tempo de adsorção de 3 h, o pH inicial de 4,0, de quitosana a 3,5 g/L e agitado a 300 rpm, a capacidade de adsorção de DBO, DQO e os níveis de óleo e graxa foram 236,

4503 e 140 mg/g, respectivamente. Isso corresponde a uma redução nos níveis iniciais de DBO, DQO e óleos e graxa de cerca de 76, 90 e 67%, respectivamente.

PITAKPOOLSIL e HUNSOM (2013) afirmam que a maior parte da DQO removida foi empregada na produção de metano e no metabolismo microbiano, observaram também a biodegradabilidade do efluente real.

#### *Tratamentos físico-químicos*

GOLDANI *et al.* (2008) realizaram uma pesquisa envolvendo cinco métodos para tratar o efluente proveniente da lavagem do biodiesel. Esse foi produzido a partir de óleo de soja usado, ao qual foi adicionado hidróxido de sódio, como catalisador, e metanol. Os cinco métodos de tratamento avaliados pelos pesquisadores foram:

Método 1 - Tratamento com uma solução de ácido acético 0,01%;

Método 2 - Tratamento com uma solução de ácido acético 0,01% seguido de uma filtração em filtro de britas e areia;

Método 3 - Tratamento com uma solução de ácido acético 0,01% seguido de uma filtração em filtro de britas e areia, e com uma membrana filtrante entre camadas;

Método 4 - Tratamento em *Jar Test* com adição de sulfato ferroso como floculante;

Método 5 - Tratamento em *Jar Test*, com adição de sulfato de alumínio como floculante.

A Tabela 3.5 mostra as eficiências de remoção de cor, turbidez, DQO, hidrocarbonetos, TOG e no aumento da quantidade de oxigênio dissolvido alcançadas pelos diversos métodos aplicados ao tratamento do efluente de lavagem de biodiesel. É possível observar, as eficiências de remoção mais significativas para a maioria dos parâmetros analisados, foram alcançadas pelos tratamentos químicos com agentes floculantes ( $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), devido ao fato de que estes agentes conseguem remover eficientemente as partículas em suspensão no efluente, nota-se também que componentes presentes neste tipo de efluente em concentrações significativas, como metanol e glicerol, não conseguiram ser removidas em sua totalidade, o que pode ser provado pela modesta remoção de DQO.

**Tabela 3.5:** Eficiência de remoção dos métodos aplicados ao tratamento de efluente proveniente da lavagem do biodiesel. Fonte: GOLDANI *et al.*, 2008.

Parâmetros analisados	Eficiência de Remoção (%)				
	Método 1	Método 2	Método 3	Método 4	Método 5
Cor (mg/L)	27	31	83	100	100
Turbidez (NTU)	5	17	0	100	100
DQO (mg/L)	26	38	41	63	69
Hidrocarbonetos (mg/L)	16	22	29	100	100
Óleos e graxas (mg/L)	10	20	20	100	100
Oxigênio dissolvido (mg/L)	9	18	27	9	0

É possível notar que as eficiências da remoção dos poluentes dos efluentes da produção de biodiesel atingem raramente de 100% usando os diversos tratamentos descritos nas páginas anteriores, pesquisadores como SILES *et al.*, (2010) e NGAMLERDPOKIN *et al.*, (2011) estudaram a viabilidade do uso de tratamentos combinados para atingir eficiências de degradação superiores. Esses estudos serão descritos a seguir.

#### *Tratamentos combinados*

SILES *et al.*, (2010) empregaram a eletrocoagulação como pré-tratamento e a codigestão anaeróbia para o tratamento de efluente derivado da produção do biodiesel e com a adição de glicerol, para estudar a combinação de duas técnicas de tratamento do efluentes de uma indústria que empregava óleo de fritura como matéria prima para a fabricação de biodiesel. Tal efluente oriundo da lavagem do biodiesel era rico em biodiesel, glicerol, ácidos graxos livres e metanol e possuía um DQO total de 253.000 mg/L e uma DQO solúvel de 213.000 mg/L. O efluente foi inicialmente acidificado e depois centrifugado visando recuperar a fase oleosa (óleo e biodiesel), o pH desta fase aquosa foi neutralizado e, submetido a eletrocoagulação em um reator com 5 L de capacidade e agitação mecânica, possuía oito eletrodos de alumínio com área superficial de 80,5 cm<sup>2</sup> e através dos quais foi aplicada uma corrente de 1,5 A (12 V) por 30 minutos.

Após o processo de eletrocoagulação que durou 20 minutos a DQO total diminuiu em 6,25% enquanto a DQO solúvel diminuiu em 13,60%. DQO total após pré-tratamento por acidificação-centrifugação e eletrocoagulação foi de 45%.

O terceiro processo de tratamento aplicado por SILES *et al.* (2010) foi a codigestão, realizada em três reatores Pyrex de 1 L de capacidade, os quais possuíam quatro conexões para realizar a alimentação, injetar o gás inerte (nitrogênio) para manter as condições anaeróbias e para saída do efluente. Os reatores foram inoculados com biomassa obtida de um reator anaeróbio empregado para tratar efluente de cervejaria. A duração de cada experimento foi igual ao intervalo de tempo requerido para a máxima produção de gás e remoção de DQO, a qual variou entre 18–45 horas, finalizando, os pesquisadores concluíram que ocorreu a biodegradação de quase 100% da carga orgânica.

Técnicas eletroquímicas e químicas foram aplicadas por NGAMLERDPOKIN *et al.*, (2011), que em seus estudos efetuaram o tratamento do efluente do biodiesel. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME ou biodiesel) e ácidos graxos livres (FFA) foram quimicamente removidos do efluente por meio de três tipos de ácidos minerais, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e HCl, a diferentes valores de pH dentro da gama de 1,0 a 8,0. Todos os níveis dos poluentes foram reduzidos durante os processos de tratamento, cerca de 38,94 %, 76,32 % e 99,36 % de DQO, DBO e óleo e graxa foram respectivamente removidos.

Após a remoção da FAME e FFA a fase aquosa foi então tratada por processo de eletroquímico de coagulação. Os resultados demonstraram que ambos os processos de tratamento investigados foram eficazes para o tratamento do efluente de uma planta de produção de biodiesel. A coagulação química proporcionou um custo operacional mais baixo (1,11 USD/m<sup>3</sup>), em comparação com o processo de eletrocoagulação (1,78 USD/m<sup>3</sup>).

### *Membranas*

Os estudos publicados por SHIRAZI *et al.* (2013) demonstraram técnicas de microscopia atômica para a caracterização da membrana microporosa do tipo *electrospun*. Descobriram que a modificação térmica melhorou a morfologia e topografia da superfície da membrana, exibindo uma diminuição do tamanho do poro e do tamanho do nódulo, baixando os parâmetros de rugosidade. Tais alterações tornaram mais uniforme a geometria do poro circular, e resultaram em uma maior hidrofobicidade, melhorando a separação em relação à

membrana original, quando as membranas eram utilizadas para o tratamento de água de lavagem do biodiesel.

SHIRAZI *et al.*, (2013) observaram também que a membrana era eficaz no tratamento do efluente que resultou nas taxas de redução de 58, 26, 92, 95 e 50%, respectivamente, para DQO, DBO, TS, TDS e TSS.

Após expor o estado da arte para o tratamento do efluente do biodiesel descrevendo as diversas técnicas estudadas, serão agora descritos os POA's utilizados nesta tese.

## **Processo de Oxidação eletroquímica**

### *Materiais e métodos:*

Para a realização deste experimento foram utilizados:

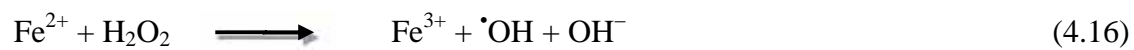
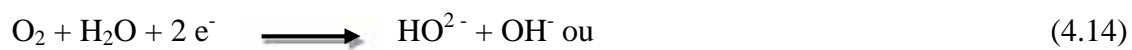
#### Solução eletrolítica:

Foram preparados 7L de uma solução eletrolítica tomando como base a maior concentração de metanol encontrada na literatura que, segundo CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009), é igual a 0,225 mol/L. Foram mantidas constantes as concentrações tanto do eletrólito suporte NaCl (0,1 mol/L), quanto a do glicerol igual a 0,02 mol/L segundo o mesmo autor. Manualmente, será controlado e mantido o pH 3 em toda a corrida, com a adição H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol/L) ou NaOH (0,5 mol/L) dependendo da necessidade de correção.

### **Processo eletro-Fenton.**

Para os ensaios experimentais de degradação eletro-Fenton, foram utilizados os mesmos escritos no item 5.2 com a adição de: sulfato ferroso heptahidratado Fe<sup>2+</sup> (FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O)Fe<sup>3+</sup> (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), ambos a uma concentração de 7,5 mg/L cada e correção do pH para 3. O peróxido de hidrogênio será gerado na superfície do cátodo pela reação de redução do oxigênio inserido na base do reator, conforme ilustra a Figura 5.4. A redução do oxigênio, em meio aquoso, pode ser representada pelas equações 4.14 e 4.15 (ZHAO *et al.*, 2012). O peróxido produzido irá reagir com Fe<sup>2+</sup> (equação 4.14) e, através desta reação, gerar espécies altamente oxidantes, como o radical hidroxila (·OH) (NOGUEIRA *et al.*, 2007; BRILLAS *et al.*, 2007). A densidade de corrente foi variada em 12, 18 e 24mA/cm<sup>2</sup> visando conhecer qual a melhor condição para degradação com menor consumo de energia elétrica, não houve

variação da vazão volumétrica, a qual ficou constante em 400 L/h, mantendo fixo pH em 3 e temperatura em 35°C.



# Capítulo I

## Projeto do reator fotoeletroquímico

### Introdução

Construir um reator fotoeletroquímico tubular com escoamento pistão é um dos objetivos específicos desta tese. Baseado em um reator existente no Laboratório de Tratamentos de Resíduos e Efluentes no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (LTRE-ITP) da Universidade Tiradentes foi projetado um novo reator aproveitando-se somente os eletrodos tubulares e o bulbo de quartzo. O projeto prevê que o novo reator deverá aumentar o percurso das moléculas ao longo do reator, deverá também ficar o próximo possível de um reator pistonado ideal.

### Reator

Para a engenharia química existem três tipos básicos de reator, o reator batelada simples, o reator tanque agitado contínuo (CSTR – *Continuously Stirred Tank Reactor*) e o reator tubular de escoamento uniforme (PFR – *Plug Flow Reactor*) (PLETCHER e WALSH, 1990). A seguir estão descritas as características de cada tipo de reator industrial segundo FOGLER (2009) e LEVENSPIEL (2000):

**Reator batelada:** é um equipamento relativamente simples e adaptável à escala de laboratório, é utilizado para operação em pequena escala, para teste de novos processos que ainda não foram completamente desenvolvidos, para a fabricação de produtos de alto valor agregado e para processos que são difíceis de converter em operações contínuas. Normalmente o reator é alimentado através de aberturas no topo e descarregado pela parte inferior. O reator batelada pode de permitir que altas conversões possam ser obtidas, podendo os reagentes permanecerem em seu interior por longos períodos de tempo.

**Reator tanque agitado contínuo (CSTR):** é utilizado quando se necessita de agitação intensa. O CSTR pode tanto ser utilizado isoladamente ou como parte de uma bateria de CSTR's. Quando utilizado encamisamento, ou paredes duplas, é relativamente fácil manter um bom controle de temperatura em um CSTR, com a circulação de líquidos refrigerantes.



Podem possuir tubulações no topo para diferentes entradas de reagentes e instrumentos para controle do processo.

**Reator tubular (PFR):** O reator tubular é normalmente encontrado na forma de um tubo longo, pode também ser confeccionado por feixe de tubos. Não possui partes móveis, e normalmente, produz a conversão mais alta por volume de reator dentre os reatores com escoamento contínuo.

### ***Reatores Eletroquímicos***

Os reatores eletroquímicos podem ser projetados e construídos segundo as configurações descritas a cima (batelada, CSTR, PFR). Equipados com os mais diversos tipos de eletrodos segundo seu formato físico, assim com as diversas configurações de catalisadores imobilizados em sua superfície (KORBAHTI e TANYOLAC (2003; 2009)).

Segundo JÜTTNER *et al.* 2000, o projeto e construção de um reator eletroquímico busca encontrar uma forma construtiva que seja comprovadamente eficiente na oxidação de poluentes encontrados em efluentes, sendo então:

- **Versátil:** oxidação indireta, com a produção de agentes oxidantes ou diretamente, que tenha funcionalidade biocida, aplicabilidade em uma ampla variedade de poluentes, e que possa tratar variados volumes desde mililitros a milhões de litros.
- **Alta eficiência energética:** o projeto pode prever que o conjunto eletrodos e células sejam configurados para garantir que a grande parte da energia fornecida ao sistema seja utilizada nas reações de interesse evitando a distribuição não homogênea da corrente, queda de potencial e reações paralelas.
- **Facilidade de automação:** as variáveis envolvidas no reator podem ser facilmente medidas, registradas e controladas automaticamente. Entre as variáveis citamos: corrente, potencial, vazão, pressão e temperatura do reator.

O projeto do reator pode permitir a aplicação de técnicas simultâneas de oxidação que contribuirão para o aumento da eficiência da oxidação de poluentes. Seguindo esta premissa, o reator patenteado por PELIGRINI e BERTAZOLLI (2000) permite o emprego do processo fotoeletroquímico. A técnica caracteriza-se pelo uso simultâneo dos processos eletroquímico e fotocatalítico através da imposição de uma corrente elétrica e irradiação luminosa.

Para RIVERA *et al.* 2015, concepção de um reator eletroquímico depende fortemente da aplicação pretendida, os fatores mais importantes no reator desempenho incluem:

- ✓ Uma distribuição de densidade de corrente uniforme;
- ✓ Distribuição uniforme do potencial aplicado;
- ✓ Alta capacidade no transporte de massa;
- ✓ Capacidade de suportar sólidos em suspensão, líquidos, ou produtos gasosos;
- ✓ Facilidade extração do produto e dos subprodutos;
- ✓ Simplicidade de concepção, instalação e manutenção;
- ✓ Disponibilidade de materiais de eletrodos e de membrana;
- ✓ Capital disponível e custos de operação e
- ✓ A integração com outras necessidades do processo.

### ***Reatores tipo filtro-prensa***

O reator eletroquímico do tipo filtro-prensa é exaustivamente estudado para diversas aplicações acadêmicas e industriais, diversos autores estudaram sua aplicação como segue: RIVERA *et al.* 2010 efetuou a caracterização do reator determinando a DTR, já em 2015 RIVERA *et al.*, publicaram um *review* sobre o reator tipo filtro-prensa descrevendo suas características físicas, tipos de eletrodos utilizados, promotores de turbulência e suas aplicações.

Para o tratamento, por eletrocoagulação, das águas subterrâneas contendo arsênico, FLORES *et al.* 2014 utilizaram um reator tipo filtro-prensa modelo FM01-LC, contendo três de células com ânodo de alumínio. A água subterrânea recolhida possuía 0,05 mg/L arsênico, 40 mg/L carbonatos e pH 7,5. Antes dos experimentos eletroquímicos, a água subterrânea foi tratada através da adição de 1 mg/L hipoclorito, que é tipicamente usado para a desinfecção. Os autores conseguiram a remoção de 92% do arsênico com uma densidade de corrente de 6 mA/cm<sup>2</sup>.

### ***Reatores tubulares***

KÖRBAHTI e TANYOLAC (2003; 2009), estudaram o tratamento de efluentes em um reator tubular chegando a remover 99,3% da DQO de um efluente têxtil em 2009. Neste

mesmo estudo observaram que o desempenho do reator tubular em um tempo de permanência de 3h, densidade de corrente 123 mA/cm<sup>2</sup> com o custo de 193,1 kWh/kg DQO com um coeficiente de transferência de massa de  $9,47 \cdot 10^{-6}$  m/s.

Em 2003 os autores observaram que mais de 95% do fenol inicial foi convertido em um polímero não perigoso, num processo que durou 3h utilizando e uma densidade de corrente de 54,7 mA/cm<sup>2</sup>, cátodo em aço inox em quanto que o ânodo era composto de 0,045 C, 0,40 Si, 1,18 Mn, 0,026 P, 0,001 S, 17,45 Cr, 10,14 Ni, 0,46 Ti. O reator estudado confirmou ser um dispositivo eficiente e seguro no tratamento de efluente e seguro para o meio ambiente.

Em seu trabalho MARTÍNEZ-DELGADILLO *et al.*, (2013), efetuaram a análise computacional denominada de *Computational Fluid Dynamics* (CFD) para avaliar a dispersão e visualizar o comportamento da velocidade e vorticidade ao longo de um reator eletroquímico tubular. O reator continha um ânodo que girava em baixa velocidade. Cinco configurações diferentes do reator foram utilizadas para avaliar o desempenho do reator com ânodo rotativo em comparação com os reatores com eletrodos estáticos.

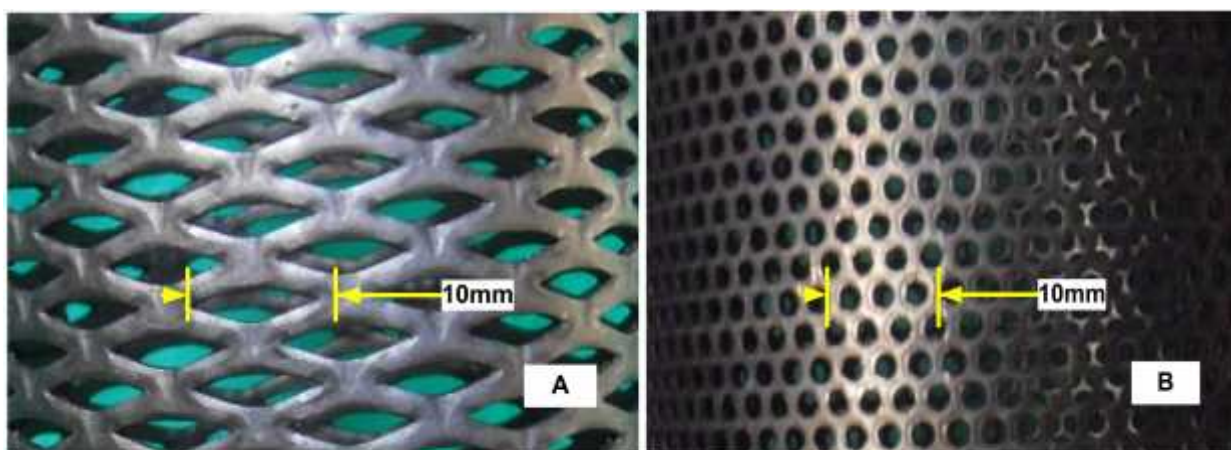
Os autores concluíram que vorticidade e o número de Reynolds dos reatores avaliados foi aumentado consideravelmente quando o ânodo foi girado durante o processo eletroquímico, melhorando em 55,23% o rendimento do reator.

WANG *et al.* (2015), estudaram a eletro-oxidação de fenol em efluente aquoso em um sistema simulado desenvolvido para analisar o desempenho de transferência de massa de dois tipos de reatores eletroquímicos o *concentric tubular electro chemical reactor* (CTER) e uma nova proposta o *vertical-flow tubular electrochemical reactor* (VTER). O reator eletroquímico tubular proposto possuía elétrodos de malha cuja distribuição de velocidade tende a ser mais homogênea, tais eletrodos tinham formato de discos perpendiculares ao fluxo, formando um recheio ao longo do tubo. A turbulência aumentou 200% em torno da superfície do eletrodo que era composto de ânodo de Ti/PbO<sub>2</sub> e um cátodo de Ti. Sob a mesma vazão volumétrica, a melhoria do coeficiente de transferência de massa para o reator proposto foi mais do que duas vezes a do reator eletroquímico tubular convencional que é composto de cilindros concêntricos de eletrodos.

Com o objetivo pesquisar a degradação de um efluente contendo corante azul Evans, VIJAYAKUMAR *et al.*, (2016) usaram um reator eletroquímico com cátodo de aço inoxidável e ânodo revestidos de óxido de titânio expandido como ânodo, ambos em formato cilíndrico disposto de forma concêntrica. Foi observado pelos autores a partir dos experimentos que o eletrodo de  $\text{Ti/RuO}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  efetivamente degradou o efluente contendo corante azul Evans com uma densidade de corrente igual a  $9 \text{ mA/cm}^2$  e vazão volumétrica de  $25 \text{ L/h}$ . A cinética de degradação sugere uma pseudo cinética de primeira ordem. Além disso, um modelo de dispersão também foi desenvolvido para determinar a concentração de saída do efluente. O modelo de simulação quando comparado com o valor experimental, observa-se que o modelo coincide com o experimento encontrando-se coeficiente de correlação de 0,98.

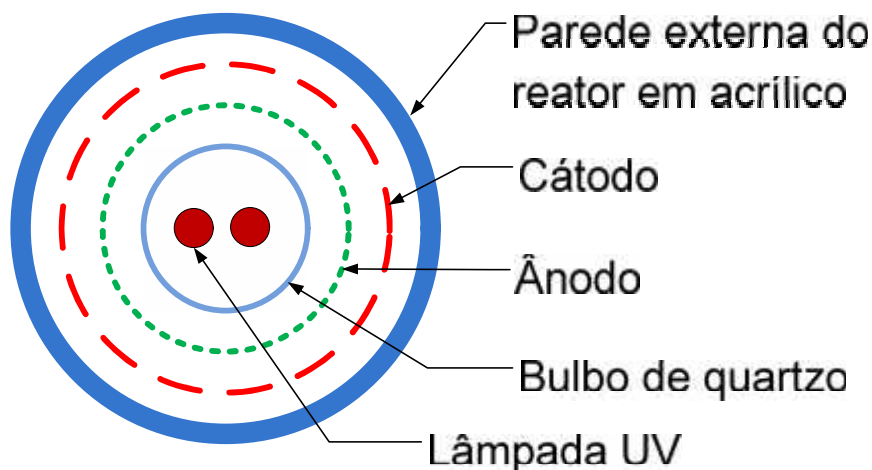
### ***Descrição do reator utilizado***

O novo reator do tipo PFER (*Plug Flow Electro Chemical Reactor*), foi projetado e construído no Laboratório de Tratamentos de Resíduos e Efluentes (LTRE/ITP), possui um ânodo (Figura 3.5A) expandido DSA<sup>®</sup> DeNora, com substrato de titânio e revestido com  $\text{Ti/Ru}_{0,36} \text{Ti}_{0,64} \text{O}_2$ , em formato cilíndrico, com uma área superficial igual a  $1792,71 \text{ cm}^2$ , diâmetro externo de  $60 \text{ mm}$ , comprimento de  $480 \text{ mm}$ . A área ativa do ânodo foi  $2151,25 \text{ cm}^2$  e um cátodo também cilíndrico (Figura 3.5B) perfurado de aço inox 316L, com uma área superficial igual a  $2305,17 \text{ cm}^2$ , com diâmetro externo de  $80 \text{ mm}$ , comprimento de  $480 \text{ mm}$  e área ativa de  $2881,46 \text{ cm}^2$ . O método para o cálculo da área dos eletrodos está descrito no Anexo I.



**Figura 3.5** – Fotos dos eletrodos utilizados. (A) ânodo expandido DSA<sup>®</sup> e (B) cátodo expandido de aço inox 316L.

O reator é de configuração cilíndrica coaxial, com eletrodos concêntricos alternados de dentro para fora, ânodo ( $D_a = 60$  mm) e cátodo ( $D_c = 80$  mm), e, como parede externa, um tubo de acrílico ( $D_{Te} = 100$  mm) e, parede interna, um bulbo de quartzo ( $D_{Ti} = 40$  mm). O volume do reator é de 3,0 L, os componentes do reator possuem altura de 480 mm. A Figura 3.6 mostra uma imagem do corte axial do reator com a disposição concêntrica dos eletrodos.



**Figura 3.6**-Esquema do corte axial do reator

#### ***Sistema de fluxo contínuo e reciclo fechado:***

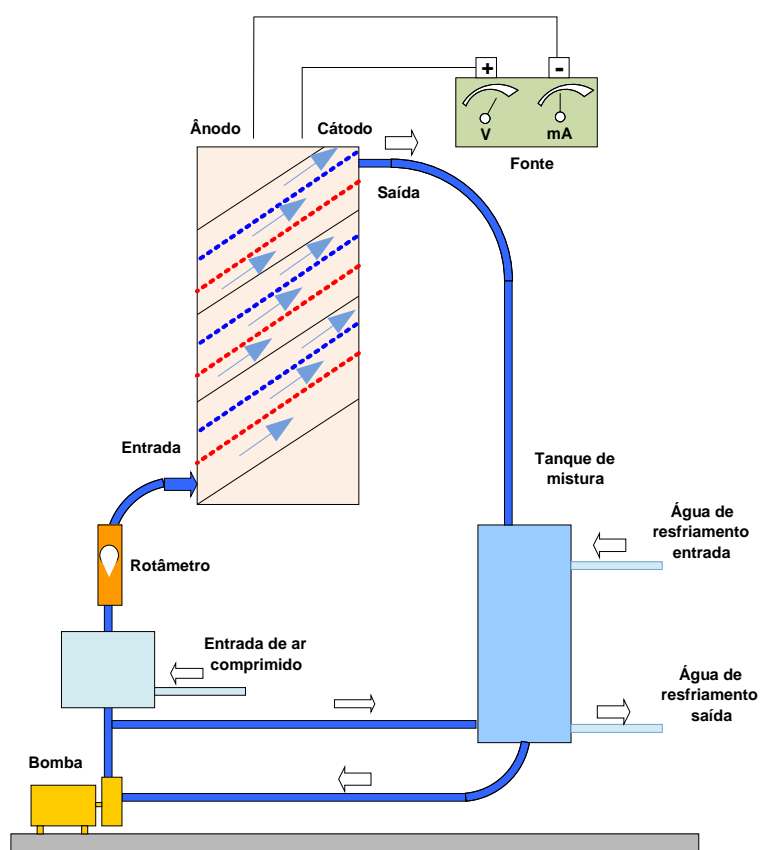
O sistema é composto por um tanque de mistura perfeita, uma bomba centrífuga de recirculação (JACUZZI 1/3 CV), um rotâmetro Conaut (50 a 500 L/h; modelo 440RN), uma fonte de alimentação TECTROL e o modelo TCSF que fornece energia para o par de eletrodos. Na Figura 3.6, é possível observar o esquema simplificado do sistema utilizado.

O sistema é abastecido com o eletrólito através da caixa de mistura que tem capacidade para 7 L, na caixa de mistura, foi instalada uma serpentina para que seja efetuada a troca de calor do eletrólito visando o controle da temperatura, uma válvula foi instalada na mesma caixa para que sejam recolhidas as amostras durante os experimentos. Uma bomba centrífuga capta o eletrólito através de um furo na base da caixa para promover uma mistura perfeita e auxiliar no controle do fluxo do eletrólito, uma válvula foi instalada na saída da bomba e desta válvula sai um duto retornando para a caixa de mistura.

Uma caixa sem abertura para a atmosfera foi instrumentada com transmissor de pressão e temperatura, nesta caixa, o eletrólito é pressurizado e, através de um bico atomizador, gases com ar comprimido ou nitrogênio podem ser injetados no sistema. Após

esta caixa, um rotâmetro é utilizado para o controle da vazão do eletrólito que irá fluir no reator.

O reator foi concebido para que o eletrólito efetue um movimento circular em torno dos eletrodos e do bulbo de quartzo da lâmpada de UV. A entrada e a saída do eletrólito foram feitas através de orifícios perpendiculares aos *O-rings* que separam os eletrodos. Após a passagem pelo reator, o eletrólito retorna a caixa de mistura fechando um ciclo do mesmo no sistema experimental.

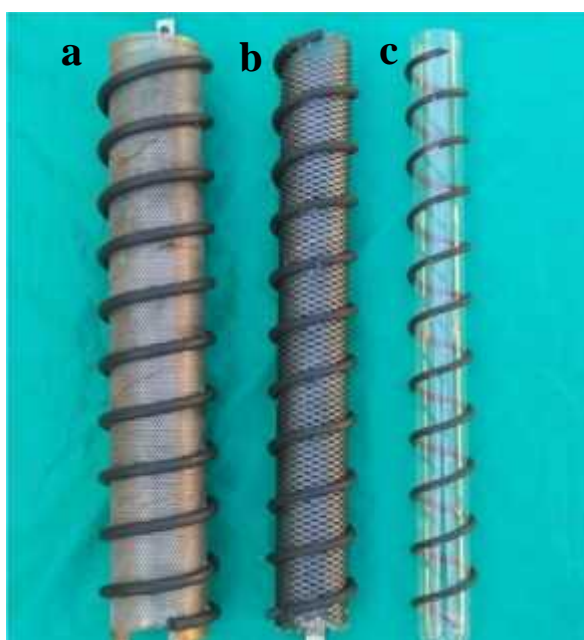


**Figura 3.6** – Esquema do sistema de fluxo contínuo e reciclo fechado

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

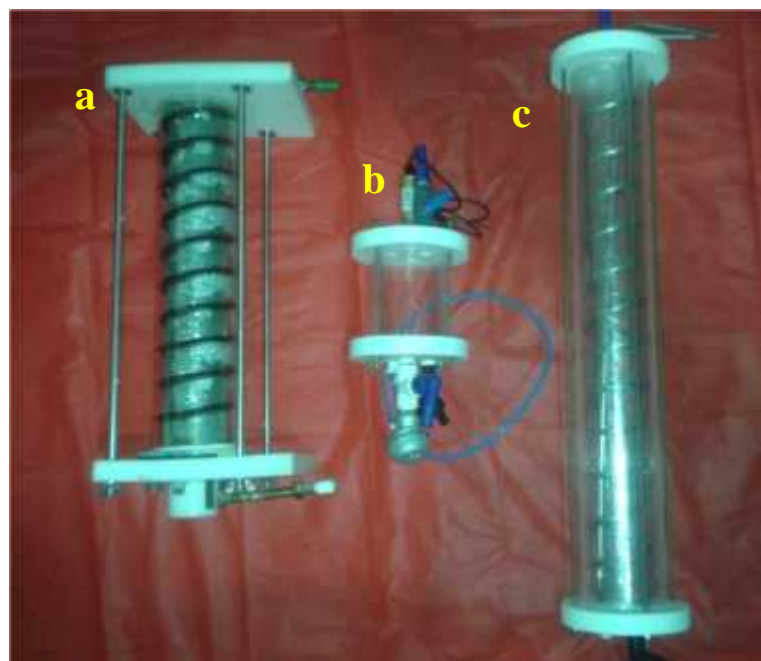
### O Projeto do reator

O formato cilíndrico dos eletrodos foi aproveitado para a criação de um caminho no sentido helicoidal, para direcionar o escoamento do efluente a ser tratado, na Figura 3.7, é possível notar este formato que foi construído com cordão de borracha tipo Buna-N, material inerte resistente ao ataque de ácido e a alta temperatura, com espaçamento uniforme de 35 mm entre as borrachas.



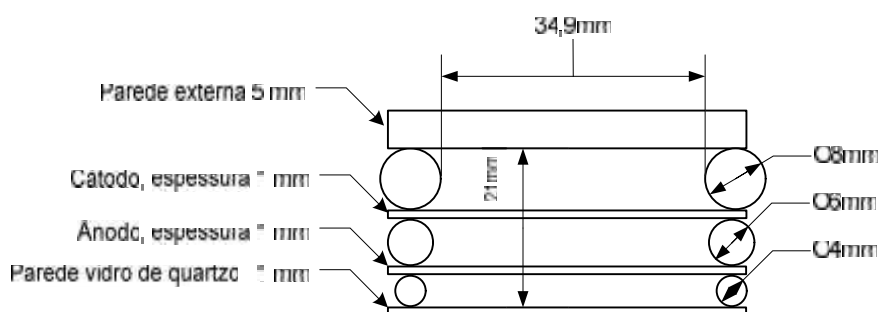
**Figura 3.7** – Componentes internos do reator (a) – cátodo, (b)– ânodo, (c)– bulbo de quartzo.

O sistema compõe-se de: um reator, uma caixa de mistura perfeita que, neste caso, está equipada com uma serpentina, confeccionada em aço inox 316L onde irá circular água gelada que irá trocar calor com o efluente a ser tratado visando controlar a temperatura do efluente durante o processo de degradação. Outro cilindro, onde um bico atomizador de ar comprimido terá a função de efetuar a difusão do  $O_2$  ou qualquer outro gás no efluente a ser tratado. Na Figura 3.8, o reator, a caixa de mistura e o cilindro de difusão do ar comprimido estão dispostos sem as interligações hidráulicas.



**Figura 3.8** – Componentes do sistema sem as interligações hidráulicas: (a) – reator, (b) – cilindro para difusão de ar comprimido e (c) – caixa de mistura perfeita.

O projeto do reator com um caminho helicoidal visa aumentar o percurso da molécula ao longo do reator aumentando, assim, a exposição das mesmas à ação do processo eletroquímico, no projeto original do reator, a distância percorrida era de 480 mm, com a modificação da estrutura interna, tal distância passou para 2639 mm. Na Figura 3.9, é possível notar o perfil da secção transversal do canal formado pelos eletrodos, parede externa em acrílico e a interna pela ampola em quartzo.



**Figura 3.9** - Perfil da secção transversal do canal do reator



### **Comparando o novo reator com patentes existentes**

Devido o caráter inédito do novo reator objeto desta tese foi efetuado um trabalho comparativo com algumas patentes de reatores eletroquímicos já existentes. O projeto do reator difere da patente registrada por WEN-CHIEN e MING-CHIH (2013) em:

O reator de WEN-CHIEN e MING-CHIH:

- a) possui eletrodo do tipo chapa plana perfurada (não é cilíndrico)
- b) fluxo do efluente é perpendicular aos eletrodos
- c) a direção do fluxo é retilínea

O reator deste trabalho:

- a) eletrodo fixa do tipo chapa expandida
- b) fluxo do efluente é paralelo ou tangencial aos eletrodos
- c) a direção do fluxo é helicoidal
- e) espaçadores que intercalam os eletrodos fazem girar o fluxo do efluente em formato

helicoidal

Comparando o reator deste trabalho com a patente registrada em por LIMING e ZEMIN (2015):

O reator proposto por LIMING e ZEMIN (2015):

- a) possui eletrodo rotativo do tipo gaiola
- b) necessita de motor para girar o eletrodo
- c) fluxo do efluente é perpendicular aos eletrodos
- d) a direção do fluxo é retilínea
- e) possui peças móveis para fazer girar o eletrodo com: mancais e rolamentos

O nosso:

- a) eletrodo fixo do tipo chapa expandida
- b) não necessita de motor
- c) fluxo do efluente é paralelo ou tangencial aos eletrodos
- d) a direção do fluxo é helicoidal
- e) não possui peças móveis, espaçadores que intercalam os eletrodos fazem girar o

fluxo do efluente em formato helicoidal

Após pesquisa efetuada sobre as patentes correlatas foi possível afirmar que: a presente invenção há novidade, pois, não foram antecipados de forma integral, ou seja, revelado ao público de qualquer forma escrita ou falada. Há aplicabilidade industrial onde podem ser produzidos por indústrias. Há atividade inventiva por não encontrar nenhum reator fotoeletroquímico com direção de fluxo helicoidal e aumento do percurso da molécula dentro do reator sem aumento do comprimento os eletrodos, e uma distribuição do tempo de residência da molécula, próximo da idealidade. Na Tabela 1.3 compara-se as pesquisas efetuadas nos diversos sites de busca de patentes em relação às palavras chaves.

Tabela 1.3 pesquisas efetuadas nos diversos sites de busca de patentes

**REFERÊNCIAS PATENTÁRIAS:**

<b>PALAVRAS-CHAVES</b>	<b>INPI</b>	<b>ESPAENET</b>	<b>LATIPAT</b>	<b>WIPO</b>
<b>Reator fotoeletroquímico / photoelectrochemical reactor</b>	2967	15	2	<b>656</b>
<b>Reator eletroquímico/ electrochemical reactor</b>	3184	1679	22	<b>28.073</b>
<b>Reator fotoeletroquímico and eletroquímico</b>	0	0	1	<b>366</b>
<b>Reator fotoeletroquímico e direção helicoidal /photoelectrochemical reactor and helical direction</b>	0	0	1	<b>0</b>
<b>photoelectrochemical reactor and water treatment</b>	0	3	1	<b>348</b>
<b>Photoelectrochemical reactor and effluent treatment</b>	0	1	0	<b>63</b>

**Conclusões:**

- ✓ O projeto do novo reator aumentou o percurso das moléculas aumentando, assim, o contato com os eletrodos, aumentando o rendimento do reator na oxidação de poluentes.
- ✓ O novo reator é passível de requerimento de patente por possuir formato inédito no direcionamento do fluxo.

**Sugestões para trabalhos futuros**

- ✓ Melhoria no sistema de troca de calor do reator.
- ✓ Melhoria nas conexões elétricas do reator.
- ✓ *Scale-up* do reator para uso semi-industrial.

## Capítulo II

### Estudo do DTR no reator de reciclo total

#### Introdução

Os projetos de construção de reatores químicos estão no centro de muitos processos de produção de produtos industriais, assim como no tratamento dos efluentes domésticos e industriais. São divididos, inicialmente, em dois tipos: reator batelada e reator de escoamento contínuo (LEVENSPIEL, 2000).

#### Reatores e suas características

Os reatores de batelada são reatores que não admitem entrada e saída de reagentes durante o processo de reação. Num processo por batelada, todos os reagentes são inseridos no reator e misturados durante todo o tempo do processo, o resultado da reação é, então, retirado e separado. Os reatores de batelada são frequentemente utilizados em escala de laboratórios e não são indicados para processo de alta produção devido a intermitência da produção. Já os reatores de escoamento contínuo permitem o fluxo contínuo de reagentes e produtos durante a reação. Dentre os reatores de escoamento contínuo, temos três divisões: o reator tanque-agitado, o reator tubular e o reator de leito fixo (FOGLER, 2009).

O reator tanque-agitado é muito utilizado nos processos industriais, normalmente, possuem formato cilíndrico e sistema de homogeneização por hélices ou pás motorizadas que tem como objetivo manter idênticas as concentrações e temperatura em todas as partes do reator. Injeção de gases pode também manter a agitação do eletrólito e assim substituir agitadores mecânicos como pás e hélices. O reator é alimentado continuamente e a retirada do produto deve ocorrer na mesma velocidade. Normalmente denominado na literatura como reator perfeitamente agitado (RPA) ou *continuous stirred-tank reactor* (CSTR) (FOGLER, 2009).

Os reatores tubulares podem ser classificados como reatores de fluxo laminar e de fluxo turbulento, onde os reagentes são consumidos ao longo do comprimento do reator, normalmente, o fluxo é impelido por um sistema de bombeio. Denominado como *plug flow reactor* (PFR) ou reator de fluxo pistão (RFP). Neste tipo de reator, a solução eletrolítica flui através do reator e o produto da reação é colhido em sua saída. Idealmente, todos os elementos do eletrólito possuem o mesmo tempo de residência indicando assim a inexistência de acúmulos no reator e o fluido possui a mesma velocidade em todo o trajeto. Excluindo os

tempos de preparação e limpeza, os reatores tubulares podem operar de forma contínua (FOGLER, 2009).

O reator eletroquímico, objeto do nosso estudo, é equivalente a um reator de fluxo pistão (RFP). Foi estudado o comportamento do escoamento do reator determinando a distribuição de tempos de residência (DTR) para posteriormente ser comparado com os modelos teóricos.

O objetivo deste estudo é analisar e caracterizar o comportamento hidrodinâmico de reatores contribuindo, assim, para o aumento da eficiência desses sistemas. É comum na engenharia química avaliar quantitativamente os parâmetros cinéticos e o transporte em seus reatores. Com a evolução das técnicas de avaliação, as indústrias de transformação como as petrolíferas, petroquímicas, mineração, entre outras passaram a utilizar este método visando à otimização de processos, economia de insumos, matéria prima (COKER e KAYODE, 2001), um estudo minucioso das curvas do DTR pode auxiliar nos projetos de *scale-up* e plantas pilotos (RIVERA *et al.*, 2010).

Os reatores reais possuem desvios da idealidade devido à formação de regiões estagnantes ou zonas mortas, canais preferenciais ou caminhos preferenciais e curto circuito do fluido (FRÍAS-FERRER *et al.*, 2010; RIVERA *et al.*, 2010). Especificamente em um reator RPA, a formação de *vortex*, turbulência e falha dos impelidores ou outros dispositivos de mistura, também geram distúrbios que desviam os reatores da idealidade, formando acúmulo de material nas bordas inferiores dos mesmos e na proximidade dos defletores (ALMAZÁN-RUIZ *et al.*, 2010). Já nos reatores RFP, espera-se que as moléculas dos reagentes e dos produtos formados estejam na mesma direção e mantenham o mesmo fluxo durante todo o percurso dentro do reator, porém, nos reatores reais, o perfil de velocidade, a mistura turbulenta e a difusão molecular fazem com que as moléculas se movam em direção e velocidade diferentes (COLLI e BISANG, 2011). No projeto de um reator, é necessário conhecer o que ocorre dentro do mesmo, como se comporta o fluido, qual a distribuição das concentrações, entre outras características. Visualizar o que ocorre dentro do reator é, em muitos casos, impossível. Na literatura, é possível encontrar o desenvolvimento de técnicas para conhecer o comportamento do reator e quanto está fora da idealidade (COKER e KAYODE, 2001; LEVENSPIEL, 2000).

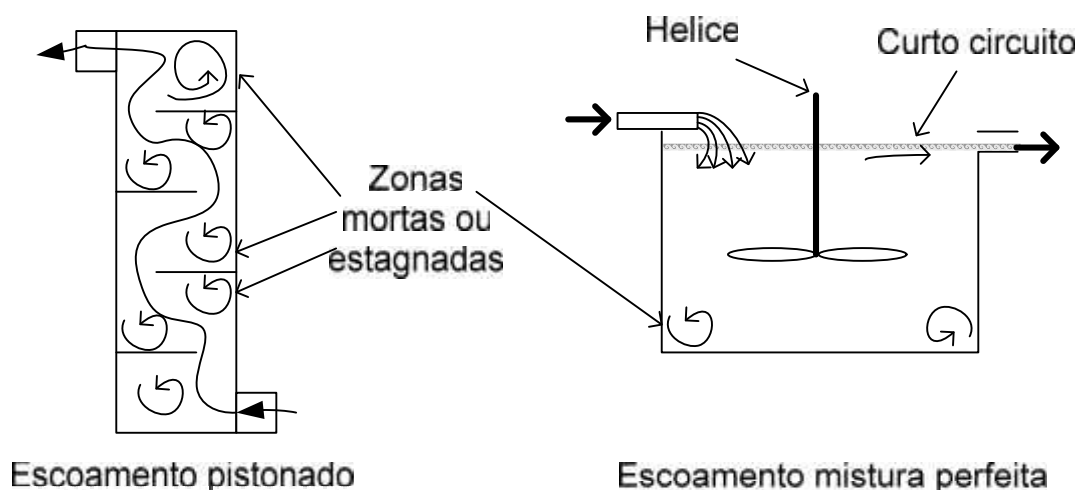
É possível determinar as características de escoamento de um reator conhecendo a DTR do fluido que escoar pelo reator. A DTR é sempre obtida por meio de técnica experimental,

onde o fluxo que entra no vaso recebe um estímulo e a resposta a esse estímulo é medida na saída do fluxo. A utilização do método estímulo-resposta exige a injeção de traçador dinâmico, que pode ser de diversos tipos de materiais inertes como: corantes, sais, materiais radioativos, fosforescentes e magnéticos, bolas de isopor ou até frutas, como morangos. O material traçador dependerá do tipo do reator, das características do fluido e das características da medição na saída do vaso (FOGLER, 2009; FRÍAS-FERRER *et al.*, 2011).

O traçador é um material que quando é injetado no reator, mistura-se aos reagentes sem fazer parte do processo e assim não é consumido ao longo do tempo. Por exemplo, em um reator, para a produção de peças injetadas de polímeros, o traçador é, normalmente, um corante, cuja intensidade da cor, a quantidade e o contraste com a cor do polímero, são determinantes para o sucesso do experimento. Para detecção do traçador, neste caso, é necessário utilizar sofisticados equipamentos óticos (MÉLO e CANEVAROLO JR., 2002).

O conceito do DTR foi concebido por Danckwerts, em 1953, e é utilizado até hoje para a obtenção de modelos matemáticos que auxiliam o entendimento e a otimização de processos.

LEVENSPIEL (2000) descreve que, para a caracterização hidrodinâmica de reatores, são considerados dois tipos de escoamento: pistonado e de mistura completa, na maioria dos casos, os dois escoamentos resultam em cálculos simplificados e adaptam-se aos reatores reais a serem estudados. O escoamento pistonado ocorre, normalmente, nos reatores tubulares onde o fluxo de reagentes é bombeado para o interior do vaso, já o escoamento de mistura completa ocorre nos reatores não tubulares onde existem dispositivos rotativos que fazem a homogeneização dos reagentes no interior do vaso, em ambos os casos, é possível notar regiões estagnantes ou zonas mortas, canais preferenciais ou caminhos preferenciais e curto circuito do fluido como ilustrado na Figura 3.10 (RIVERA *et al.*, 2010).



**Figura 3.10** - Tipos de escoamento e regiões de desvio do fluído como as zonas mortas e curto circuito. Fonte: Adaptada de LEVENSPIEL, 2000.

Com o objetivo de caracterizar o novo reator do tipo PFER (*Plug Flow Electro Chemical Reactor*), projetado e construído no Laboratório de Tratamentos de Resíduos e Efluentes (LTRE/ITP), e conhecer qual a proximidade com a idealidade descrita na literatura (FOGLER 2009; LEVENSPIEL, 2000), foi realizado o estudo de DTR visando conhecer com qual vazão volumétrica o reator possui o melhor rendimento e o modelo de escoamento que o descreve.

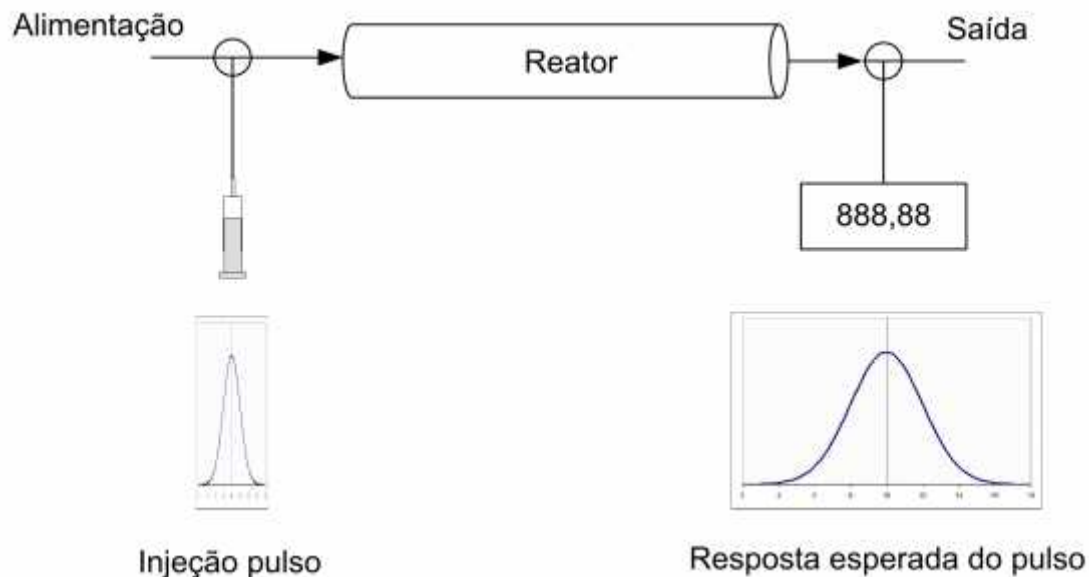
### Metodologia para o estudo DTR

A solução escolhida como traçador foi o cloreto de potássio (KCl), com uma concentração de 3,42 mol/L, e volume injetado de 3mL como utilizado por: FRÍAS-FERRER *et al.*, (2011), TRINIDAD *et al.*. (2006) e PONCE-DE-LEÓN *et al.*, (2007).

O parâmetro de resposta foi a condutividade do eletrólito, que foi medida utilizando um condutivímetro Lutron, modelo CD-4301. Tal condutivímetro possui uma rápida velocidade de resposta às variações de condutividade, pois possui um tempo de processamento de medição de 0,4 s.

O método de estímulo escolhido foi o de pulso, no qual o traçador foi injetado o mais rapidamente possível e a concentração do mesmo foi registrada na saída em função do tempo. O registro foi efetuado através da memória do condutivímetro, os dados registrados na saída deram origem a uma curva de concentração em função do tempo que na metodologia do DTR

é chamada de curva C (FOGLER, 2009). Na Figura 3.11, o desenho do sistema simplificado ilustra o método DTR.



**Figura 3.11** – Esquema simplificado do método DTR. Fonte: FOGLER (2009)

Durante todo o tempo do experimento para estudo do DTR, o reator foi alimentado com uma fonte de água com vazão volumétrica constante, que era monitorada por um rotâmetro da marca Conaut (50 a 500 L/h; modelo 440RN).

### **Estudo para determinar o tempo de residência (DTR)**

Foram executados experimentos para a determinação do tempo de residência para as vazões de 100 L/h, 200 L/h, 300 L/h, 400 L/h. Durante todo experimento, foi injetado ar comprimido em uma câmara separada do reator visando aumentar a dissolução do oxigênio no efluente a ser tratado.

Para se determinar a curva da concentração  $C$  da análise da DTR, foi necessário conhecermos o comportamento da quantidade de traçador ( $N_0$ ) no sistema descrito na Figura 3.11, no qual existem apenas uma entrada e uma saída e o fluxo transporta o material (traçador) para as fronteiras do sistema. Foi escolhido primeiro um incremento de tempo  $\Delta t$  suficientemente pequeno, tal que a concentração do traçador  $C(t)$ , entre os tempos  $t$  e  $(t + \Delta t)$  fosse essencialmente constante. A quantidade do traçador  $N$ , que sai do sistema entre  $t$  e  $(t + \Delta t)$  é então:

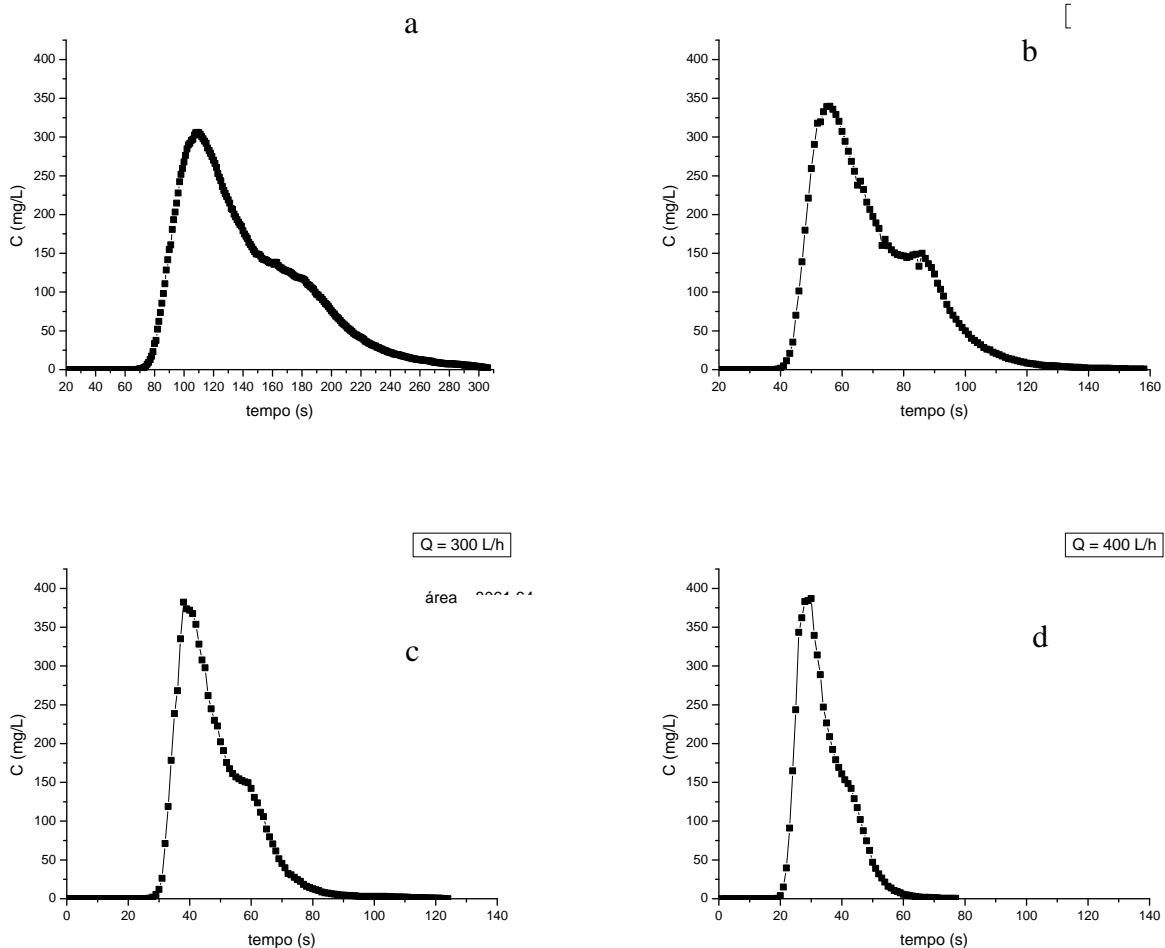


$$\Delta N = C(t) \cdot v \cdot \Delta t \quad (5.1)$$

$$N_0 = \int_0^{\infty} v \cdot C(t) \cdot dt \quad (5.2)$$

Sendo  $v$  a vazão volumétrica em  $m^3/s$

Ao serem tratados os dados das diferentes vazões registrados durante o experimento, foi possível traçar as curvas apresentadas nas Figuras 3.12 (a-d), as quais mostram a variação da concentração do traçador em função do tempo. Com a determinação da área sob a curva e multiplicando pela vazão correspondente, foi calculada a massa do traçador inserido no sistema. Não houve variação na massa do traçador injetado, os valores das massas estão apresentados na Tabela 5.1.

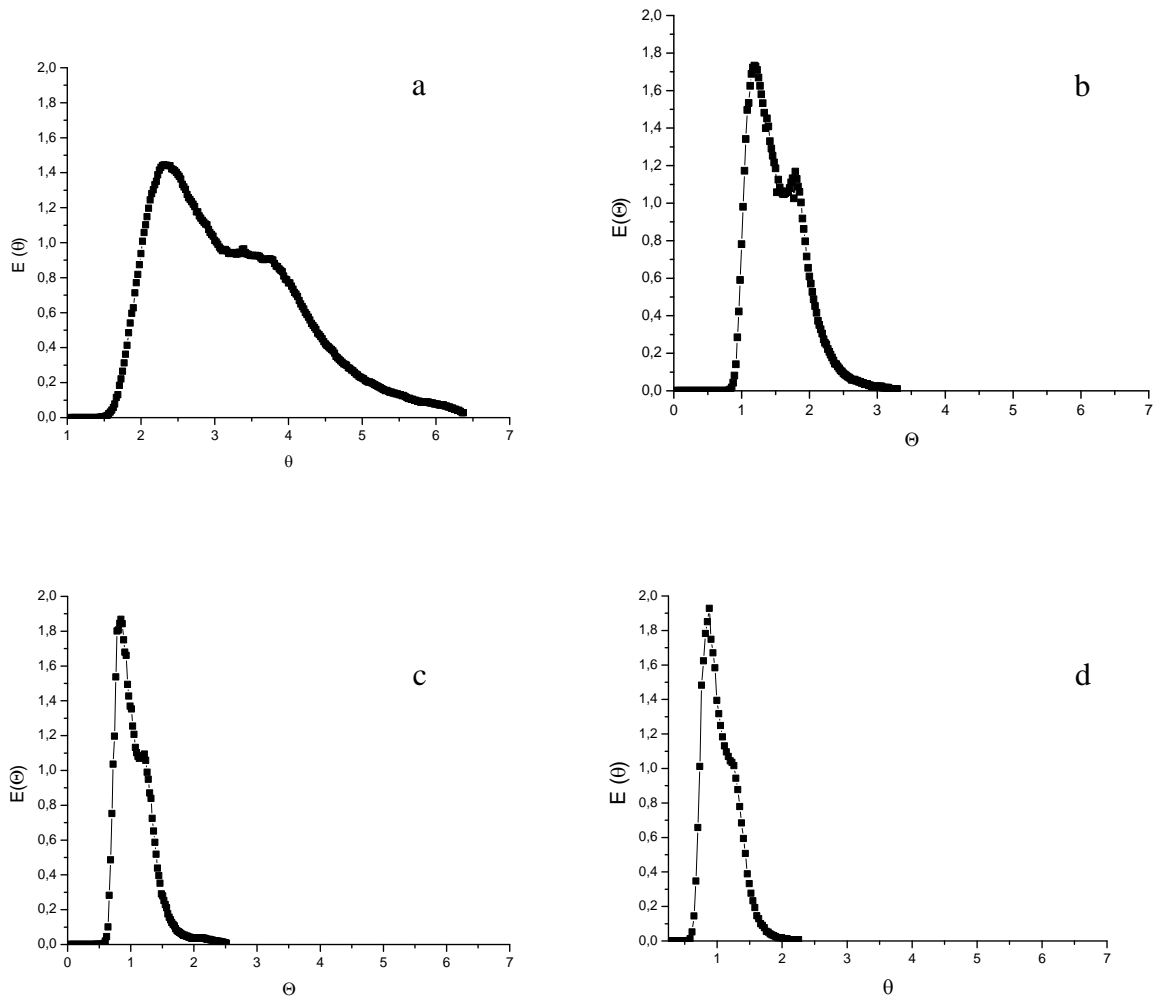


**Figura 3.12** – Variação da concentração do traçador  $[KCl] = 3 \text{ mol/L}$  em função do tempo, curva C, para diferentes vazões volumétricas: (a)  $Q = 100 \text{ L/h}$ ; (b)  $Q = 200 \text{ L/h}$ ; (c)  $Q = 300 \text{ L/h}$ ;  $Q = 400 \text{ L/h}$ .

Para fazer a caracterização de DTR é comum utilizar três momentos: tempo médio de residência, a simetria da distribuição, e a variância. O cálculo do tempo médio de residência,  $t_m$ , é possível de ser realizado a partir da Equação 5.3.

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t.E(t).dt}{\int_0^{\infty} E(t).dt} = \int_0^{\infty} t.E(t).dt \quad (5.3)$$

A área sob a curva do gráfico de  $E(\theta)$  em função de  $t$  resultará em  $t_m$ . Nas Figuras 3.13 (a-d), podemos observar estas curvas para diferentes vazões.



**Figura 3.13**– Variação da função de distribuição normalizada em função do tempo adimensional, para as diferentes vazões volumétricas: (a)  $Q = 100$  L/h; (b)  $Q = 200$  L/h; (c)  $Q = 300$  L/h e (d)  $Q = 400$  L/h.

Calculando o erro relativo da massa do traçador, temos que o experimento no reator com vazão volumétrica de 400 L/h apresentou um erro de 0,08%, enquanto que, para os outros casos, o erro foi, no mínimo, duas vezes maior, os valores estão detalhados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Valores calculados comparados com os valores reais da massa do traçador introduzida no sistema, traçador utilizado KCl, volume 3mL, massa injetada por pulso 670,9 mg.

Q	Área do gráfico C(t)	Massa calculada	Erro absoluto	Erro relativo
L/h	mg/L.s	mg	mg	%
100	23324,21	647,88	23,02	3,43
200	11047,89	613,77	57,13	8,52
300	8020,48	668,51	2,39	0,36
400	6033,63	670,33	0,57	0,08

O cálculo do erro foi efetuado comparando o valor medido em cada experimento em relação ao valor teórico de 670,9 mg de KCl injetado com traçador.

Ao dividirmos a equação 5.2 pela quantidade total do material injetado  $N_0$ , obtém-se:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{v.C(t)}{N_0} \Delta t \quad (5.4)$$

Para a injeção de um pulso, é possível definir:

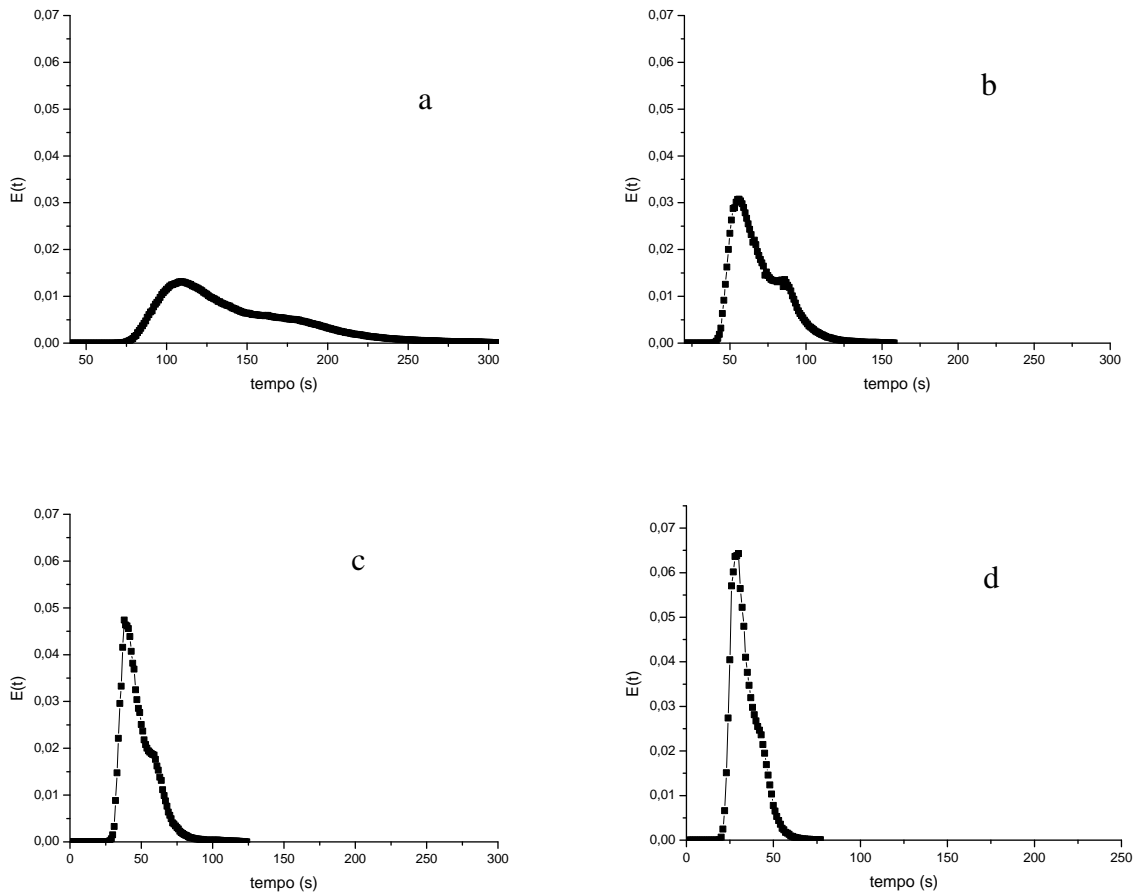
$$E(t) = \frac{v.C(t)}{N_0} \quad (5.5)$$

de forma que:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = E(t). \Delta t \quad (5.6)$$

A função de distribuição de tempo de residência é conhecida através da quantidade  $E(t)$ . Esta função descreve, de forma quantitativa, quanto tempo, diferentes elementos do fluido permanecem no reator.

Calculando agora a função de distribuição de tempo de residência,  $E(t)$ , para cada condição descrita anteriormente, podemos comprovar que  $E(t) = 1$ , para todas as situações. As curvas de  $E(t)$ , em função do tempo, estão representadas nas Figuras 3.14 (a-d). Os valores representados descrevem, de maneira quantitativa, quanto tempo diferentes elementos do fluido permanecem no interior do reator, FOGLER (2009).

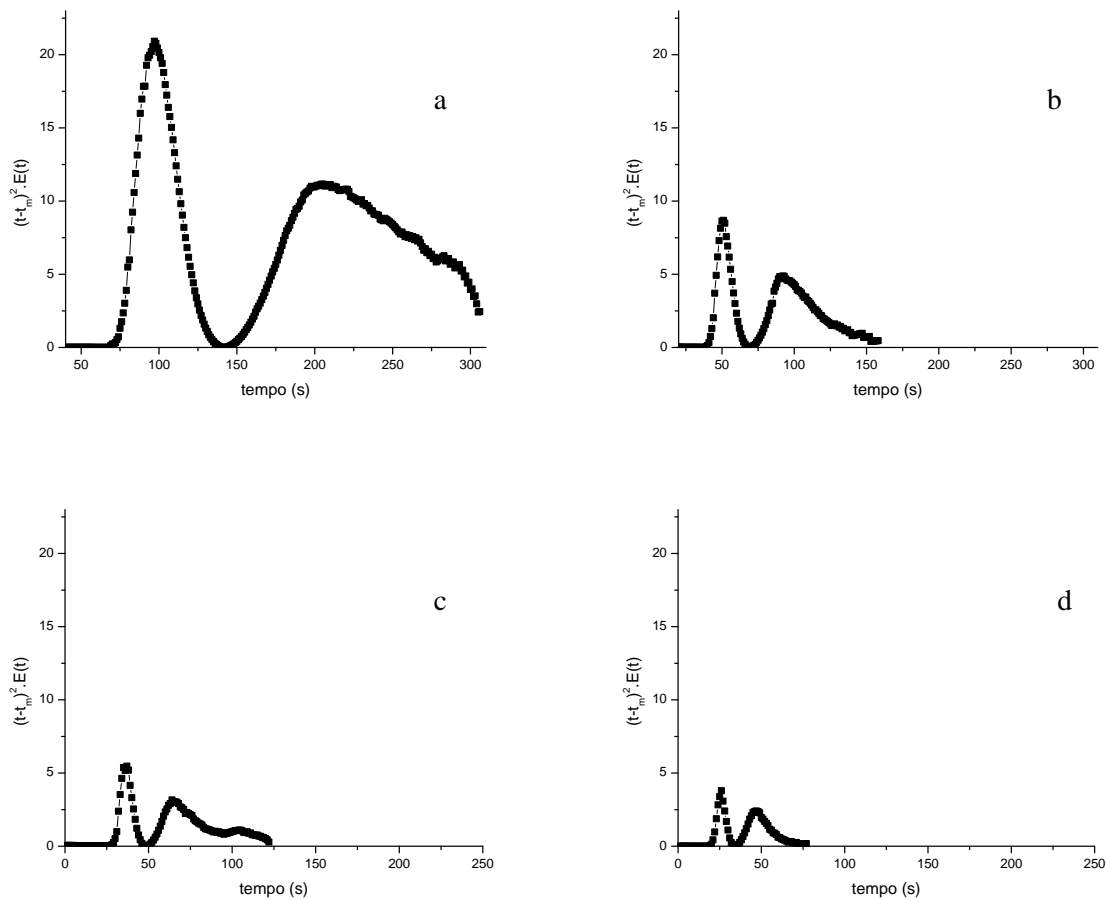


**Figura 3.14** – Variação da função de distribuição de tempo de residência em função do tempo,  $E(t)$ , para diferentes vazões volumétricas: (a)  $Q = 100$  L/h; (b)  $Q = 200$  L/h; (c)  $Q = 400$  L/h e (d)  $Q = 400$  L/h.

O segundo momento a ser avaliado é a variância, a qual foi determinada utilizando a Equação 5.7.

$$\sigma^2 = \int_C (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (5.7)$$

Onde a área total foi determinada através das curvas apresentadas nas Figuras 3.15 (a-d) para cada condição. O estudo da variância determina a dispersão longitudinal da distribuição em torno da média, pois, quanto maior for o valor deste momento, maior será a dispersão e, conseqüentemente, mais longe da idealidade estará o reator. (FLOGGER, 2009).



**Figura 3.15** – Variação de  $(\text{tempo})^2 \times$  função de distribuição de tempo de residência em função do tempo,  $t^2.E(t)$ , para diferentes vazões volumétricas: (a)  $Q = 100$  L/h; (b)  $Q = 200$  L/h; (c),  $Q = 300$  L/h e (d),  $Q = 400$  L/h

A interpretação dos dados de variância (Tabela 5.2) mostra que o reator operando com a vazão de 400 L/h possui o menor desvio da média indicando, assim, um menor espalhamento da concentração do traçador ao longo do tempo.

**Tabela 5.2** - Valores determinados dos momentos:  $t_m$ ,  $t$ ,  $\sigma^2$  e  $\sigma$

Q (L/h)	$t_m$ (s)	$t$ (s)	$\sigma^2$ (s <sup>2</sup> )	$\sigma$ (s)
100	141,88	108,00	1775,12	42,13
200	69,71	54,00	295,11	17,18
300	48,17	36,00	147,85	12,16
400	34,15	27,00	62,15	7,88

Com o intuito de comparar o desempenho do escoamento dentro dos reatores com diferentes aspectos geométricos, é necessário criar uma função de distribuição normalizada,  $E(\tau)$ , e verificar os desvios do escoamento pistonado. Para avaliar estes desvios, existem dois modelos definidos na literatura (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER 2009): modelo de dispersão e o modelo de tanques-em-série. O grupo adimensional  $(D/(\mu L))$  é o grupo adimensional que caracteriza o espalhamento em todo o reator, foi escolhido trabalhar com o modelo de dispersão, pelas características supostas de um escoamento pistonado nos reatores em questão.

Na forma adimensional, a equação diferencial básica que representa o modelo de dispersão é:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \left( \frac{D}{-L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5.8)$$

Sendo  $z = (ut + x)/L$  e  $\tau = t' = tu/L$

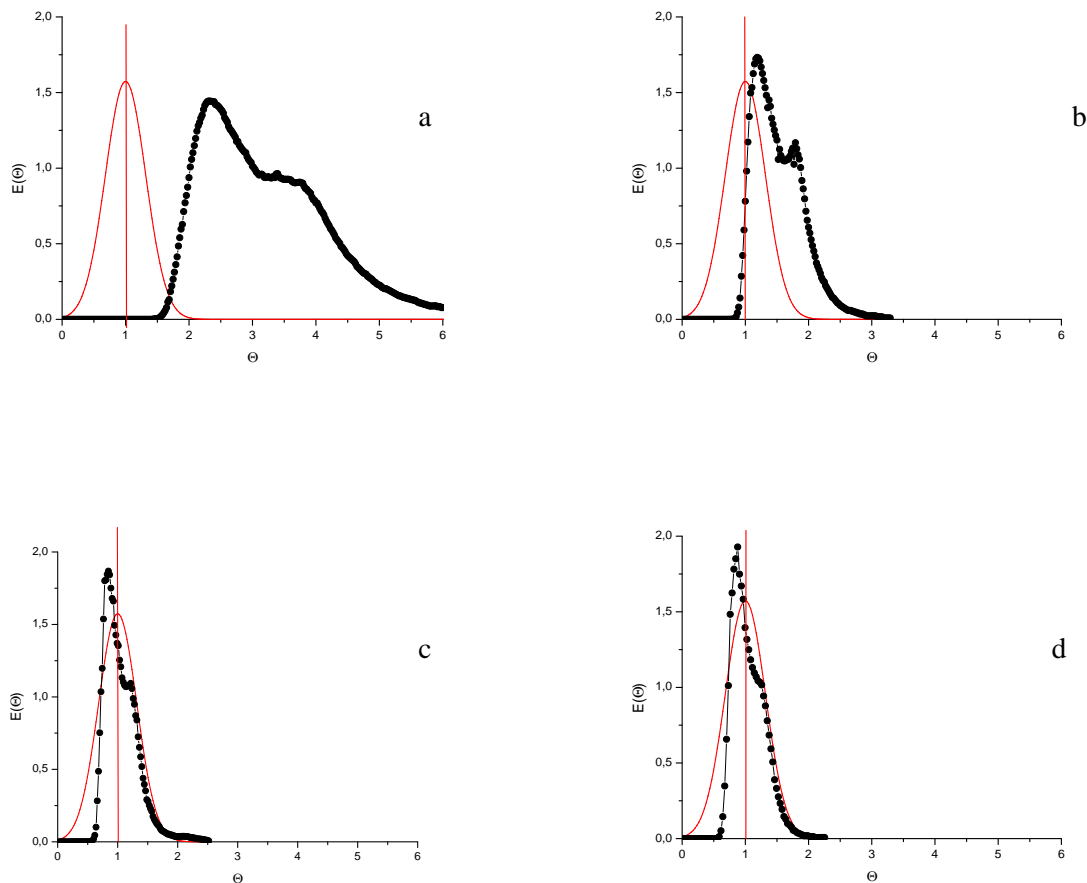
As condições de contorno utilizadas foram do escoamento pistonado, pois, segundo Levenspiel (2000), quando  $D=0$  significa que o espalhamento é inexistente, logo, o escoamento é pistonado. Não há uma expressão analítica para a curva nesta condição. Foram

utilizadas, então, as curvas teóricas encontradas na literatura (LEVENSPIEL, 2000). Através do software Digitize-Pro, obteve-se os valores de (x,y) da curva digitalizada em diferentes condições de escoamento para fazer uma comparação com os dados experimentais.

Inicialmente, determinou-se por métodos numéricos o valor do n° adimensional ( $D/\mu L$ ) das curvas obtidas experimentalmente através da Equação 5.9 (LEVENSPIEL, 2000), para vasos fechados e grande desvio do escoamento pistonado:

$$\tau_s^2 = \frac{\tau_t^2}{t^2} = 2 \left( \frac{D}{\sim L} \right) - 2 \left( \frac{D}{\sim L} \right)^2 \left[ 1 - e^{-L/D} \right] \quad (5.9)$$

Foram, então, plotadas todas as curvas e analisadas individualmente. Nas Figuras 3.16 (a-d), são apresentadas as funções de distribuição normalizada, em função do tempo adimensional,  $\Theta$ , onde  $\Theta = t/t_m$ , para todas as condições de trabalho.



**Figura 3.16** – Variação da função de distribuição normalizada em função do tempo adimensional, tendo como parâmetro o n° adimensional ( $D/\mu L$ ) para diferentes vazões volumétricas: (a)  $Q = 100$  L/h; (b)  $Q = 200$  L/h; (c)  $Q = 300$  L/h e (d),  $Q = 400$  L/h.

**Tabela 5.3** – Valores determinados de:  $E(\ )_{\text{máx}}$ , Pe e  $D/(\mu L)$ .

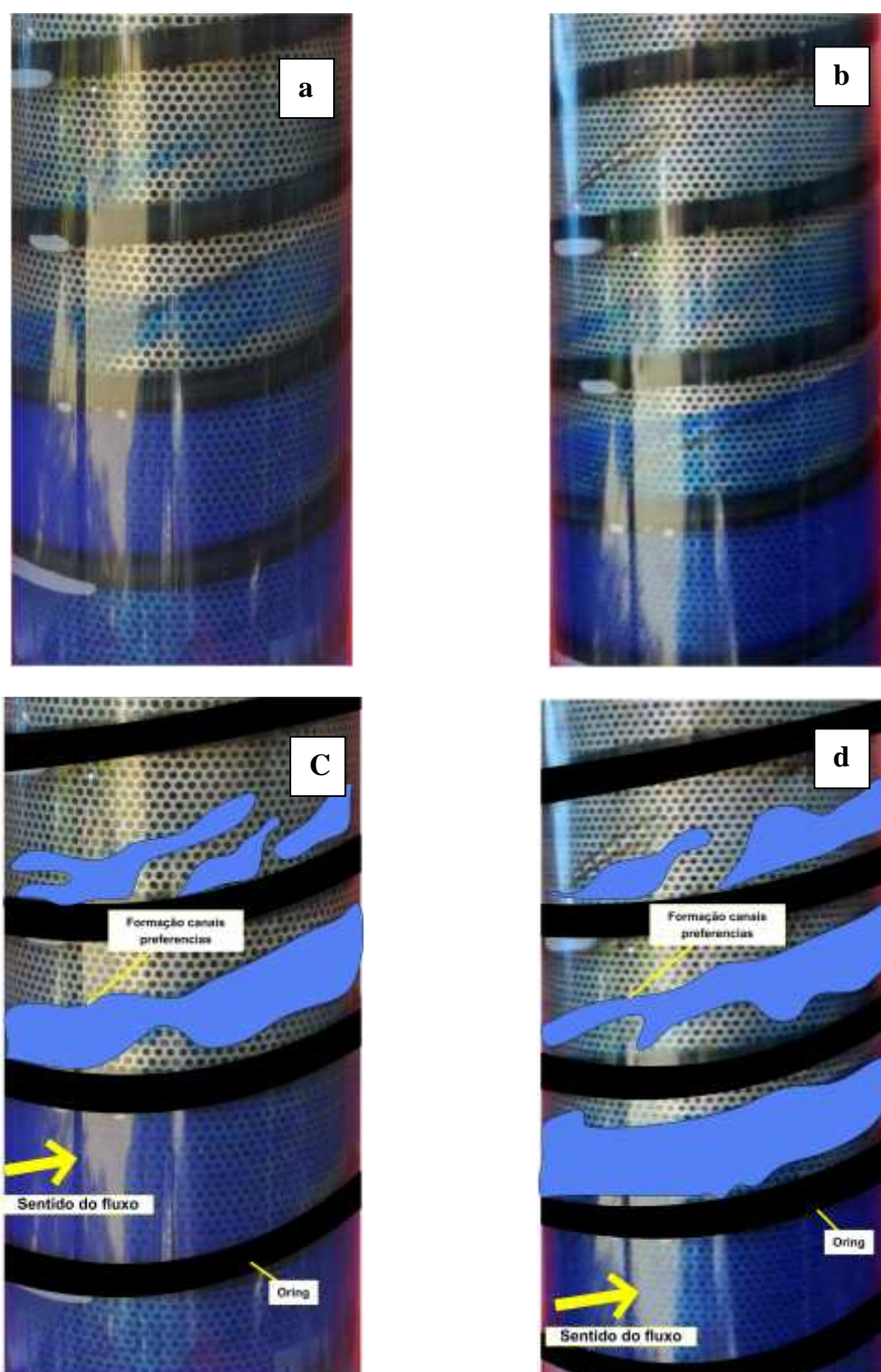
Q (L/h)	$E(\ )_{\text{máx}}$	Pe	$D/(\mu L)$
100	1,144	22,73	0,044
200	1,732	33,33	0,030
300	1,868	32,26	0,032
400	1,928	37,04	0,027

Conforme observado na Tabela 5.3, o menor valor de  $D/(\mu L)$  ocorre quando o reator é operado com uma vazão de 400 L/h, o que implica em uma menor dispersão, todas as condições estudadas estão em torno da condição de dispersão intermediária descrita por FLOGER (2009). Segundo Levenspiel (2000), o escoamento está entre a mistura perfeita ( $D/(\mu L) = \infty$ ) e o pistonado ( $D/(\mu L) = 0$ ). O número adimensional de Peclet (Pe) está diretamente relacionado com o comportamento mecânico do fluido sendo determinado por  $(\mu L)/D$  podendo também ser considerado como a razão: velocidade de transporte por convecção/velocidade de transporte por difusão ou dispersão Levenspiel(2000).

Podemos concluir, então, que o reator, operando a uma vazão de 400 L/h, apresentou uma dispersão com características muito próximas das que demonstrou Levenspiel (2000). Isto significa que o reator obedece à suposição do modelo proposto por Levenspiel (2000), apesar da resposta ao desvio ser grande  $\left(\frac{D}{\mu L}\right) > 0,01$ .

Como é possível notar na figura 5.9, existem, no reator, canais preferências que são seguidos pelo fluido, tais canais impedem a saída mais rápida dos elementos que compõem o fluido e, assim, desviando o reator da idealidade concebida por Levenspiel, nas Figuras 6.7 (a-d), o reator estava operando com uma vazão de 200 L/h em momentos diferentes, foi injetado um traçador de cor azul para observar o comportamento do fluido ao longo do trajeto. Ao observar o traçado efetuado pelo corante, é possível confirmar a formação de caminhos preferenciais. Foram destacados, com uma representação gráfica, os caminhos preferenciais ocorridos no reator (Figuras 3.17 c e d).





**Figura 3.17** – Imagens do reator operando com vazão de 200L/h, modificadas para destacar a formação de caminhos preferenciais no reator: (a) Momento “a”; (b) Momento “b”; (c) Momento “a” com destaque gráfico; (d) Momento “b” com destaque gráfico.

## Resultados

- ✓ Através do estudo de distribuição do tempo de residência, concluiu-se que o reator operando com a vazão volumétrica de 400L/h apresentou um escoamento com menor desvio das características de idealidade quando comparado ao reator pistonado ideal.
- ✓ Foi concluído que a menor variância para a vazão volumétrica de 400 L/h conforme um menor desvio da média indica que, para estas vazões ocorrem menores zonas mortas entre as quatro vazões estudadas.

### Capítulo III - Estudo da transferência de massa

#### *Aplicação do teorema de Buckingham para determinação dos grupos dimensionais*

Quando relacionamos as variáveis dimensionais citadas na Tabela 4.1 através do teorema de Buckingham, encontramos os grupos adimensionais. O teorema de Buckingham fornece uma técnica sistemática para determinação dos grupos adimensionais que governam os problemas, facilitando a experiência e a compreensão do problema físico, tal teorema foi desenvolvido por Edgar Buckingham em 1914. Ao levarmos em consideração todas as variáveis dependentes entre si no nosso sistema, possuímos três dimensões primitivas (K), sete variáveis dependentes (N) e quatro grupos dimensionais (N– K) (JENSENA, 2013; MISIC *et al.*, 2010; SUN e SCOTT, 2004).

$$\begin{aligned} \text{Variáveis dependentes (N)} &= 7 \text{ (C, v, D, km, } D_{\text{dif}}, \rho, \mu) \\ \text{Nº de dimensões (K)} &= 3 \text{ (M, L, T)} \\ \text{Nº de grupos} &= (N-K) = 4 \text{ (}\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3, \Pi_4) \end{aligned}$$

Assim, a seguir, é mostrada a correlação empírica que representa o nosso sistema experimental e que envolve a relação entre transporte de massa (número médio de Sherwood,  $Sh$ ), propriedades dinâmicas do fluido (número de Schmidt,  $Sc$ ) e propriedades cinemáticas do sistema (número de Reynolds,  $Re$ ).

$$Sh = f\left(Re, Sc, \frac{C}{D}\right)$$

#### *Análise dimensional do reator*

O sistema físico passa a ser formado por uma relação entre grupos adimensionais das variáveis envolvidas, produzindo, dessa forma, as correlações adimensionais (COLLI e BISANG, 2011; COLLI *et al.*, 2013). Este procedimento permite avaliarmos um modelo em *scale-up*, de maneira mais econômica, assim como o desempenho do processo, possibilitando algumas mudanças e correções no projeto antes da construção definitiva do reator (RIVERO *et al.*, 2013).

Para o reator que foi objeto deste estudo, as análises foram efetuadas baseando-se nos parâmetros possíveis de serem variados:  $Q$  vazão volumétrica e  $D_c$  densidade de corrente. Neste caso, os parâmetros envolvidos são: velocidade média ( $v$ ), densidade do escoamento ( $\rho$ ), viscosidade dinâmica ( $\mu$ ), coeficiente médio de transferência de massa ( $K_m$ ), coeficiente

de difusão molecular ( $D_{Dif}$ ), comprimento do canal de escoamento (C) e comprimento característico ( $D_{eq}$ ). As variáveis dimensionais estão descritas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Variáveis dimensionais

Variáveis (símbolo)	Dimensões	Valores
Velocidade média (v)	m\s	0,45 – 9,09
Densidade ( $\rho$ ) (Riveroet al., 2012)	Kg\m <sup>3</sup>	1077
Viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) (Riveroet al., 2012)	Kg\ms	1,29 x 10 <sup>-3</sup>
Coefficiente de transferência de massa ( $K_m$ )	m\s	2,83 x 10 <sup>-4</sup> - 6,17 x 10 <sup>-3</sup>
Coefficiente de difusão do Fe(CN) <sup>3</sup> 6 ( $D_{Dif}$ ) (Riveroet al., 2012)	m <sup>2</sup> \s	6,40 x 10 <sup>-10</sup>
Comprimento do escoamento (C)	m	2,63

### *Materiais e métodos*

A solução eletrolítica utilizada nesse estudo foi previamente recirculada por meio de uma bomba centrífuga até alcançar uma condição de equilíbrio hidrodinâmico a uma temperatura controlada de 25°C, foi também previamente desoxigenada pelo borbulhamento com gás nitrogênio. O estudo de transferência de massa foi realizado dentro de uma faixa de vazão volumétrica compreendida entre 20-400 L/h.

Aplicou-se um potencial através de uma fonte de energia, na qual o potencial aplicado e a corrente resultante foram medidas por multímetros FLUKE modelo 789, e, desta forma, determinar as correntes limites a partir das tangentes de cada curva de intensidade de corrente em função do potencial aplicado (I x V).

A caracterização do transporte de massa do reator eletroquímico pode ser efetuada considerando uma reação modelo (Equação 4.12), ou seja, a redução dos íons de ferricianeto em ferrocianeto, medindo o limite de corrente sobre uma gama de variações da vazão volumétrica do eletrólito (GRIFFITHS *et al.*, 2005; SEDAHMED *et al.*, 2011).



Através das medidas da intensidade de corrente elétrica (A), para cada valor de potencial elétrico (V), obteve-se uma curva que apresenta um intervalo de corrente constante (corrente limite) podendo, assim, ser calculado o coeficiente médio de transferência de massa ( $k_m$ ), como demonstra a equação 4.13

$$k_m = \frac{I_l}{n \cdot C} \quad (4.13)$$

Onde  $I_l$  é a corrente limite no transporte de massa,  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  a constante de Faraday (96,485 C/mol),  $A$  é a área eletroativa ( $0,2414 \text{ m}^2$ ) e  $C$  é igual à concentração inicial eletroativa da solução eletrolítica, que, neste trabalho, foi igual a  $15 \text{ mol/m}^3$ .

A solução de trabalho escolhida para este estudo foi uma mistura de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  /  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (0,015 mol/0,05 mol) em sulfato de sódio (0,5mol/L) (RIVERO *et al.*, 2012), como eletrólito suporte destinado a assegurar a corrente por migração.

## Resultados e discussão

*Aplicação do teorema de Buckingham para determinação dos grupos dimensionais*

Variáveis dependentes (N) = 7 ( C, v, D, km,  $D_{dif}$ ,  $\mu$ )

Nº de dimensões (K) = 3 (M, L, T)

Nº de grupos (N-K) = 4 ( $\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3, \Pi_4$ )

Correlacionando cada número adimensional, temos:

$$1) \Pi_1 = \Pi(v, \mu, D)$$

$$\Pi_1 = (LT^{-1})^a (ML^{-3})^b (L)^c (ML^{-1}T^{-1}) = L^0 T^0 M^0$$

Portanto,

$$L \Rightarrow a - 3b + c - 1 = 0 \quad c = -1$$

$$T \Rightarrow -a + 0b + 0c - 1 = 0 \quad a = -1$$

$$M \Rightarrow 0a + b + 0c + 1 = 0 \quad b = -1$$

Obtemos,

$$\Pi_1 = v^{-1} \cdot \mu^{-1} \cdot D^{-1}$$

$$\Pi_1 = v^{-1} \cdot \mu^{-1} \cdot D^{-1}$$

$$\Pi_1 = \frac{\mu}{v \cdot D} = \frac{1}{R} = \Pi_1$$

$$2) \Pi_2 = \Pi(v, \mu, D, km)$$

$$\Pi_2 = (LT^{-1})^a (ML^{-3})^b (L)^c (LT^{-1}) = L^0 T^0 M^0$$

Portanto,

$$L \Rightarrow a - 3b + c + 1 = 0 \quad c = 0$$

$$T \Rightarrow -a + 0b + 0c - 1 = 0 \quad a = -1$$

$$M \Rightarrow 0a + b + 0c + 0 = 0 \quad b = 0$$

Obtemos,

$$\Pi_2 = v^{-1} \cdot D^0 \cdot km$$

$$\Pi_2 = \frac{km}{v}$$

$$3) \Pi_3 = \Pi(v, \mu, D, D_{dif})$$

$$\Pi_3 = (LT^{-1})^a (ML^{-3})^b (L)^c (L^2T^{-1}) = L^0 T^0 M^0$$

Portanto,

$$L = a - 3b + c + 2 = 0 \quad c = -1$$

$$T = -a + 0b + 0c - 1 = 0 \quad a = -1$$

$$M = 0a + b + 0c + 0 = 0 \quad b = 0$$

Obtemos,

$$\Pi_3 = v^{-1} \cdot \mu^0 \cdot D^{-1} \cdot D_{dif}$$

$$\Pi_3 = \frac{D_d}{v}$$

$$\frac{\Pi_2}{\Pi_3} = \frac{k}{v} \cdot \frac{v \cdot D}{D_d} = \frac{k \cdot D}{D_d} = Sh$$

$$4) \Pi_4 = \Pi(v, \mu, D, C)$$

$$\Pi_4 = (LT^{-1})^a (ML^{-3})^b (L)^c (L) = L^0 T^0 M^0$$

Portanto,

$$L \Rightarrow a - 3b + c + 1 = 0 \quad c = -1$$

$$T \Rightarrow -a + 0b + 0c + 0 = 0 \quad a = 0$$

$$M \Rightarrow 0a + b + 0c + 0 = 0 \quad b = 0$$

Obtemos,

$$\Pi_4 = v^0 \cdot \mu^0 \cdot D^{-1} \cdot C$$

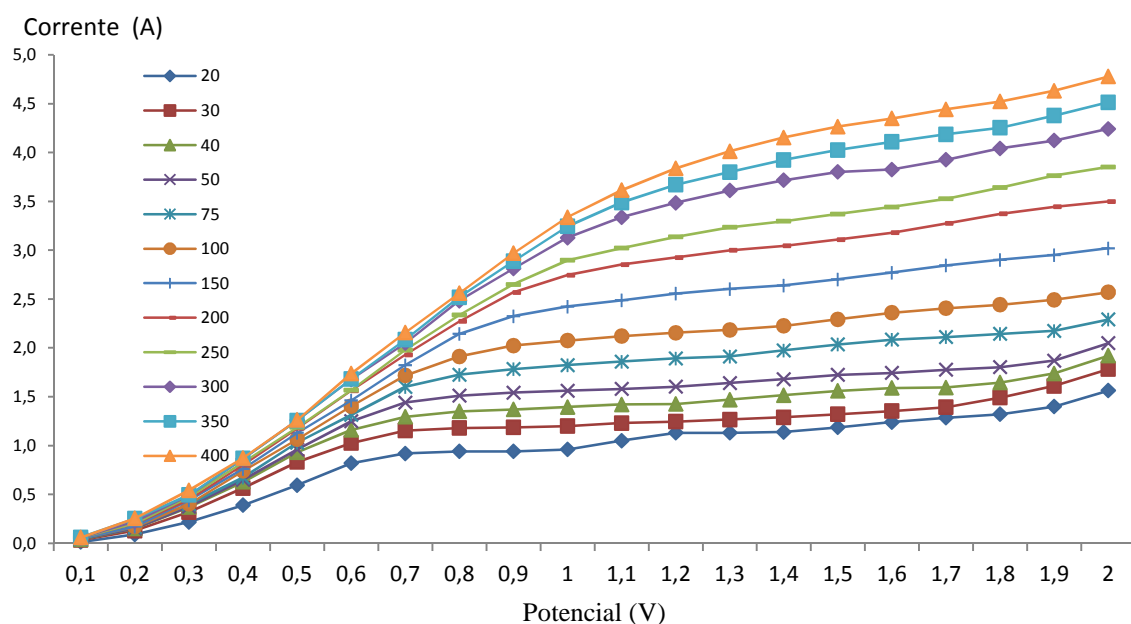
$$\Pi_4 = \frac{C}{D}$$

Assim, foi possível confirmar, a correlação empírica que representa o nosso sistema experimental e que envolve a relação entre transporte de massa (número médio de Sherwood,  $Sh$ ), propriedades dinâmicas do fluido (número de Schmidt,  $Sc$ ) e propriedades cinemáticas do sistema (número de Reynolds,  $Re$ ).

$$Sh = f(Re, Sc, \frac{C}{D})$$

## Análise dimensional do reator

Os experimentos foram executados de acordo com as condições operacionais descritas no capítulo de materiais e métodos. As intensidades de correntes limites obtidas como resposta para cada experimento analisado encontram-se na Tabela 5.4 estão descritos os valores de todas as variáveis medidas e calculadas dos experimentos de transporte de massa.



**Figura 3.18** – Corrente (A) versus o potencial (V) aplicado em diferentes vazões volumétricas (L/h), temperatura 25°C, eletrólito  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (0,015 mol/0,05 mol) em sulfato de sódio (0,5mol/L).

A partir dos dados obtidos experimentalmente, foram traçadas as curvas da Figura 3.18 na qual é possível observar o comportamento da corrente em função do potencial aplicado no reator para cada vazão volumétrica. Após a análise da tangente de cada curva de corrente da Figura 3.18, obteve-se uma curva que apresenta um intervalo de corrente constante (corrente limite), podendo assim, ser calculado o coeficiente médio de transferência de massa ( $k_m$ ), que compõe os dados da Tabela 5.4.



**Tabela 5.4** – Valores de todas as variáveis medidas e calculadas dos experimentos de transporte de massa

Propriedades físicas	Símbolo	Dimensões	Unidades												
Vazão	Q		L/h	20	30	40	50	75	100	150	200	250	300	350	400
Vazão	Q		m³/s	5,56E-06	8,33E-06	1,11E-05	1,39E-05	2,08E-05	2,78E-05	4,17E-05	5,56E-05	6,94E-05	8,33E-05	9,72E-05	1,11E-04
				2,10E-06	3,16E-06	4,21E-06	5,26E-06	7,89E-06	1,05E-05	1,58E-05	2,10E-05	2,63E-05	3,16E-05	3,68E-05	4,21E-05
Velocidade	v	LT <sup>-1</sup>	m/s	7,58E-03	1,14E-02	1,52E-02	1,90E-02	2,84E-02	3,79E-02	5,69E-02	7,58E-02	9,48E-02	1,14E-01	1,33E-01	1,52E-01
Diâmetro equivalente	D <sub>eq</sub>	L	m	0,1049											
Área da seção do duto	A <sub>ab</sub>		m²	0,0007329											
Viscosidade dinâmica	μ	ML <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup>	kg/ms	0,001287											
Densidade		ML <sup>-3</sup>	kg/m³	1077											
Nº elétrons envolvidos na reação			elétrons	1											
Corrente limite (ampere)	IL		A	0,42	0,55	0,7	0,82	1,1	1,3	1,65	2	2,1	2,4	2,6	2,9
Densidade de corrente			A/m²	1,7399	0,2278	0,2900	0,3397	0,4557	0,5385	0,6835	0,8285	0,8699	0,9942	1,0771	1,2013
Área eletroativa	A		m²	0,2414											
Concentração inicial eletroativa	C		mol/m³	15											
Constante de Faraday	F		C/mol	96,485											
Comprimento do canal	C	L	m	2,6399											
Coefficiente do transporte de massa	km	LT <sup>-1</sup>	m/s	0,0012	0,0016	0,0020	0,0023	0,0031	0,0037	0,0047	0,0057	0,0060	0,0069	0,0074	0,0083
Coefficiente de difusão do Fe(CN) <sup>36</sup> (Rivero et al 2012)	D <sub>dif</sub>	L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup>	m²/s	6,40E-10											
		Sherwood	Sh	197041	258030	328402	384699	516060	609889	774089	938290	985205	1125948	1219777	1360521
		Schmidt	Sc	12,28											
		sh/Sc <sub>0,33</sub>		16041,78	21007,09	26736,30	31319,67	42014,19	49653,13	63021,28	76389,43	80208,90	91667,32	99306,26	110764,68
		Reynolds	Re	665	998	1331	1664	2495	3327	4991	6654	8318	9981	11645	13308

### *Correlação dos números adimensionais Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc)*

A correlação entre os números adimensionais de Sh, Re e Sc é, muitas vezes, utilizada para se caracterizar um reator eletroquímico com relação ao transporte de massa, para isso, geralmente, são realizados diversos experimentos de eletrodeposição de metais ou mesmo eletroredução de espécies químicas utilizando eletrodos de diferentes materiais e porosidades.

Baseado nos estudos do teorema de Buckingham, foram definidas as correlações para o cálculo dos números adimensionais como segue nas equações 5.9, 5.10, 5.11.

$$Sh = \frac{k \cdot L}{v_d} \quad (5.9)$$

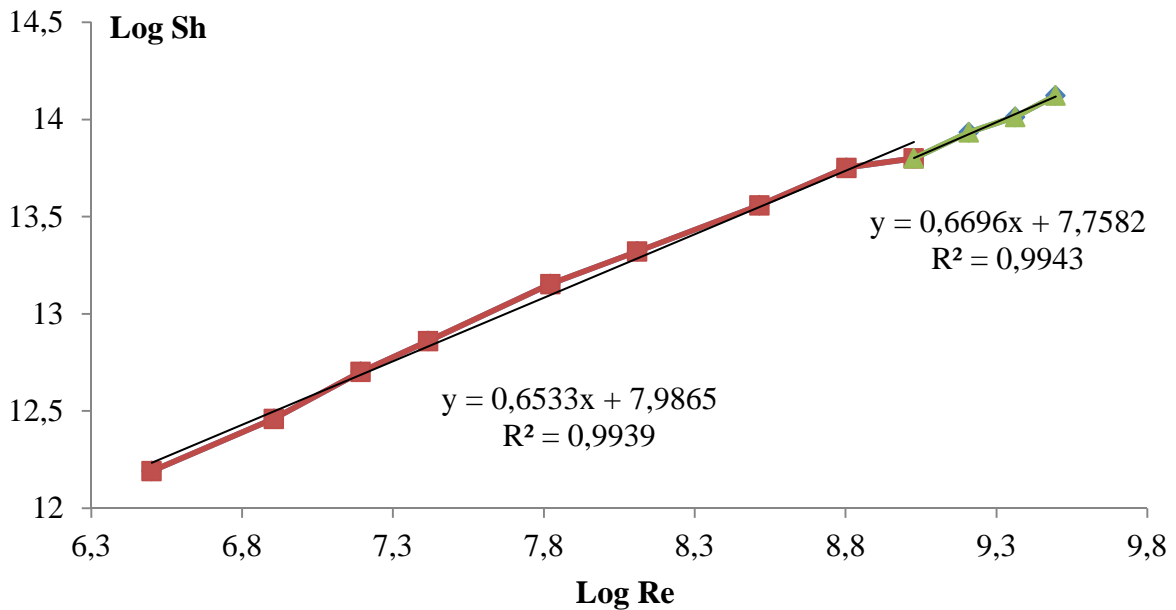
$$K = \frac{\rho}{\mu} \quad (5.10)$$

$$S = \left( \frac{\mu}{\rho D_E} \right)^{0,3} \quad (5.11)$$

Onde:

$$Sh = a Re^b Sc^{0,333} \quad (5.12)$$

Os valores da Tabela 5.4 foram organizados em um gráfico de log Sh em função do log Re (Figura 5.11). O coeficiente angular deste gráfico é o valor do expoente b da Equação 5.13 e 5.14, enquanto o coeficiente linear corresponde ao valor do parâmetro a.



**Figura 3.19** – Linearização da relação Sh versus Re, utilizando os dados da Tabela 5.4

Com isso, foi possível obter a equação característica do reator operando sob condições de controle por transporte de massa. Na Figura 3.19, é possível notar que existem dois comportamentos distintos do eletrólito onde, a partir de  $Re = 8318$ , o regime se torna mais turbulento (GRIFFITHS *et al.*, 2005), assim, foram geradas duas equações diferentes como demonstram as equações 5.13 e 5.14.

$$Sh = 7,986R^{0,6} S^{0,3} \text{ para } 665 < Re < 8318 \quad 5.13$$

$$Sh = 7,758R^{0,6} S^{0,3} \text{ para } 8318 < Re < 13308 \quad 5.14$$

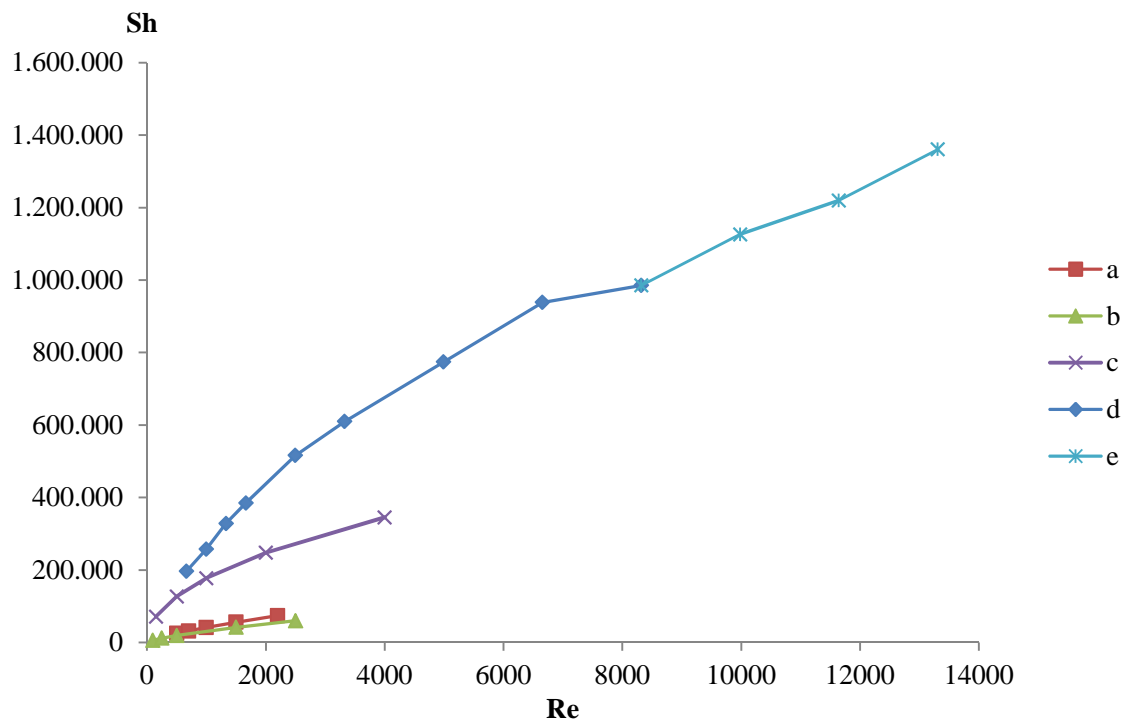
Neste trabalho, o reator eletroquímico foi estudado e comparado com outras três correlações de transporte de massa de diferentes reatores eletroquímicos conforme descritos na literatura. A Figura 3.19, mostra os pontos experimentais obtidos neste trabalho, a correlação para este reator e ainda as correlações obtidas para os reatores estudados por outros autores, cujas características estão mostradas na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5** - Correlações de transporte de massa para os reatores selecionados na Figura 6.3

$Sh = a Re^b Sc^{0,333}$					
Reator	a	b	Re	Condições	Autores
a	2,7	0,48	150<Re<4000	Reator de membrana com CVR de porosidades 10-100 ppi. Sc = 2388; Re = v.D/μ	PLETCHER <i>et al.</i> , (1991)
b	0,141	0,7	100<Re<2500	Experimental DiaCell®, Sc = 1780; Re= U.d/μ; U = velocidade vetorial d = altura do canal	SANTOS <i>et al.</i> , (2010)
c	0,18	0,73	500<Re<2200	Experimental FM01-LC, Sc = 1494; Re= v.D/μ	GRIFFITHS <i>et al.</i> , (2005)
d	7,986	0,653	665 <Re<8318	PFR , Sc = 12,28; Re= .Q/μ.C	Este trabalho
e	7,758	0,669	8318<Re<13308	PFR , Sc = 12,28; Re= .Q/μ.C	Este trabalho

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles obtidos com o reator FM01-LC, por exemplo, que é um reator eletroquímico do tipo filtro-prensa de placas paralelas com promotores de turbulência inseridos, nota-se uma grande vantagem em se utilizar o reator proposto pois, apresentou melhor performance em termos de transporte de massa uma vez que, se mantendo um mesmo valor de Re são obtidos maiores valores de Sh.

A partir das curvas traçadas da relação do número de Sherwood em função do número de Reynolds foi possível conhecer o coeficiente angular dos dois trechos da curva que representa o comportamento do fluido no reator deste trabalho e calcular os parâmetros que compõem a Tabela 5.5.



**Figura 3.19** – Comparação do  $Sh$  calculado a partir dos dados experimentais de autores diferentes, onde: a - PLETCHER *et al.*, (1991); b - SANTOS *et al.*, (2010); c - GRIFFITHS *et al.*, (2005); d – Este trabalho; e – Este trabalho.

## Capítulo IV - Estudo da eletrogeração de peróxido de hidrogênio.

### Introdução

O peróxido de hidrogênio é um dos produtos químicos mais essenciais e versáteis para branqueamento de celulose, tratamento de resíduos e fabricação numerosos compostos, e é promissor para os processos da química ambientalmente correta e controle ambiental, especialmente para o tratamento de efluentes, porque se decompõe apenas em água e oxigênio, não deixando resíduos perigosos XIA *et al.*, (2015).

Devido ao risco e custos com armazenamento e transporte a importância do peróxido de hidrogênio eletrogerado cresce, pois este processo elimina tais riscos e custos. A eletrogeração deste oxidante *in situ*, onde uma solução contendo um composto orgânico a ser oxidado percola continuamente um reator, no qual o peróxido de hidrogênio é simultaneamente eletrogerado PETRUCCI *et al.*, (2012). Como exemplo do processo de eletrogeração *in situ*, a literatura tem demonstrado a viabilidade do uso do peróxido de hidrogênio eletrogerado para tratamento de efluentes aquosos industriais, através da oxidação de fenol, formaldeído, anilinas, cloroanilinas, ácidos orgânicos, corantes, e reduzindo altos valores de DQO BRILLAS *et al.*, (2009).

Foi necessário verificar se o reator objeto desta tese eletrogerava o peróxido de hidrogênio, pois este reator ainda não tinha sido utilizado para este fim, nos próximos parágrafos descrevemos os materiais e métodos utilizados.

### Materiais e Métodos

O eletrólito de suporte foi preparado com água deionizada contendo 0,5 mol/L de sulfato de sódio (RIVERO *et al.*, 2012), o pH foi ajustado para 3 utilizando a adição de soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol/L) ou NaOH (0,5 mol/L) dependendo da necessidade de correção, e foi controlado e mantido o pH constante em toda a corrida. A temperatura foi mantida em 35 ± 1°C, a densidade de corrente fixada em 8,28 mA/cm<sup>2</sup>, a vazão volumétrica foi fixada em 400 L/h, enquanto que a injeção de ar comprimido variou em 0,5, 0,75 e 1 L/min.

Para quantificar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eletrogerado no reator, as amostras coletadas foram analisadas utilizando uma solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis

(VARIANT PROSTAR), os espectros foram registrados à absorvância da solução determinada em 408 nm. A concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eletrogerado foi determinada conforme descrito na literatura analítica como descrito no anexo desta tese.

## **Resultados e discussão**

A degradação dos poluentes em reator eletroquímico baseia-se também na oxidação via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eletrogerado no cátodo assim como na oxidação na superfície do (DSA). Foram realizados diversos experimentos com o objetivo de identificar a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e determinar a eficiência do reator em eletrogerar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para isso utilizou-se uma fonte de tensão conectada ao reator que fornecerá a corrente elétrica ao reator e injeção de ar comprimido na base do reator que foi a fonte de oxigênio do sistema.

A geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no reator eletroquímico baseia-se na reação de redução do oxigênio, essa reação ocorre no eletrodo de aço inox, utilizado como cátodo no reator.

Durante o experimento não foi possível notar o surgimento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, diferente de TERRONES *et al.*, 2015 que em seus experimentos eletrogerou 150 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 120 minutos utilizando cátodos de aço carbono. Assim como MOUNIA e DJILALI, (2012) que com o potencial catódico -500 mV/SCE e uma densidade corrente de 1,4 mA/cm<sup>2</sup>, produziram 26 mg/L de peróxido de hidrogênio, que tornou-se estacionária após 2h, com pH igual a 2, utilizando cátodo de grafite. Ao estudar o decaimento do COT de um efluente contendo omeprazol CAVALCANTI *et al.* 2013 comprovou a redução em 78% do COT utilizando oxidação eletroquímica associado a eletrogeração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em um reator contendo ânodo de diamante dopado de boro (DDB), cátodo de carbono-politetrafluorotileno (PTFE) e densidade de corrente igual a 100 mA/cm<sup>2</sup>.

## **Conclusão**

- ✓ Durante os experimentos para comprovar a eletrogeração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observamos que o reator não eletrogera H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo necessária a injeção do mesmo para os experimentos de Fenton e FotoFenton.

## Capítulo V - Degradação por oxidação eletroquímica no sistema de reciclo fechado

### Balanço de massa

O balanço de massa pode ser interpretado como a medida de fluxo e de concentração em um sistema, sendo assim, toda entrada de matéria (qualitativa e quantitativa) deve encontrar uma saída quantificada como produto e resíduos (gás, líquido, sólido). No balanço de massa, a equação que o define se baseia no princípio de que o que entra terá que sair ou ficar estocado, sendo possível, desta forma, registrar todas as informações sobre materiais utilizados e a correspondente quantidade de produtos, resíduos e emissões. Todos os itens (que incluem sempre materiais, água e energia utilizada) são medidos em termos de unidades físicas de massa, de volume ou energia. (KRAEMER e TINOCO, 2004).

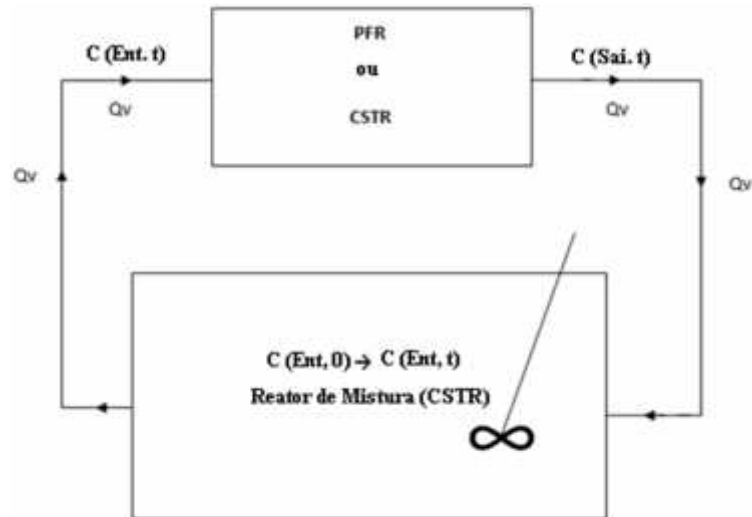
*Modelo da variação da concentração em função do tempo em um sistema de reciclo fechado.*

A determinação do modelo da variação da concentração em função do tempo é feita a partir das seguintes hipóteses:

- ✓ O reator possui um escoamento pistão ideal;
- ✓ O reservatório (ou caixa de mistura) do eletrólito é perfeitamente agitado;
- ✓ O transporte dos íons reativos no reator é determinado pela equação de difusão-convecção. Esta aproximação é satisfatória quando a migração elétrica é desprezível, isto é, quando o eletrólito suporte está em quantidade suficiente;
- ✓ O coeficiente de transferência de massa é constante no reator;
- ✓ A temperatura e as propriedades físicas do eletrólito são constantes no tempo e no espaço.

O modelo de recirculação é definido pelo esquema abaixo:





**Figura 3.20:** Esquema de recirculação do efluente no reator eletroquímico. Fonte: WALSH, 1993.

O balanço de massa na caixa de mistura (CSTR) será elucidado pelas equações 4.1 a 4.11:

$$V_T \frac{dC(ent.)}{dt} = Q_U C(sai.) - Q_U C(ent.) \quad (4.1)$$

Onde  $V_T$  é o volume da caixa de mistura,  $Q_U$  é a vazão volumétrica,  $C(ent.)$  a concentração de entrada e  $C(sai.)$  a concentração de saída.

Para o *Plug Flow Reactor* (PFR), no estado estacionário, o balanço de massa é:

$$Q_U C(ent.) - Q_U C(sai.) = \frac{I}{nF} \quad (4.2)$$

$$C(sai.) = C(ent.) \exp\left(\frac{-K_m A}{Q_U}\right) \quad (4.3)$$

Onde  $K_m$  é o coeficiente médio de transferência de massa.

$$V_T \frac{dC(ent.)}{dt} = Q_U \left[ C(ent.) \exp\left(\frac{-K_m A}{Q_U}\right) \right] - Q_U C(ent.) \quad (4.4)$$

Esta pode ser reescrita substituindo a média do tempo de residência no tanque:

$$\tau_t = \frac{V_t}{Q_U} \quad (4.5)$$

Resultando em:

$$\frac{d C(ent.)}{d t} = -\frac{1}{\tau_T} C(ent.) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{Q_U}\right) \right] \quad (4.6)$$

$$C(ent, t) = C(ent,0) \exp = \left\{ -\frac{t}{\tau_T} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{k_m A}{Q_U}\right) \right] \right\} \quad (4.7)$$

Onde  $C(ent, 0)$  e  $C(ent, t)$  são as concentrações de entrada do reator inicialmente e  $t$  é o tempo.

Para simplificar, esta equação pode ser escrita:

$$C(ent, t) = C(ent,0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_T} X_A^{PFR}\right) \quad (4.8)$$

Onde  $X_A^{PFR}$  é a taxa de conversão de uma simples passagem

$$X_A^{PFR} = 1 - \exp\left(\frac{-K_m A}{Q}\right) \quad (4.9)$$

A taxa de conversão total no reservatório, em circuito fechado, com um reator PFR é definida por:

$$X_{A,t}^{\text{PFR}} = 1 - \left( \frac{C_{\text{ent},t}}{C_{\text{ent},0}} \right) \quad (4.10)$$

Onde  $C_{\text{ent},t}$  é a concentração em um tempo diferente do instante inicial e  $C_{\text{ent},0}$  é a concentração no instante inicial.

$$X_{A,t}^{\text{PFR}} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A\right)^{\text{PFR}} \quad (4.11)$$

A equação simplificada mostra que a taxa de conversão depende somente do tempo adimensional  $\frac{t}{\tau_T}$  e da conversão obtida por uma passagem do reator. A razão  $\frac{t}{\tau_T}$  é efetivamente o número de reciclo do efluente que passa no reator de mistura.

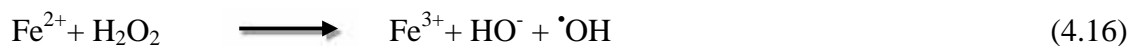
## **Processo de Oxidação eletroquímica e foto-Fenton.**

### *Materials e métodos*

Os ensaios experimentais de degradação por processo de oxidação eletroquímica e foto-Fenton serão utilizados nas mesmas condições descritas no item 5.4. Também para o efeito de irradiação UV, será utilizada uma lâmpada fluorescente Philips TL/55 W com tubo de 470 mm com emissão de luz UV com comprimento de onda entre 320–400 nm. Esta lâmpada está posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa constituída de quartzo.

O processo foto-Fenton utiliza o  $\text{H}_2\text{O}_2$  reagindo com o íon  $\text{Fe}^{2+}$  para gerar o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e catalisado pela luz UV, a fim de aumentar a interação dos íons férricos com os complexos formados para acelerar a degradação dos poluentes existentes no efluente como fornece a equação 4.17. A grande vantagem desse processo é a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  no processo e a utilização da luz UVA, otimizando a sua relação custo-benefício como fornece a equação 4.18 (NOGUEIRA *et al.*, 2007; BRILLAS *et al.*, 2007).

A densidade de corrente variou em 12, 18 e 24 mA/cm<sup>2</sup> visando conhecer qual o menor consumo de energia elétrica, a vazão volumétrica fixa em 400 L/h, mantendo fixo pH em 3 e temperatura em 35°C na presença da luz UV.



### **Análise cromatográfica e COT**

As análises de resposta dos processos oxidativos foram realizadas pelas análises da concentração do metanol e glicerol em função do tempo de tratamento, utilizando o cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC do inglês *high-performance liquid chromatography*) marca Shimadzu, modelo Prominence, desgazeificador DGU-20A, autoinjeter SIL-10A e detector de espalhamento de luz (ELSD-LT II Shimadzu), coluna analítica da Varian, fase ciano propil (250 mm x 4,6 mm X 5 um). A separação deu-se no modo isocrático com proporção de 60% de acetonitrila e 40% de água, tempo de leitura de 10 min, fluxo de 0,6 mL/min, volume de amostra 10 uL.

O teor de carbono orgânico também será determinado utilizando o TOC-Shimadzu, Modelo LCPH, em função do tempo de tratamento. Serão retiradas amostras de 3mL para análises simultâneas de COT e concentração dos compostos em estudo no tanque de mistura nos intervalos de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360min.

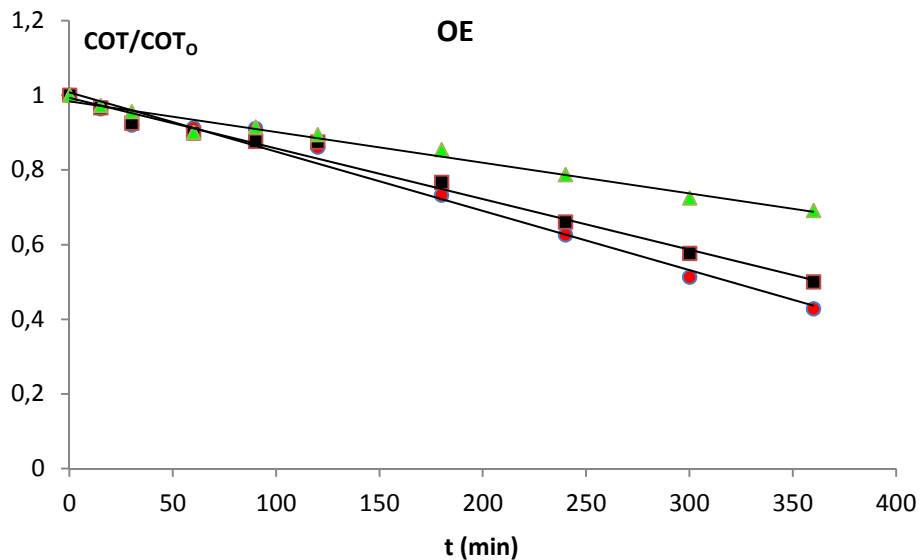
Para calcular o percentual de degradação da variável resposta, a concentração de metanol foi analisada no cromatógrafo gasoso CG THERMO QUEST TRACED GC2000 Coluna Porapak® N de 3m, forno operando a 150°C isoterma, tempo de leitura: 6 min, gás de arraste: argônio 35mL/min, gases do FID (flame ionization detector), hidrogênio 30 mL/minar sintético 350 mL/min, nitrogênio 30 mL/min, volume de amostra 1,0 uL.

## **Resultados das análises do COT dos processos de oxidação.**

### ***Processo de Oxidação Eletroquímica***

É possível notar na Figura 3.23 o decaimento normalizado do COT, comparando as diferentes densidades de correntes ao longo de 360 minutos de experimento. O método de oxidação eletroquímica com densidade de corrente igual a 24 mA/cm<sup>2</sup> conseguiu a diminuir a concentração do COT em 57,22%, ao aplicarmos uma densidade de 18 mA/cm<sup>2</sup> (50,05%), e 12 mA/cm<sup>2</sup> (30,88%).

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os obtidos por LING *et al.*, (2015) que somente utilizou o processo de oxidação eletroquímica para tratar um efluente sintético contendo 500 mg/L de fenóis, em um reator com múltiplas células de oxidação, utilizando ânodo PbO<sub>2</sub>/Ti e cátodo em aço inox aplicando densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>, observamos que quando LING *et al.*, (2015) utilizou unicamente uma célula eletroquímica ocorreu somente 19,9% da remoção do poluente. Considerando que o reator utilizado neste estudo possui somente uma célula é possível afirmar que este reator é mais eficiente pois conseguiu reduzir o COT em 30,88% utilizando densidade de corrente de 12 mA/cm<sup>2</sup>, densidade muito próxima ao utilizado por LING *et al.*, (2015), quando operado com densidade de corrente 2,4 vezes maior o reator deste estudo conseguiu-se diminuir o COT 187% a mais que LING *et al.*, (2015). Ao utilizar as múltiplas células LING *et al.*, (2015) provou que reduziu a contaminação em 71,8%.



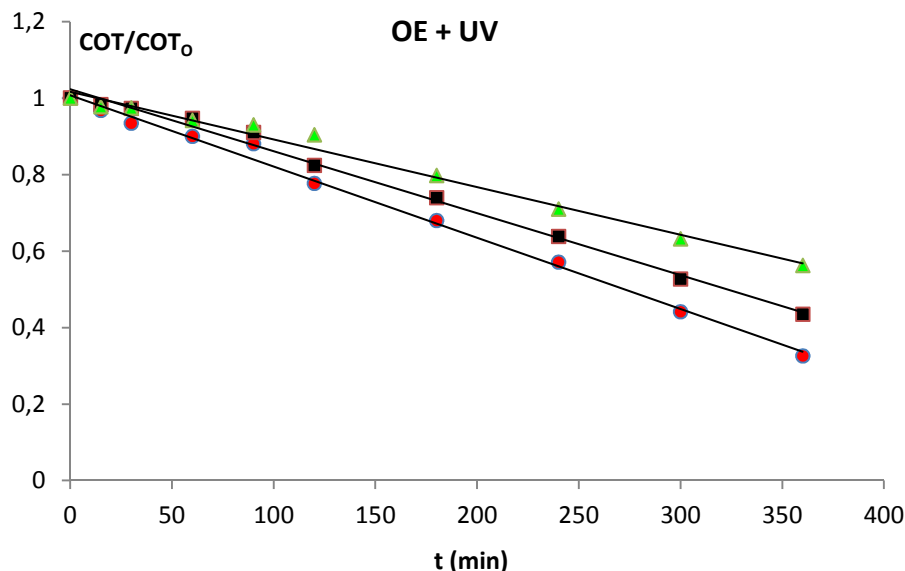
**Figura 3.23** - Decaimento normalizado do COT em função do tempo para o método de Oxidação Eletroquímica,  $Q = 400$  L/h,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0,1$  mol/L,  $[\text{Metanol}] = 0,225$  mol/L,  $[\text{Glicerol}] = 0,02$  mol/L; ( $\blacktriangle$ )  $i = 12$  mA/cm<sup>2</sup>; ( $\blacksquare$ )  $i = 18$  mA/cm<sup>2</sup>; ( $\bullet$ )  $i = 24$  mA/cm<sup>2</sup>.

### *Oxidação fotoeletroquímica*

Na Figura 3.24 é possível observar o decaimento normalizado do COT ao longo do experimento com diferentes densidades de corrente ( $i$ ), e aplicando o processo de oxidação eletroquímica quando simultaneamente ligou-se uma lâmpada UV de 55 Watts. No final do processo, que durou 360 minutos, observou-se o decaimento das concentrações. A melhor condição de operação para o processo fotoeletroquímico ocorreu quando aplicamos uma densidade de corrente igual a 24 mA/cm<sup>2</sup> chegando a diminuir a concentração do COT em 67,46%, ao aplicarmos uma densidade de 18 mA/cm<sup>2</sup> ocorreu 56,55% de decaimento, e com uma densidade de 12 mA/cm<sup>2</sup> observamos 43,74%.

WEI *et al.*, (2010) também utilizaram o processo fotoeletroquímico em um reator contendo cátodo de titânio revestido com molibdênio e níquel, ânodo de óxido de chumbo e lâmpada UV utilizada pelos autores tinha potência de 1mW/cm<sup>2</sup>, eletrólito com 0,2 mol/L de NaCl, clorofenol 60 mg/L, pH inicial igual a 5,8 e densidade de corrente de 25 mA/cm<sup>2</sup>. Os autores conseguiram 67,90% de remoção de COT após 300 minutos de experimento.

Comparado com os resultados de WEI *et al.* (2010) os experimentos desta tese foram muito próximos apesar de estarmos comparando efluentes com poluentes diferentes.



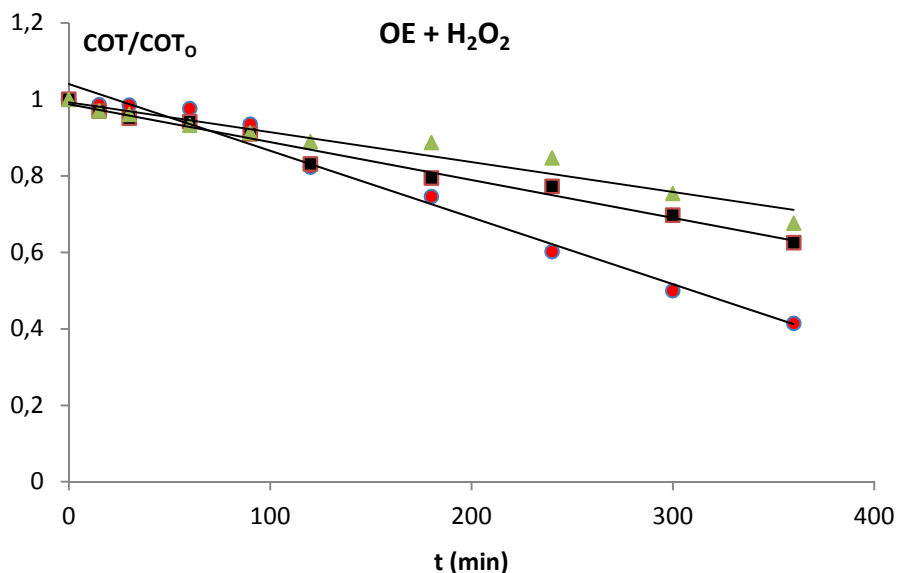
**Figura 3.24** - Decaimento normalizado do COT em função do tempo para o método de Oxidação Eletroquímica com UV,  $Q = 400$  L/h,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0,1$  mol/L,  $[\text{Metanol}] = 0,225$  mol/L,  $[\text{Glicerol}] = 0,02$  mol/L; lâmpada UV 55W; ( $\blacktriangle$ )  $i = 12$  mA/cm<sup>2</sup>; ( $\blacksquare$ )  $i = 18$  mA/cm<sup>2</sup>; ( $\bullet$ )  $i = 24$  mA/cm<sup>2</sup>.

#### ***Processo de Oxidação Eletroquímica com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>***

O estudo do decaimento do COT é mostrado na Figura 3.25 com diferentes densidades de corrente ( $i$ ) do processo de oxidação eletroquímica auxiliado pela adição de peróxido de hidrogênio com uma concentração de 0,3 mol/L. Após o processo de oxidação que durou 360 minutos para cada corrida, observou-se o decaimento total, sendo que a melhor condição de operação para o processo eletroquímico com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocorreu quando foi aplicada uma densidade de corrente igual a 24 mA/cm<sup>2</sup> chegando a diminuir a concentração do COT em 58,60%, ao aplicarmos uma densidade de 18 mA/cm<sup>2</sup> (37,49%), e 12 mA/cm<sup>2</sup> (32,35%).

Ao comparar estes resultados com os resultados obtidos por KÖRBAHTI e TANYOLAC (2003), que estudaram o tratamento de um efluente têxtil contendo fenol, em um reator tubular eles chegaram a remover 34% da DQO e 98% do fenol, utilizando um reator tubular em um tempo de permanência de 3h, densidade de corrente 123 mA/cm<sup>2</sup> com adição

de  $H_2O_2$ , podemos observar que neste caso os autores observaram estes resultados empregando uma densidade de corrente cinco vezes maior que a densidade de corrente utilizada neste estudo.



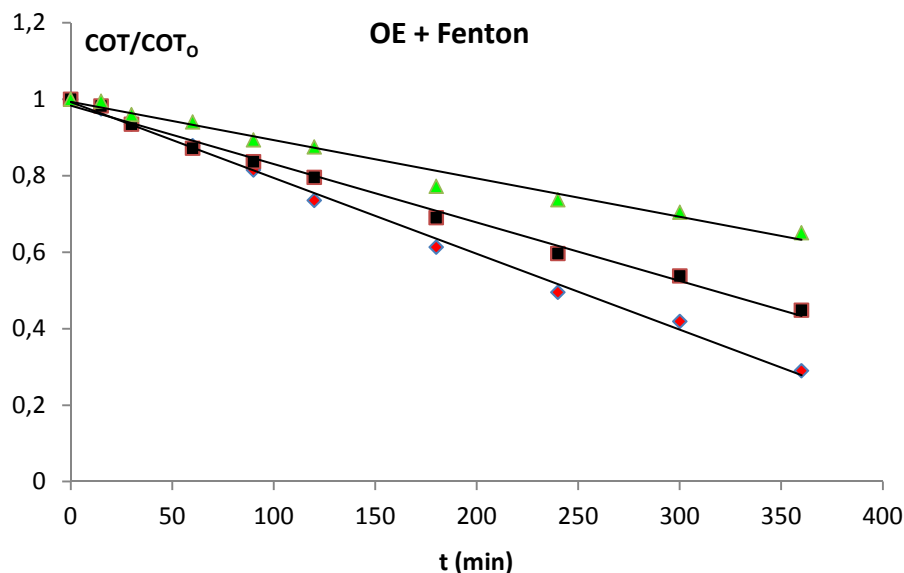
**Figura 3.25** - Decaimento normalizado do COT em função do tempo para o método de Oxidação Eletroquímica com  $H_2O_2$ ,  $Q = 400$  L/h,  $pH=3$ ,  $T = 35^\circ C$ ,  $[NaCl] = 0,1$  mol/L,  $[Metanol] = 0,225$  mol/L,  $[Glicerol] = 0,02$  mol/L;  $[H_2O_2] = 0,3$  mol/L ( $\blacktriangle$ ) i  $12$  mA/cm<sup>2</sup>; ( $\blacksquare$ ) i  $18$  mA/cm<sup>2</sup>; ( $\bullet$ ) i  $24$  mA/cm<sup>2</sup>.

### ***Processo de Oxidação Eletroquímica associado ao processo Fenton***

Na Figura 3.26 é possível notar o decaimento normalizado do COT, comparando as diferentes densidades de correntes ao longo de 360 minutos de experimento. Utilizando o método de oxidação eletroquímica com adição de peróxido de hidrogênio com uma concentração de  $0,3$  mol/L de  $H_2O_2$  e adição de sulfato ferroso heptahidratado com uma concentração  $0,150$  mol/L com densidade de corrente igual a  $24$  mA/cm<sup>2</sup> conseguiu a diminuir a concentração do COT em  $57,22\%$ , ao aplicarmos uma densidade de  $18$  mA/cm<sup>2</sup> ( $50,05\%$ ), e  $12$  mA/cm<sup>2</sup> ( $30,88\%$ ). Ao estudar a oxidação da rotenona, uma substância química inodora usada como inseticida, DHAOUADI *et al.*, (2009) utilizando  $0,2$  mol/L de  $Fe^{+2}$ ,  $pH 3$ , provou que foi possível reduzir o DQO em  $97\%$  após oito horas de experimento. ZHAO *et al.*, (2012) também utilizando o método combinando oxidação eletroquímica associado ao



processo Fenton, observou o decaimento do COT em um solução contendo imidacloprida (inseticida) de 90% em 120 minutos com pH 3, utilizando ânodo de DDB e cátodo de areogel de carbono ativado.

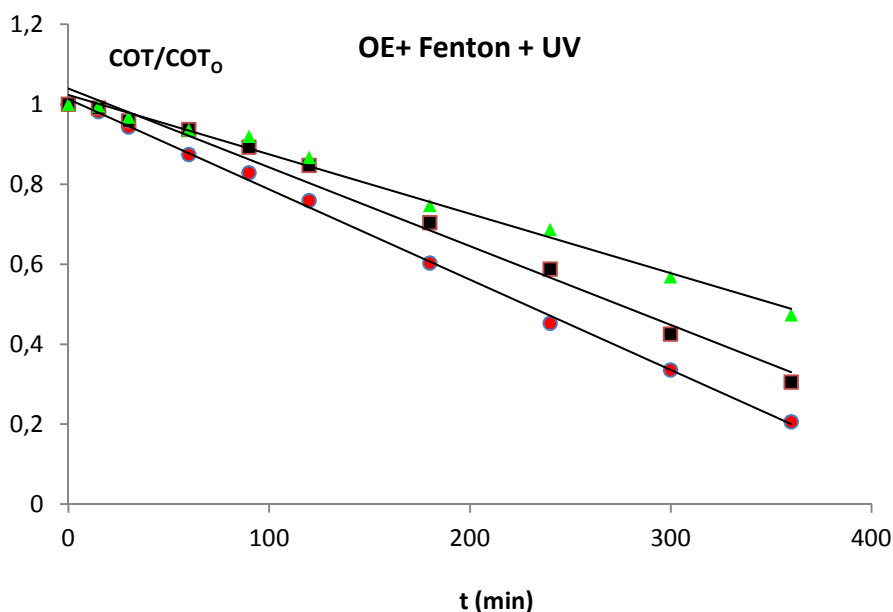


**Figura 3.26** - Decaimento normalizado do COT em função do tempo para o método de Oxidação Eletroquímica associado ao processo Fenton  $Q = 400$  L/h,  $\text{pH}=3$ ,  $T=35^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0,1$  mol/L,  $[\text{Metanol}] = 0,225$  mol/L,  $[\text{Glicerol}] = 0,02$  mol/L;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,3$  mol/L,  $[\text{Fe}^{+2}] = 0,5$  m mol/L), ( $\Delta$ ) *i* 12 mA/cm<sup>2</sup>; ( $\blacksquare$ ) *i* 18 mA/cm<sup>2</sup>; ( $\bullet$ ) *i* 24 mA/cm<sup>2</sup>.

### ***Processo de Oxidação Eletroquímica associado ao processo Foto-Fenton***

O decaimento normalizado do COT é mostrado na Figura 3.27 comparando as diferentes densidades de correntes ao longo de 360 minutos de experimento. Utilizando o método de OE/Processo Foto-Fenton com uma concentração de 0,3 mol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , adição de sulfato ferroso heptahidratado com uma concentração 0,150 mol/L e lâmpada UV de 55W com densidade de corrente igual a 24 mA/cm<sup>2</sup> conseguiu-se diminuir a concentração do COT em 79,45%, ao aplicarmos uma densidade de 18 mA/cm<sup>2</sup> (69,55%), e 12 mA/cm<sup>2</sup> (52,66%). EL-GHENYMY *et al.*, (2012) efetuou experimentos para degradar uma solução contendo 2390 mg/L de sulfanilamida (medicamento) com pH 3, fotoeletro-Fenton, utilizando um reator de tanque agitado equipado com um ânodo de 3 cm<sup>2</sup> de diamante dopado com boro

(DDB), um cátodo de carbono-politetrafluoretileno (PTFE) também com 3 cm<sup>2</sup> de área e lâmpada UV com potência de 5 W/m<sup>2</sup>, utilizando densidade de corrente de 100 mA/cm<sup>2</sup>, os autores conseguiram um decaimento de 99% do contaminante em 240 min. Ao comparar estudos de EL-GHENYMY *et al.*, (2012) observamos que foi aplicado uma densidade de corrente quatro vezes maior que este trabalho, para alcançar o resultado.



**Figura 3.27** - Decaimento normalizado do COT em função do tempo para o método de OE/Processo Foto-Fenton, Q = 400 L/h, pH = 3, T = 35°C, [NaCl] = 0,1 mol/L, [Metanol] = 0,225 mol/L, [Glicerol] = 0,02 mol/L; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,3 mol/L, [Fe<sup>+2</sup>] = 0,5 m mol/L, (▲) i = 12 mA/cm<sup>2</sup>; (■) i = 18 mA/cm<sup>2</sup>; (●) i = 24 mA/cm<sup>2</sup>.

#### ***Comparação de métodos para tratamento do efluente do Biodiesel***

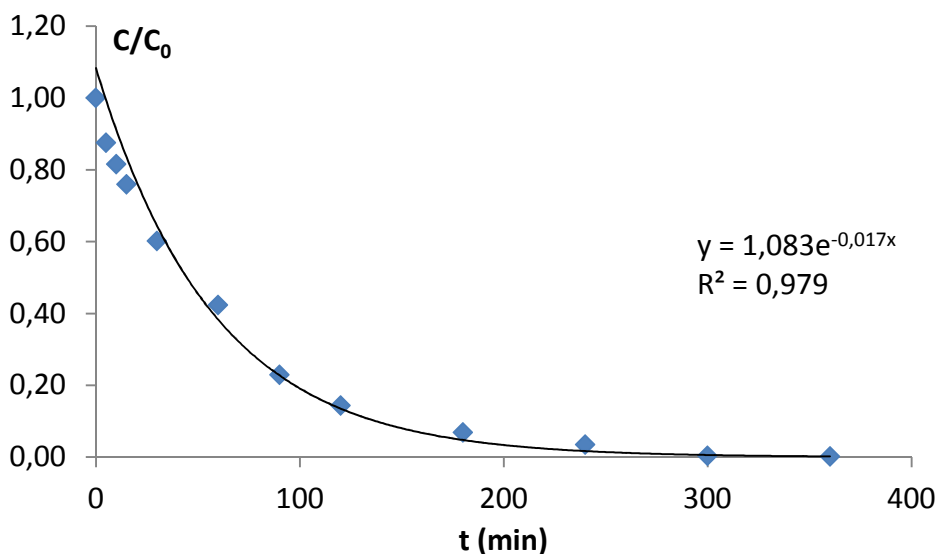
Diversos métodos para ao tratamento do efluente de lavagem do biodiesel são estudados, na medida em que a produção do biodiesel aumenta, aumentam também os estudos que visam o tratamento deste efluente. Para comparar a eficiências de remoção do método desenvolvido neste trabalho com os diversos estudos efetuados por outros autores, assim como os tempos de duração, modelo do reator, tipos dos eletrodos, cada processo esta sumarizado na Tabela 5.9, onde estão somente os processos que utilizaram pelo menos um tratamento eletroquímico. É possível notar que os resultados obtidos neste trabalho estão dentro do esperado para o tratamento do referido efluente quando, chegando a degradar quase 100% do metanol e do glicerol.

**Tabela 5.9** – Comparação entre os resultados deste trabalho com os trabalhos de diversos autores que trataram o efluente do biodiesel com processos eletroquímicos.

Método	Parâmetro monitorado	Remoção	Tipo de ânodo	Tipo de cátodo	Tipo de reator	Densidade de corrente	Tempo de retenção	Fonte
		%				mA/cm <sup>2</sup>		
Eletrocoagulação	Glicerol	3,50						SRIRANGSAN e CHAVALPARIT (2009)
	Metanol	16,90	Al	Al	CSTR	8,32	25 min	
	DQO	55,70						
Eletrocoagulação	DQO	55,01	Al	Grafite	CSTR	20,08	23 min	CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009)
Eletrocoagulação/ codigestão anaeróbia	DQO	81,00	Al	Al	CSTR	18,63	30min+45h	SILES <i>et al.</i> (2010)
OE / Ozônio	DQO	81,20						PATIÑO <i>et al</i> (2012)
	COT	79,41	DDB	Zircônio	CSTR	40,00		
	Metanol	54,45						
Químico / Eletrocoagulação	DQO	38,94						NGAMLERDPOKIN <i>et al.</i> , (2011)
	DBO	76,32	Fe	Fe	CSTR	12,42	20min+4h	
	TOG	99,36						
Químico / OE	DQO	84,00						PATTARALUK <i>et al.</i> (2010)
	DBO	67,00	Ti/RuO <sub>2</sub>	Platina	CSTR	5,51	7h	
	TOG	100,00						
OE	COT	57,22						
OE/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	COT	58,60						
OFE	COT	67,46						
OE/Processo Fenton	COT	70,97	Ti/Ru <sub>0,36</sub> Ti <sub>0,64</sub> O <sub>2</sub>	Inox	PFR	24,00	260 min	Este trabalho
OE/Processo FotoFenton	COT	79,18						
	Metanol	99,83						
	Glicerol	99,93						

### Estudo da degradação do metanol e do glicerol

Com as condições do melhor resultado nos processos de degradação do metanol e glicerol obtidos pelos diversos métodos oxidativos testados, baseados no decaimento do COT foram efetuados novos experimentos para confirmar os resultados e colher amostras para análise específica, das concentrações ao longo do tempo, do metanol e do glicerol. Foi plotado a variação da concentração normalizada em função do tempo, como pode ser observado na Figura 3.28 para o metanol e Figura 3.29 para o glicerol. Com esta condição foi possível chegar a uma degradação de 99,83 % do metanol e 99,93 % para o glicerol. Nota-se que o decaimento da concentração de metanol e do glicerol está descrito em forma de uma curva exponencial como esperado para um reator PFR (TRINIDAD e WALSH, 1998), diferindo do decaimento do COT, que foi em menor proporção (máximo de 79,5%) provavelmente por conta da geração de substâncias intermediárias oriundas da degradação dos poluentes.

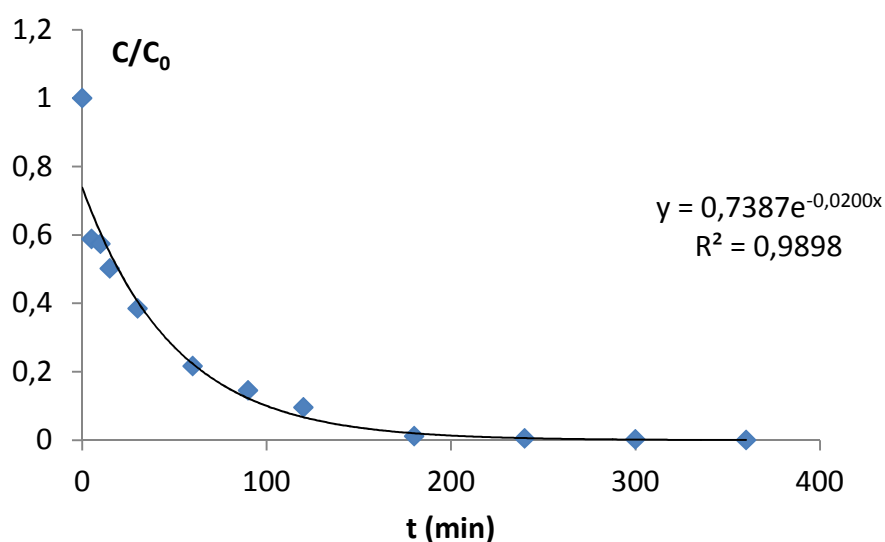


**Figura 3.28** - Decaimento normalizado da concentração do metanol em função do tempo para o método de OE/Processo FotoFenton,  $Q = 400$  L/h,  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0,1$  mol/L,  $[\text{Metanol}] = 0,225$  mol/L,  $[\text{Glicerol}] = 0,02$  mol/L;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,3$  mol/L,  $[\text{Fe}^{+2}] = 0,5$  mol/L,  $i = 24$  mA/cm<sup>2</sup>.

Pode-se notar também nas Figuras 5.18 e 5.19 que o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi próximo a 1, onde igual a  $R^2 = 0,979$  para o metanol e  $R^2 = 0,989$  para o glicerol, também é possível determinar a constante cinética  $k' = 0,017$  molL/min para o metanol e  $k' = 0,020$  molL/min para o glicerol. As equações que representam a curva de degradação são:

$$\frac{C}{C_0} = 0,7387e^{-0,020 t} \quad \text{para o Glicerol}$$

$$\frac{C}{C_0} = 1,083e^{-0,017 t} \quad \text{para o Metanol}$$



**Figura 3.29** - Decaimento normalizado da concentração do glicerol em função do tempo para o método de OE/Processo FotoFenton,  $Q = 400$  L/h,  $pH = 3$ ,  $T = 35^\circ C$ ,  $[NaCl] = 0,1$  mol/L,  $[Metanol] = 0,225$  mol/L,  $[Glicerol] = 0,02$  mol/L;  $[H_2O_2] = 0,3$  mol/L,  $[Fe^{+2}] = 0,5$  mol/L,  $i = 24$  mA/cm<sup>2</sup>.

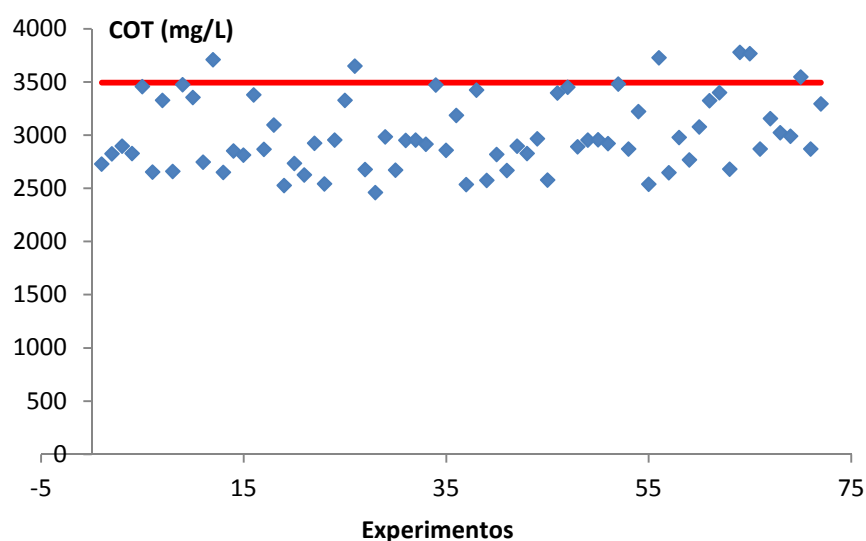
Utilizando as equações 4.9  $X_A^P$  é a taxa de conversão de uma simples passagem e 4.11  $X_{A,T}^P$  e representa a taxa de conversão dependente do número de reciclo, encontramos que  $X_A^P = 1,00$  e  $X_{A,T}^P = 0,54$ , notou-se que a taxa de conversão teórica é muito próxima da média das taxas de decaimento do COT que foi de 0,53.

$$X_A^{PFR} = 1 - \exp\left(\frac{-K_m A}{Q}\right) \quad (4.9)$$

$$X_{A,\dagger}^{PFR} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\dagger_T} X_A\right)^{PFR} \quad (4.11)$$

Para as análises finais do processo de degradação efetuamos o cálculo do tempo de meia vida do metanol e do glicerol onde observamos que para o metanol metade da concentração já havia sido consumida em 38 minutos em quanto que para o glicerol este tempo ocorreu em 34 minutos. O tempo de meia vida é um parâmetro que pode ser utilizado para a tomada de decisão, podendo o pesquisador decidir parar a reação no ponto de equilíbrio financeiro ou buscar correlação da degradação com demais variáveis do sistema como a densidade de corrente, temperatura entre outras.

Seguindo com a análise dos dados coletados, efetuamos a comparação do COT teórico com os valores experimentais e calculamos o erro médio dos valores experimentais que são 16,42 % menores que o valor teórico da solução que é de 3496 mg/L, onde o metanol contribui com 689 mg/L e o glicerol 2806 mg/L. Na Figura 3.30 nota-se a dispersão das 72 medições efetuadas no tempo zero dos experimentos, onde é possível notar que 74% das medições ficaram abaixo do valor teórico, tal erro pode ter sido gerado pela evaporação do metanol, erro de diluição entre outros.



**Figura 3.30** – Medições experimentais do COT (■) do tempo zero de cada experimento efetuado, linha vermelha valor teórico do COT.

Após análise dos dados obtidos é possível afirmar que as características fluido dinâmicas do reator que se aproxima de um reator teórico com fluxo pistonado como provado no estudo da DTR foi importante para que fosse possível uma degradação próxima do 100% dos poluentes do efluente modelo. Contudo o tempo de reação não foi o suficiente para minimizar o COT devido à formação de substâncias intermediárias oriundas do metanol e do glicerol.

É possível também afirmar que a taxa de remoção dos poluentes é diretamente proporcional a densidade de corrente aplicada ao reator, mas o tempo de meia vida do metanol e glicerol mostra que após este tempo a densidade de corrente pode ser diminuída e o processo poderia ter o seu custo diminuído. Como comprovado nos experimentos de transferência de massa que indicou uma grande turbulência do efluente no interior do reator promovendo o aumento do contato dos poluentes com a face dos eletrodos colaborando com o sucesso da remoção destes poluentes.

Os resultados comprovam a eficiência do reator confeccionado durante este trabalho que será registrado como uma patente devido ao caráter inédito do direcionamento do fluxo em formato helicoidal.

### **Conclusões**

- ✓ Foi concluído que o processo que combina todos os métodos simultaneamente, OE / Processo FotoFenton com a aplicação de  $24\text{mA}/\text{cm}^2$  mostrou-se o mais eficiente método, chegando a degradar 79,5% do COT em 360 min de operação.
- ✓ Foi concluído que o processo que combina todos os métodos simultaneamente, OE / Processo FotoFenton com a aplicação de  $24\text{mA}/\text{cm}^2$  mostrou-se o mais eficiente método, chegando a degradar 99,83% do metanol e 99,93% do glicerol em 360 min de operação.



### Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Melhoria no sistema de troca de calor do reator.
- ✓ Melhoria nas conexões elétricas do reator.
- ✓ Novos estudos para eletrogeração *in situ* de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- ✓ Estudo da distribuição da corrente e do potencial nos eletrodos.
- ✓ Estudo dos produtos intermediários do metanol e glicerol durante o processo de degradação.
- ✓ Registrar ao longo do tempo dos experimentos as variáveis do sistema como: corrente, potencial, temperatura, pH, condutividade, vazões.
- ✓ *Scale-up* do reator para uso semi-industrial.
- ✓ Análise de custos de todos os tratamentos objeto desta tese.

## REFERÊNCIAS

- ALMAZÁN-RUIZ, F. J.; CABALLERO, F. V.; CRUZ-DÍAZ, M. R.; RIVERO, E. P.; GONZÁLEZ, I. Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for Cu (II) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen, *Electrochimica Acta*, 77, p 262–271, 2012.
- ANA- Agência Nacional das Águas: <http://conjuntura.ana.gov.br/>, acesso em 26 junho de 2012.
- ANGELIS, D. F.; CORSO, C.R; BIDOIA, E.D; MORAES, P.B.; DOMINGOS, R.N.; ROCHA FILHO, R.C. Eletrólise de resíduos poluidores. I – Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos, *Química Nova*, 21, número 1, p. 21-24, 1998.
- BABUPONNUSAMI, A., MUTHUKUMAR, K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron, *Separation and Purification Technology*, 98 p. 130–135, 2012.
- BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 p. 1226–1235, 2013.
- BARD, A.J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical methods fundamentals and applications – 2nd edition, *John Wiley & Sons, INC*; New York, 2001.
- BERGMANN, J.C.; TUPINAMBÁ, D.D.; COSTA, O.Y.A. ALMEIDA, J.R.M.; BARRETO, C.C; QUIRINO, B.F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21 p. 411–420, 2013.
- BIANCHI, C.L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals, *Catalysis Today*, 204, p.102-103, 2005.
- BRILLAS, E., SIRE'S, S. OTURAN, A. M.; Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemistry Review*, 109, p. 6570–6631, 2009.

- BRILLAS, ENRIC. Electro-Fenton, UVA Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton Treatments of Organics in Waters Using a Boron-Doped Diamond Anode: A Review, *Journal of the Mexican Chemical Society*,58(3), p. 239-255, 2014.
- BRILLAS E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of waste waters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*,166–167 p. 603–643, 2015.
- CAVALCANTI, E., B.; GARCIA-SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. *Water Research*. 47 p. 1803-1815, 2103.
- CHAVALPARIT, O; ONGWANDEE, M.; Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *Journal of Environmental Science*,21, p. 1491-1496, 2009.
- CHAN, P. Y; EL-DIN, M. G; BOLTON; J. R. A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process, *Water Research*,46 p. 5672-5682, 2013.
- CAREGNATO, P.; ROSSO, J. A.; SOLER, J. M.;ARQUES, A.; MÁRTIRE, O. D.; GONZALEZ, M., C. Chloride anion effect on the advanced oxidation processes of methidathion and dimethoate: Role of Cl<sub>2</sub> radical, *Water Research*,47 p. 351-362, 2013.
- COKER, A. K & KAYODE C. A. Residence Time Distributions in Flow Reactors, *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, p. 663-761, 2001.
- COLLI, A.N.; BISANG, J.M. Generalized study of the temporal behaviour in recirculating electrochemical reactor systems, *Electrochemical Acta*,58, p. 406– 416, 2011.
- COLLI, A.N.; TOELZER, R.; BERGMANN, M.E.H.; BISANG J.M.; Mass-transfer studies in an electrochemical reactor with a small interelectrode gap, *Electrochemical Acta*,100 p. 78– 84, 2013.

- DINIZ FILHO, L.L. Agricultura e mercado no Brasil: revendo as visões da geografia sobre os condicionantes da produção agrícola no capitalismo, *Espaço Geográfico*, 23, p. 124-158, 2011.
- DHAOUADI, A.; MONSER, L.; ADHOUM, N.; Anodic oxidation and electro-Fenton treatment of rotenone. *Electrochimica Acta* 54 p. 4473–4480, 2009.
- EL-GHENYMY, A.; OTURAN, N.; OTURAN, M.A.; GARRIDO, J.A.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Comparative electro-Fenton and UVA fotoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor, *Chemical Engineering Journal*, 234, p. 115–123, 2013.
- FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, n. 4, p. 899-910, 1894.
- FRÉTY, R.; ROCHA, M. DA G. C.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M; PADILHA, J. F; BORGES, LUIZ E. P; GONZALEZ, W. A. Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: alternative processes to transesterification, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, p. 1206-1220, 2011
- FRÍAS-FERRER, A.; TUDELA, I.; LOUISNARD, O.; SÁEZ, V.; ESCLAPEZ, M. D.; DÍEZ-GARCÍA, M. I.; BONETE, P.; GONZÁLEZ-GARCÍA J. Optimized design of an electrochemical filter-press reactor using CFD methods, *Chemical Engineering Journal*, 169, p 270–281, 2011.
- FOGLER, H. SCOTT. Elementos de Engenharia das Reações Químicas - 4ª Ed. 2009, cap. 13, p. 748 a 802, Editora LTC, Rio de Janeiro.
- JENSEN J. H. Introducing fluid dynamics using dimensional analysis, *American Association of Physics Teachers*, 81, p. 688-694, 2013.
- GARCIA-SEGURA, S.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; ARIAS, F. C. C.; ENRIC BRILLAS, E.; Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Water Research*, 46, p. 2067 e 2076, 2012.
- GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, 86, n.2, p. 1097 -1107, 2005.

- GOLDANI E.; BONI, L. A. B. DE; FRANKENBERG C. L. C; CANTELLI M. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel, Anais do II Simpósio Estadual de Agroenergia – II Reunião Técnica Anual de Agroenergia, Porto Alegre, Brasil, 2008.
- GRIFFITHS, M.; PONCE DE LEÓN, C.; WALSH, F. C. Mass Transport in the Rectangular Channel of a Filter-Press Electrolyzer (the FM01-LC Reactor), *American Institute of Chemical Engineers*, 51, nº 2, p. 608-687, 2005.
- GU, L.; NIE, J.Y.; ZHU, N. W. WANG; L., YUAN; H. P.; SHOU, Z. Enhanced Fenton's degradation of real naphthalene dye intermediate wastewater containing 6-nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid: A pilot scale study, *Chemical Engineering Journal*, 189–190, p. 108–116, 2012.
- HUSSAIN, S ;SHAIKH,S.; FAROOQUI, M.; COD reduction of waste water streams of active pharmaceutical ingredient – Atenolol manufacturing unit by advanced oxidation-Fenton process, *Journal of Saudi Chemical Society*, 17, p 199–202, 2013.
- KNOTHE, G.; KRAHL J.; GERPEN, J. V.; RAMOS.L. P. Manual de Biodiesel, Edgard Blucher, São Paulo, 2006.
- KNOTHE, G. Historical Perspectives on Biofuels, *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Comprehensive Renewable Energy*, 5, p. 11-14, 2012.
- KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M. e JAMROENSAN, A.; Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process, *Journal of Environmental Management*, 86, p. 545-553, 2008.
- LAPERTOT, M.; PULGARÍN, C.; FERNÁNDEZ-IBÁÑAZ, P.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALATO, S. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*, 40, p. 1086–1094, 2006.
- LAPERTOT, M.; EBRAHIMI, S.; DAZIO, S.; RUBINELLI, A.; PULGARIN, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, p. 34–40, 2007.

- KRAEMER, M. E. P. e TINOCO, J. E. P. Contabilidade e gestão ambiental, Atlas, São Paulo, 2004.
- LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas, 3ª Ed, cap. 11, p. 214-236, Editora Blücher, São Paulo, 2000.
- LEONETI, A. B.; LEONETI, V. A.; OLIVEIRA, S. V. W. B. de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol, *Renewable Energy*, 45, p. 138-145, 2012.
- LIMING, D.; ZEMIN, Q.; Electric flocculation treatment method for wastewater. CN 104709979 A , 2015
- MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, p. 990–1003, 2013.
- MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J. Thegalvanostatic oxidation of aldehydes to acids on  $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$  electrodes using a filter-press cell, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 14, nº1, p. 65-70, 2003.
- MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, p. 1300-1311, 2007.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, p. 105–145, 2009.
- MARCINIUK, L. L. Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais – Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, 27 de fevereiro de 2007.
- MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S.-Y.; SHANKS, B. Organosulfonic acid functionalized mesoporoussilicas for the esterification of fatty acid, *Journal Catalises*, 32, p. 329-336, 2003.
- MÉLO, T. J. A.; CANEVAROLO JR, S V. Determinação da Distribuição de Tempos de Residência em Tempo Real no Processamento Reativo de Blendas Poliméricas, *Revista Polímeros*, 12, nº4, p. 255-264, 2002.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA

<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html> acesso em 15/09/2012 13:59h

MINISTÉRIOS DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO - 27/03/2013 10:58

[http://www.mda.gov.br/portal/noticias/item?item\\_id=12292082](http://www.mda.gov.br/portal/noticias/item?item_id=12292082), acesso em 22/09/2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Resolução CONAMA, n. 357, 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Resolução CONAMA, n. 430, 2011.

MISIC, T.; NAJDANOVIC-LUKIC, M.; NESIC L. Dimensional analysis in physics and the Buckingham theorem, *European Journal of Physics*, 31, p. 893–906, 2010.

MOUNIA, A. Y.; DJILALI, Z.; Electrochemical incineration of refractory organic pollution by electrochemically generated fenton's reagent. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54, nº 4, p. 1388-1393, 2012

NAVA, J.L.; NUNEZ, F.; GONZALEZ, I. Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0, *Electrochimica Acta*, 52, nº 9, p. 3229-3235, 2007.

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

NOGUEIRA R.F.P.; TROVÓ A.G.; SILVA M.R.A. & VILLA R.D. Fundamentos e Aplicações dos Processos Fenton e Foto-Fenton, *Química Nova*, 30, p. 400-408, 2007.

ONCU, N. B.; BALCIOGLU.I. A. Microwave-assisted chemical oxidation of biological waste sludge: Simultaneous micropollutant degradation and sludge solubilization, *Bioresource Technology*, 146, p. 126–134, 2013.

PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. L. EGUILUZ, K. I. B.; GIANCARLO R. SALAZAR-BANDA, G.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E.B. Tratamentos Dos Efluentes Gerados Na Produção De Biodiesel – Revisão, *Química Nova*, 35, nº2, São Paulo, 2012.

- PETRUCCI, E.; MONTANARO, D.; DI PALMA, L.; A Feasibility Study of Hydrogen Peroxide Electrogenation in Seawater for Environmental Remediation. *Chemical Engineering Transactions*, 28, p. 91-97, 2012
- PETROBRAS; <http://www.petrobras.com.br/rs2009/pt/relatorio-de-sustentabilidade/desempenho-operacional/biocombustiveis-e-energias-renovaveis/biodiesel/default.aspx> consultado em 2014.
- RIVERO, E. P.; RIVERA, F. F.; CRUZ-DÍAZ, M. R.; MAYENA, E.; GONZÁLEZ, I. Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, p. 1969–1978, 2012.
- SEDAHMED, G.H.; EL-TAWEEL, Y.A.; KONSOWA, A.H.; ABDEL-AZIZ, M.H. Mass transfer intensification in an annular electrochemical reactor by an inert fixed bed under various hydrodynamic conditions, *Chemical Engineering and Processing*, 50, p. 1122–1127, 2011.
- SEM WAL, S.; ARORA A.K.; BADONI, P.R; TULI, D.K.; Biodiesel production using heterogeneous catalysts, *Bioresource Technology*, 102, p. 2151–2161, 2011.
- SHIRAZI, M.M.A.; KARGARI, A.; BAZGIR, S; TABATABAEI, M.; SHIRAZI, M.J.A.; ABDULLAHA, M.S.; MATSUURA, T.; ISMAILA.F.; Characterization of electrospun polystyrene membrane for treatment of biodiesel's water-washing effluent using atomic force microscopy; *Desalination*, 329, p. 1–8, 2013.
- SILES, J. A.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing, *Bioresource Technology*, 101, p. 6315, 2010.
- SILVA, J. B. B.; SOUZA, I. G.; GERVASIO, A. P. G. Eletrodissolução eletroquímica em sistema de injeção em fluxo: uma alternativa rápida e eficiente para dissolução de ligas metálicas, *Química Nova*, 12, p. 244-250, 2000.
- SRIRANGSAN, A.; ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O. Treatment of Biodiesel Wastewater by Electrocoagulation Process, *Environment Asia*, 2, p. 15-19, 2009.



- SCIALDONE O.; GALIA A.; FILARDO G.; Electrochemical incineration of 1,2-dichloroethane: Effect of the electrode material, *Electrochimica Acta*, 53, 2008.
- SUEHARA, K.; KAWAMOTO Y.; FUJII, E.; KOHDA, J.; NAKANO Y.; YANO T. Biological Treatment of Wastewater Discharged from Biodiesel Fuel Production Plant with Alkali-Catalyzed Transesterification, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, N° 4, p. 437–442, 2005.
- PLETCHER, I. W. D.; WALSH, F. C.; MILLINGTON, J. P. Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies, *Journal of applied electrochemistry*, 21, p. 659-666, 1991.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, A. J.; ESPLUGA, S.; Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, p. 219–256, 2004.
- PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 44, n° 6, p. 963-971, November 2013.
- PONCE-DE-LEÓN C.; READE, G.W.; WHYTEB, I.; MALEB, S.E.; WALSH, F.C. Characterization of the reaction environment in a filter-press redox flow reactor, *Electrochimica Acta*, 52, p. 5815–5823, 2007.
- PRAMPARO, L.; PRUVOST J.; STUBER F.; FONT J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A.; LEGENTILHOMME, P.; LEGRAND J.; BENGGOA, C. Mixing and hydrodynamics investigation using CFD in a square-sectioned torus reactor in batch and continuous regimes, *Chemical Engineering Journal*, 137, p.386–395, 2008.
- RIVERA, F. F.; CRUZ-DÍAZ, R. M.; RIVERO, P. E.; GONZÁLEZ, I. Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed–closed boundary conditions, *Electrochimica Acta*, 56, p. 361–371, 2010.
- SANTOS, J.L.C.; GERALDES, V.; VELIZARRO, S; CRESPO, J.G. Characterization of fluid dynamics and mass-transfer in an electrochemical oxidation cell by experimental and CFD studies, *Chemical Engineering Journal*, 157, p. 379–392, 2010.

- SILVA, M. J. DA; SOUZA, S. N. M.; CHAVES, L. I.; ROSA, H. A.; SECCO, D.; SANTOS, R. F.; BARICATTI, R. A.; NOGUEIRA, C. E. C. Comparative analysis of engine generator performance using diesel oil and biodiesels available in Paraná State, Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17, p. 278-282, 2012.
- SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale, *Chemical Engineering Journal*, 228, p. 850–866, 2013.
- SILVA, R. C.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M. Anaerobic of industrial biodiesel wastewater by ASBR for methane production, *Applied Biochemical Biotchnology*, 170, p. 105-118, 2013.
- SUN, Y.P. e SCOTT, K.; Analysis of the influence of mass transfer on porous electrode performance, *Chemical Engineering Journal*, 102, nº1, p. 83-91, 2004.
- TRASATTI, Sergio; Electrodes of conductive metallic oxides, *Elsevier Scientific Pub. Co.*, 2000.
- TERRONES, Y. B.; VALENCIA, M. N. R. GALLEGOS A. A.; VARGAS, L.; GARCÍA, P.; Removal of Basic Blue 9 Dye by Hydrogen Peroxide Activated by Electrogenenerated  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  and Simultaneous Production of Hydrogen. *Journal of Environmental Protection*, 6, p. 781-791 2015.
- TRINIDAD P.; PONCE DE LEON, C.; WALSH, F.C. The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor, *Electrochimica Acta*, Vol.52, p. 604-613, 2006.
- TRINIDAD, P.; WALSH, F.; Conversion Expressions for Electrochemical Reactors which Operate under Mass Transport Controlled Reaction Conditions, Part I: Batch Reactor, PFR and CSTR. *International engineering education*, 14, No. 6, p. 431-441, 1998.
- VARANDA, M. G.; PINTO, G.; MARTINS F. Life cycle analysis of biodiesel production, *Fuel Processing Technology*, Vol.92, p. 1087–1094, 2011.
- VIEIRA, K. M.; NASCENTES, C. C.; MOTHEO, A. J.; AUGUSTI R.; Electrochemical Oxidation of Ethinylestradiol on a Commercial  $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$  DSA Electrode, *ISRN Environmental Chemistry*, 2013, Article ID 354848, p. 1-7, 2013.

- WALSH, F. C. A First Course in Electrochemical Engineering, *The Electrochemical Consultancy*, Chicago, 1993.
- WEN-CHIEN, H. e MING-CHIH, W.; Photoelectrochemical water treatment reactor; TW 201315688; 2013
- WEI, L.; ZHU, H.; MAO, X.; GAN, F.; Electrochemical oxidation process combined with UV photolysis for themineralization of nitrophenol in saline wastewater. *Separation and Purification Technology* 77, p. 18–25, 2011.
- XIA G.; LU Y. XU H.; Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. *Electrochimica Acta*, 158, p. 390-396, 2015.
- XU, M.; WANG, Q.; HAO, Y. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scalesolar photo-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 148, p. 103–109, 2007.
- ZAIAT, M.; PASSIG, F.H.; FORESTI, E. A mathematical model and criteria for designing horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactors for wastewater treatment, *Bioresource Technology*, 71, n° 3, p. 235-243, 2000.
- ZANIN, F. G.; MACEDO, A.; ARCHILHA, M. V. L. R.; WENDLER, E. P.; DOS SANTOS, A. A. A one-pot glycerol-based additive-blended ethyl biodiesel production: A green process, *Bioresource Technology*, 143, p. 126–130, 2013.
- ZHAO, H.; WANGA, Y.; WANGA, Y.; CAO, T.; ZHAO, G.; Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/activated carbon aerogel cathode: High activity, wide pH range and catalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 125 p. 120– 127, 2012
- ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN Y. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock, *Chemistry Reviews*, 108, p. 5253–5277, 2008.

## ANEXOS

### Anexo I

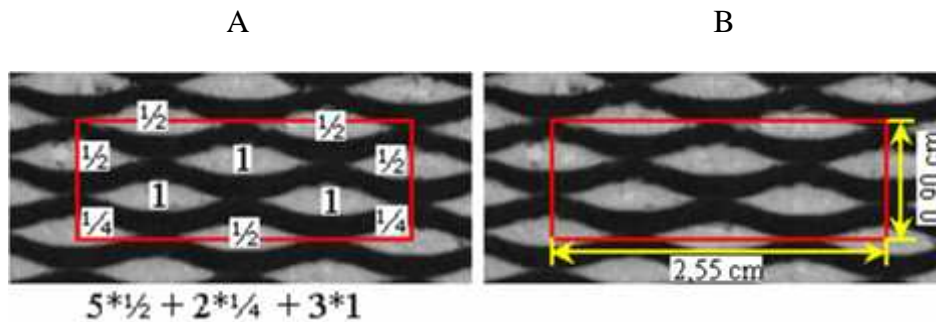
Determinação da área efetiva do ânodo de DSA<sup>®</sup> e do cátodo de aço inox 316.

#### A.1- Cálculo da área efetiva do ânodo (DSA<sup>®</sup>)

Para o cálculo da área do eletrodo de DSA<sup>®</sup>, foi utilizado um programa chamado Image Tool versão 3.00. Primeiramente, o eletrodo foi digitalizado, onde cada mm deste equivale a 7,976424 pxls e cada mm<sup>2</sup> equivale a 63,6233 pxls<sup>2</sup>. Com isso, a área de cada orifício do eletrodo (A<sub>0</sub>) é igual 507 pxls<sup>2</sup> que corresponde a 7,968 mm<sup>2</sup>.

Tomando-se uma área de referência do eletrodo DSA<sup>®</sup>, como mostra a Figura A.1:

Figura A. 1 - Área de referência do eletrodo de DSA<sup>®</sup>.



Foram contabilizadas as quantidades de orifícios existentes nesta área de referência mostrada na Figura A.1. Com isso, foi obtida uma densidade de orifício por área (G) igual a (6 orifícios)/(2,295 cm<sup>2</sup>) = (2,614 orifícios/cm<sup>2</sup>). Considerando a área total superficial do ânodo (A<sub>g</sub>) como sendo A<sub>g</sub> = 100 cm<sup>2</sup>, temos, então, 261,4 orifícios. Como cada orifício tem 0,07968 cm<sup>2</sup>, a área dos orifícios, em uma placa de 100 cm<sup>2</sup>, será igual a 20,83 cm<sup>2</sup>.

O perímetro de cada orifício (P) é igual 123,4 pxls, o que corresponde a 1,547 cm e a espessura do eletrodo (E) é de 0,14 cm.

A área interna (A<sub>i</sub>) de um orifício é dada por:

$$A_i = P \times E = 0,21658 \text{ cm}^2$$

A área total interna (A<sub>it</sub>) dos orifícios é dada por:

$$A_{it} = A_i \times n^\circ \text{ de orifícios} = 56,614 \text{ cm}^2$$

A área dos eletrodos sem os orifícios ( $A$ ) é dada por:

$$A_g = 100 \text{ cm}^2 - 20,83 \text{ cm}^2 = 79,17 \text{ cm}^2$$

A área efetiva total ( $A_T$ ) do eletrodo DSA é dada por:

$$A_T = 2 \times A_g + A_{it} = 214,95 \text{ cm}^2$$

### A3.2 - Determinação da área efetiva do cátodo (aço inox 316)

Tomando-se  $1,0 \text{ cm}^2$  de placa contém 14 furos

$$1 \text{ furo} \Rightarrow D = 1,5875 \text{ mm} = 0,15875 \text{ cm}$$

$$L = 1,10 \text{ mm} = 0,11 \text{ cm}$$

$$A_f = \pi \cdot D^2 / 4 = 0,01978 \text{ cm}^2$$

Temos que a área ativa para um orifício é dada por:

$$A_o = \pi \cdot D \cdot L = 0,0548 \text{ cm}^2$$

Para  $100 \text{ cm}^2$  da placa, temos uma área ativa total dada por:

$$A_{\text{ativa total}} = 2 \times (A_{\text{superficial}} - A_f (14)) + 14 \times A_o = \text{cm}^2$$

$$A_{\text{ativa total}} = 2 \times (100 - 0,01978 \times (14)) + 14 \times 0,0548 = \text{cm}^2$$

$$A_{\text{ativa total}} = 2 \times (100 - 0,2769) + 0,7672 = \text{cm}^2$$

$$A_{\text{ativa total}} = 199,45 + 0,7672 = \text{cm}^2$$

$$A_{\text{ativa total}} = 200,21 \text{ cm}^2$$