

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs) NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO BIODIESEL GERADOS NO
LABORATÓRIO DE PESQUISA DO NUCBIO/FEQUI**

AUTORA: JOYCE GARCIA SILVEIRA

UBERLÂNDIA – MG
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs) NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO BIODIESEL GERADOS NO
LABORATÓRIO DE PESQUISA DO NUCBIO/FEQUI**

AUTORA: JOYCE GARCIA SILVEIRA

**Monografia de graduação apresentada
à Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários
para a aprovação na disciplina de
Trabalho de Conclusão de Curso do
curso de Engenharia Química.**

**UBERLÂNDIA – MG
2017**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE JOYCE GARCIA SILVEIRA,
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 21 DE
DEZEMBRO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Patrícia Angélica Vieira
Orientador – FEQUI/UFU

Prof. Dra. Larissa Nayhara Soares Santana Faleiros
FEQUI/UFU

Ma. Natália Mazzarioli Terra
FEQUI/UFU

RESUMO

Em razão do constante aumento populacional e consequente maior gasto energético, novas tecnologias surgem como alternativas para substituição dos combustíveis fósseis. O biodiesel surge como uma valiosa alternativa no âmbito dos transportes. No entanto, as usinas de refinamento desse combustível geram grande quantidade de resíduo que deve ser devidamente tratado. Algumas técnicas convencionais se tornam inviáveis nesse tratamento, sendo necessária a avaliação de técnicas consideradas mais avançadas. No presente trabalho, avaliou-se o tratamento do efluente de biodiesel proveniente de um reator UASB do NUCBIO – UFU utilizando os processos Fenton e Foto – Fenton, visto a necessidade do tratamento dos efluentes gerados pelas práticas de pesquisa dos alunos. Os experimentos foram realizados sob agitação magnética por duas horas e as variáveis resposta para análise da eficiência dos processos foram a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT). Sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio foram utilizados como fonte de radicais hidroxila na proporção DQO (H_2O_2) (Fe^{2+}) = 1:4:2. Ambos os processos se mostraram satisfatórios no tratamento do efluente em questão, com uma eficiência de remoção de DQO de aproximadamente 70% e 80% para o processo Fenton e Foto – Fenton, respectivamente. No caso da remoção de COT, ambos os processos obtiveram eficiências próximas de 75%. No entanto, pela pequena diferença na eficiência de remoção de DQO entre os dois processos, o processo Fenton se torna mais viável nesse caso por razão da economia energética.

Palavras – chave: *biodiesel, processos oxidativos avançados, Fenton, Foto – Fenton*

ABSTRACT

Due to the constant population increase and consequent greater energy use, new technologies are emerging as better alternatives for replacing fossil fuels. Biodiesel appears as a valuable alternative for transport. Nevertheless, refining plants of this fuel generate large amount of waste, which must be properly treated. Some conventional techniques become unviable in this treatment, thus it is necessary the evaluation of more advanced techniques. This work evaluated the treatment of the biodiesel wastewater from a UASB reactor of the NUCBIO – UFU using Fenton and Photo – Fenton processes, since the need for treating the effluents generated by students' research practices. The experiments were performed under magnetic stirring during two hours, and the response variables for the process efficiency analysis were Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Organic Carbon (TOC). Ferrous sulfate and hydrogen peroxide were used as the source of hydroxyl radicals in the ratio $\text{COD}:[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:4:2$. Both processes were suitable for the treatment, with COD removal efficiency about 70% and 80% for Fenton and Photo – Fenton, respectively. Regarding TOC removal, both processes obtained efficiencies close to 75%. Nevertheless, due to the low difference in COD removal between the two processes, Fenton process is considered more feasible in this case due to energy savings.

Keywords: *biodiesel, advanced oxidative processes, Fenton, Photo – Fenton.*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BC – Bandas de Condução
BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
BV – Bandas de Valência
CERH – MG - Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental
COT - Carbono Orgânico Total
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCE – Dicloroetileno
DQO - Demanda Química de Oxigênio
FEQUI – Faculdade de Engenharia Química
NUCBIO – Núcleo de Processos Biotecnológicos
PCE - Percloroetileno
PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
POAs - Processos Oxidativos Avançados
TCE – Tricloroetileno
UFU – Universidade Federal de Uberlândia
USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Biodiesel	3
2.2. Tecnologias convencionais de tratamento de efluentes	5
2.3. Fundamentos da oxidação.....	6
2.4. Processos oxidativos avançados (POAs)	10
2.4.1. Sistemas Típicos de POAs	10
2.4.2. Vantagens e Desvantagens dos POAs	14
2.4.3. Fatores que influenciam o processo	15
2.4.4. Processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	17
2.4.5. Processo Foto – Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)	19
2.4.6. Vantagens e Desvantagens dos Processos Fenton e Foto – Fenton	20
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1. Efluente	22
3.2. Processo Fenton.....	22
3.3. Processo Foto-Fenton	23
3.4. Análises Quantitativas.....	24
3.4.1. Ensaio de DQO (Demanda Química de Oxigênio)	24
3.4.2. Análise de COT (Carbono Orgânico Total)	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5. CONCLUSÃO	29
ANEXOS	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1. INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento econômico e populacional mundial registrado nas últimas décadas, uma consequência imediata é o aumento do consumo de energia. Dessa maneira, surge a necessidade de novas fontes energéticas que sejam economicamente viáveis e que possuam impacto reduzido ao meio ambiente. Dentre as alternativas possíveis, o biodiesel aparece como potencial combustível substituto do diesel, uma fonte fóssil derivada do petróleo bruto (BRITO, 2015). O biodiesel é considerado uma fonte renovável de energia e é produzido através de óleos vegetais e gorduras animais, além de contribuir com a mitigação de emissões de CO₂, apresentar uma maior biodegradabilidade e baixo potencial tóxico (MITRE, 2012).

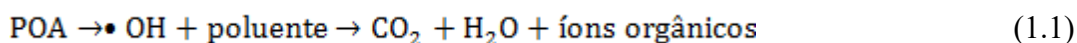
Apesar das vantagens conhecidas ao empregar biodiesel como combustível, é necessário uma avaliação mais precisa sobre todo o seu ciclo de vida, que envolve o cultivo de oleaginosas, processo produtivo, armazenamento, transporte, consumo e tratamento de resíduos (MITRE, 2012).

A etapa de refinamento do biodiesel utilizando água é fundamental para garantir sua qualidade. No entanto, um grande volume de água é contaminado por compostos orgânicos. Durante o refinamento do biodiesel, é necessário um volume três vezes maior de água para cada litro produzido. Essa água resultante do processo de lavagem apresenta-se quimicamente inadequada para ser lançada nos corpos hídricos, pois esse efluente possui alto teor de sabões, impurezas orgânicas (ésteres metílicos, acilgliceróis, metanol e glicerol), sais (cloreto e sulfato), resíduos de catalisador, além elevados teores de óleos não reagidos, sendo necessária a adoção de técnicas especiais de tratamento para este tipo de efluente (GONÇALVES, 2016).

Diferentemente dos efluentes domésticos, os contaminantes dos efluentes industriais são completamente variáveis, em todos os aspectos físico-químicos e biológicos, exigindo assim métodos de tratamento bem mais rigorosos. Tais contaminantes são formados por compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis, agrotóxicos, óleos e gorduras, metais pesados, recalcitrantes - moléculas de difícil degradação - surfactantes, lácteos, biocidas (como formol) e muitos outros (COSTA; CANGERANA, 2016). A poluição ambiental por meio de efluentes industriais desse tipo tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, tornando-se um grave problema ambiental e social. Os resíduos produzidos por essas indústrias contêm, em geral, poluentes tóxicos e bastante resistentes às técnicas convencionais de tratamento (SILVA, 2007). Um dos maiores desafios tecnológicos é a remoção de poluentes orgânicos e

por razão disso, a busca por novas tecnologias efetivas de tratamento tem crescido significativamente.

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) representam uma alternativa limpa e eficiente para o tratamento de compostos orgânicos. Os POAs são baseados em processos físico-químicos com a capacidade de alterar as estruturas químicas dos contaminantes presentes no efluente. Estes processos envolvem a geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), não seletivo e altamente oxidante. Pelo fato de possuir alto potencial padrão de redução, é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons orgânicos, como representado na Equação 1.1 (GASPARINI, 2011).



Dentre os POAs, os processos Fenton e Foto-Fenton têm chamado bastante atenção pelo fato de serem poderosas fontes de geração de radicais. Tais processos consistem na reação de substâncias orgânicas com radicais hidroxila, que são formados a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de íons ferrosos, convertendo grande variedade de poluentes orgânicos em produtos menos prejudiciais ou biodegradáveis, a um custo relativamente baixo dos reagentes utilizados no processo. Ambos os processos, Fenton e Foto-Fenton possuem os mesmos princípios, diferindo-se apenas pela utilização de luz ultravioleta no processo Foto-Fenton, o que aumenta a eficiência devido à uma maior velocidade de produção de radicais hidroxila e à reciclagem mais rápida do Fe^{2+} .

Pelo fato dos processos Fenton e Foto-Fenton empregarem altas concentrações de H_2O_2 , é recomendado que eles sejam utilizados como pré-tratamento ao processo biológico. No processo combinado, é utilizada uma concentração menor de H_2O_2 , o que permite uma melhoria na eficiência do processo biológico em etapa posterior, através do aumento da biodegradabilidade e da redução da toxicidade de águas residuais (MITRE, 2012).

O presente trabalho tem como objetivo geral aplicar os Processos Oxidativos Avançados (POAs) no tratamento de efluentes de biodiesel gerados no laboratório de pesquisa do NUCBIO/FEQUI. Os objetivos específicos incluem: realizar o levantamento bibliográfico referente às características gerais dos efluentes e aos POAs; tratar o efluente gerado no laboratório de pesquisa do NUCBIO/FEQUI aplicando POAs, no caso os processos Fenton e Foto-Fenton e, por fim, avaliar os resultados obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

O primeiro registro do uso de biocombustíveis no mundo se deu no final do século XIX, quando Rudolf Diesel utilizou, em um de seus motores, uma mistura de óleos vegetais. No entanto, por razão da queda nos valores do petróleo devido à descoberta de novos poços no início do século XX, o óleo vegetal foi descartado e esquecido por um longo período. Dessa maneira, o petróleo foi refinado a fim de ser utilizado como combustível nos motores desenvolvidos por Rudolf Diesel. Na segunda metade do século XX, houve uma diminuição das reservas de petróleo e consequentemente um aumento nos preços de exploração, o que fez com que os óleos vegetais retornassem como alternativa para substituir os combustíveis derivados de petróleo. Somado a isso, a crescente preocupação ambiental em relação aos efeitos do uso de combustíveis fósseis aumentou as pesquisas na busca de uma alternativa para o petróleo. Dessa forma, a utilização de biocombustíveis passou a ser considerada como uma alternativa para reduzir a emissão de gases que provocam o efeito estufa (BRITO, 2015).

No Brasil, a primeira utilização de combustíveis oriundos de biomassa se deu entre as décadas de 70 e 80 pelo Proálcool e pelo Programa de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (Pró-óleo), implementado pela Comissão Nacional de Energia em resposta ao desabastecimento de petróleo durante a crise nestes anos (GONÇALVES, 2015). O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), um programa interministerial do Governo Federal que visa a implementação da produção e do uso do biodiesel de maneira sustentável, com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional, com objetivo também de diminuir a dependência de importação do diesel, que é um derivado fóssil (ANP, 2017).

Dados do Boletim Mensal do Biodiesel de fevereiro de 2017 mostram que há 51 plantas produtoras de biodiesel no Brasil autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o que corresponde a uma capacidade total de autorizada de 20930,81 m³/dia. Além disso, há ainda três novas plantas autorizadas para construção e três autorizadas para expansão da capacidade de produção. Após o fim das obras das seis plantas e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção deverá ser aumentada em até 2947 m³/dia, representando um acréscimo de 14,08% na capacidade de produção atual.

De acordo com a ANP, “o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que pode ser obtido a partir de gorduras animais e espécies vegetais como

soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso.” No Brasil, usa-se a soja como principal matéria-prima para a produção de biodiesel. Em razão da presença de ésteres, o biodiesel possui uma maior polaridade quando comparado ao diesel e, portanto, maior afinidade em se ligar com a água. Pelo fato de suas moléculas não formarem ligações de hidrogênio entre si, seus pontos de fusão e ebulição são menores do que os dos álcoois e ácidos carboxílicos de massa molecular aproximada (MITRE, 2012). O produto final (Biodiesel B100) deve obrigatoriamente cumprir as especificações físico-químicas determinadas pela ANP para que possa ser utilizado como substituto total ou parcial do óleo diesel de petróleo em motores ciclodiesel automotivos (caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc). Uma parcela do biodiesel puro (B100) é adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo em proporções de acordo com a legislação brasileira em vigor (ANP, 2017).

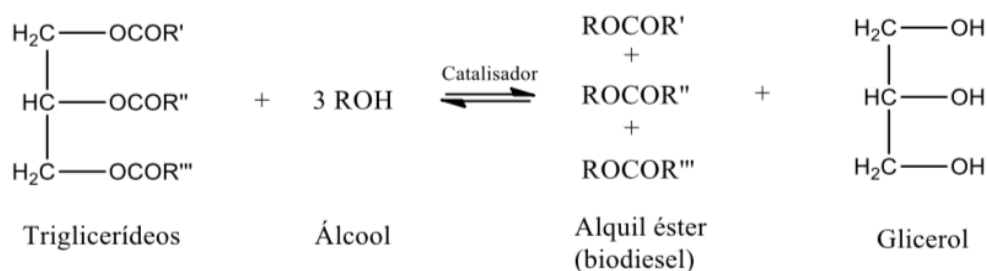


Figura 2.1 - Transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel (MENEGETTI, 2013)

O processo químico mais utilizado para a produção do biodiesel brasileiro é transesterificação alcalina, porém outros processos como craqueamento e esterificação também podem ser empregados. A Figura 2.1 representa a reação de produção de biodiesel a partir da transesterificação de uma mistura de triglicerídeos e álcool, na presença de um catalisador. A rota mais empregada é a transesterificação alcalina, que utiliza um catalisador básico, e apresenta melhor rendimento, menor tempo de reação e menor comprometimento de equipamentos devido à corrosão, quando comparado com rotas de catálise ácida, heterogênea ou enzimática (BRITO, 2015).

O processo simplificado da produção de biodiesel por transesterificação alcalina é representado na Figura 2.2. As principais etapas do processo são o preparo da matéria-prima, a reação de transesterificação, a separação da fase de éster (biodiesel bruto) do metanol/etanol e glicerina, a purificação da fase de éster, e por fim, a separação do biodiesel a partir do efluente.

Após a etapa de transesterificação, o glicerol é removido dos ésteres metílicos por decantação. Porém, a fim de atender aos critérios de qualidade estabelecidos na resolução ANP nº 45 de 25/08/2014, uma etapa de purificação é realizada para remover resíduos como glicerol, álcool, sabão e catalisador. Tal purificação é realizada por uma lavagem aquosa, que são gerados os efluentes da produção de biodiesel com alto teor de matéria orgânica e óleos e graxas. Por fim, uma lavagem a seco é realizada para retirar o resíduo de água, proveniente da lavagem aquosa (GONÇALVES, 2015).

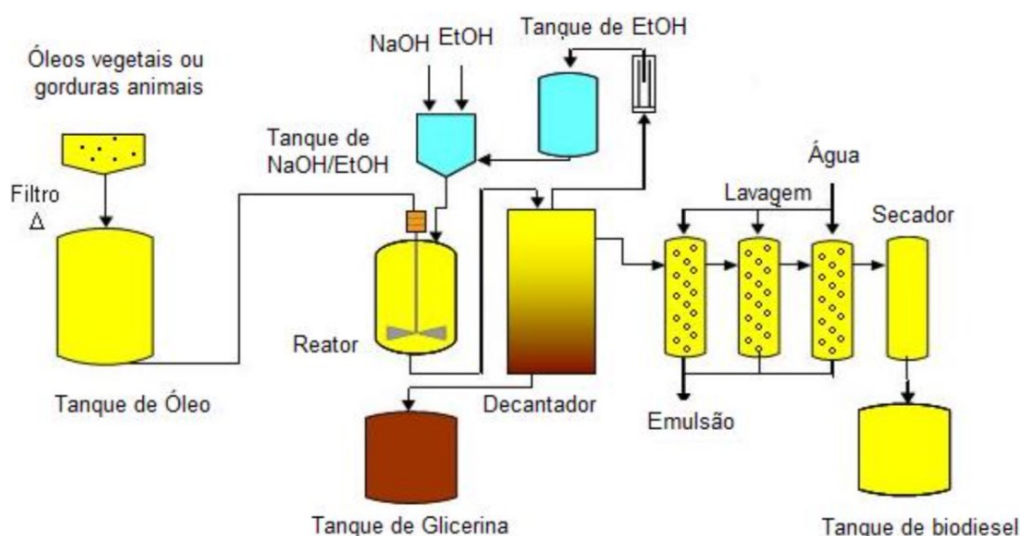


Figura 2.2 - Processo de obtenção de biodiesel por transesterificação alcalina (CHRISTOFF, 2006)

2.2. Tecnologias convencionais de tratamento de efluentes

De acordo com a resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução como em outras normas aplicáveis. Diversas técnicas para o tratamento de água e efluentes são utilizadas atualmente, e a seleção do método a ser utilizado é baseada nas características do efluente. Fatores operacionais como tempo de retenção, natureza do efluente, tamanho das partículas do poluente e temperatura, devem ser considerados (GONÇALVES, 2016). Dependendo das características do efluente e da eficiência de remoção dos contaminantes, os tratamentos convencionais são classificados em (FILHO, 2009):

Tratamento Preliminar: é empregado principalmente processos físicos cujo objetivo é remover sólidos grosseiros em suspensão, geralmente com granulometria superior a 0,25 mm.

Tratamento Primário: utilizado na remoção de sólidos em suspensão e parte da matéria orgânica e inorgânica, empregando decantadores, centrífugas, filtros e flotadores.

Tratamento Secundário: empregado a fim de remover sólidos dissolvidos, como proteínas, carboidratos e lipídeos, assim como sólidos suspensos finos. Esta etapa geralmente promove adequada remoção de DBO. Neste tipo de tratamento são utilizados:

- a. Tratamento biológico anaeróbio: são utilizadas bactérias anaeróbias e aeróbias facultativas em biorreatores como digestores de lodo, fossas sépticas, lagoas anaeróbias e reatores de fluxo ascendente;
- b. Tratamento biológico aeróbio: são utilizadas bactérias aeróbias e com isso é necessário o fornecimento de oxigênio constantemente para o efluente a ser tratado. Os biorreatores mais utilizados são lagoas aeradas, lagoas de estabilização, biodiscos, filtros biológicos e, principalmente, lodos ativados.

Tratamento Terciário: nesta etapa ocorre elevada remoção de matéria orgânica e nutrientes, como nitrogênio, sódio e fósforo, assim como remoção total ou diminuição de organismos patogênicos. Alguns exemplos são os processos de adsorção com carvão ativado, troca iônica, cloração e os POAs.

2.3. Fundamentos da oxidação

Os radicais hidroxila são capazes de transformar uma ampla variedade de poluentes orgânicos em CO_2 , H_2O e ânions orgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, como os radicais hidroxila, os quais possuem elevado potencial de redução, como mostrado na Equação 2.1 (GONÇALVES, 2016). São altamente oxidantes, cujo potencial de oxidação é de 2,80 V, menor apenas do que o do flúor, como mostrado na Tabela. 2.1.

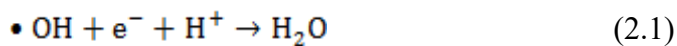


Tabela 2.1 – Potencial de oxidação para algumas espécies (USEPA, 1998)

Espécie oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio Atômico (¹ D)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Íon permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,57
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Iodo (I ₂)	0,54

A geração de radicais hidroxila pode ocorrer através de reações que envolvam fortes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO), ou irradiação ultravioleta (UV). Como os radicais hidroxila não reagem seletivamente, são capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos que possuam cinéticas de reação entre 10⁶ e 10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹, como apresentado no Quadro 2.1 (GONÇALVES, 2016).

Quadro 2.1 – Compostos oxidáveis pelo radical hidroxila (RODRIGUEZ et al., 2003).

Ácidos	Fórmico, glucônico, láctico, propiônico e tartárico
Álcoois	Benzil, terc-butil, etanol, etilenoglicol, glicerol, isopropanol, metanol e propenodiol
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutaraldeído e tricloroacetaldeído
Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, clorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno e trinitrotolueno
Aminas	Anilina, dietilamina, dimetil formamida, EDTA e n-propilamina
Corantes	Antraquinona, diazo e monoazo
Éteres	Tetrahydrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona e metil-etil-cetona

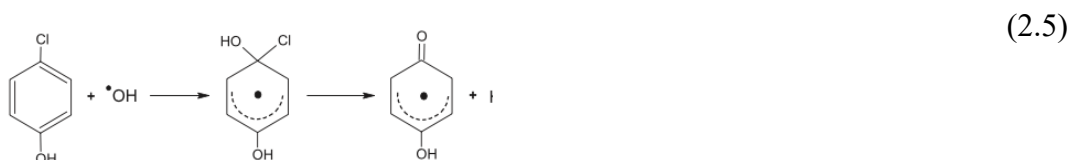
Dependendo da estrutura do efluente a ser tratado, os radicais hidroxila reagem com os contaminantes através de diferentes mecanismos, tais como abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência de elétrons e reações radical-radical (GASPARINI, 2011).

a. Abstração de hidrogênio: Os radicais hidroxila oxidam hidrocarbonetos alifáticos e compostos orgânicos saturados por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos. Após essa etapa, ocorre adição de oxigênio molecular e geram radicais peróxido, iniciando então reações oxidativas em cadeia, levando a mineralização do substrato, como mostrado nas Equações 2.2 e 2.3. Geralmente, essa reação ocorre com hidrocarbonetos alifáticos.





b. Adição eletrofílica: formação de radicais orgânicos através de compostos orgânicos que contêm ligações π , como mostrado nas Equações 2.4 e 2.5. Essa reação geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



c. Transferência de elétrons: ocorrem quando a abstração de hidrogênio e adição eletrofílica são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos halogenados e íons inorgânicos, como na Equação 2.6 abaixo.



d. Reações radical-radical:



A predominância da reação 2.7 ou 2.8 depende de vários fatores, como a presença e concentração de substratos orgânicos, assim como a recalcitrância.

2.4. Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs têm como princípio a oxidação da matéria orgânica em dióxido de carbono (CO_2), água e íons orgânicos. A grande vantagem desses processos reside no fato de serem considerados tratamentos destrutivos, ou seja, o contaminante não é apenas transferido de fase, mas sim degradado através de uma série de reações químicas. Em 1998, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) reconheceu a importância desses processos ao publicar o Handbook of Advanced Oxidation Processes (Manual de Processos Oxidativos Avançados, em tradução direta).

Os POAs consistem na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são altamente oxidantes e capazes de reagir com uma ampla classe de compostos orgânicos, conforme apresentado no Quadro 2.1. Estes processos têm sido utilizados como alternativas bastante promissoras no tratamento de efluentes e na remediação de solos contaminados com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes (SILVA, 2007).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por meio do uso de fortes agentes oxidantes tais como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), assim como através da radiação UV e da combinação do H_2O_2 com íons ferrosos. O tratamento de efluentes utilizando POAs pode obter a destruição de poluentes orgânicos, melhoria na biodegradabilidade, redução de toxicidade, além de redução de DQO, DBO e cor. Pelo fato de ser uma reação radicalar, no qual necessita de uma menor energia de ativação, ocorre de maneira consideravelmente rápida (DINIZ, 2015).

Para analisar a eficiência dos POAs, basicamente três parâmetros são analisados: produção e reatividade do radical gerado, capacidade de reação entre o substrato radicalar formado e o oxigênio molecular presente no meio (SILVA, 2007).

2.4.1. Sistemas Típicos de POAs

Os POAs podem ser classificados em dois grandes grupos. De acordo com POYATOS et al. (2010) E TEIXEIRA E JARDIM (2004), são classificados em heterogêneos os POAs que utilizam catalisadores sólidos, enquanto os demais são classificados como homogêneos.

Os POAs que mais se destacam no processo de oxidação são: reagente de Fenton, persulfato de potássio, permanganato de potássio, ozônio e fotocatalise heterogênea. Algumas

dessas técnicas necessitam o uso de radiação UV, o que pode tornar o custo do processo consideravelmente alto. Uma possibilidade para reduzir tais custos seria o uso de luz solar ao invés da lâmpada UV (SILVA, 2007).

Vários estudos apontam que a utilização de dois processos combinados reúne uma série de vantagens associadas aos dois tipos escolhidos. Uma alternativa seria utilizar o processo Fenton e a fotocatalise. O primeiro degrada de maneira rápida os compostos alvos, enquanto o segundo age como um polimento do tratamento, degradando qualquer intermediário que possa ser gerado no meio.

A Figura 2.3 mostra os sistemas típicos de POAs utilizados atualmente, divididos em homogêneos e heterogêneos.

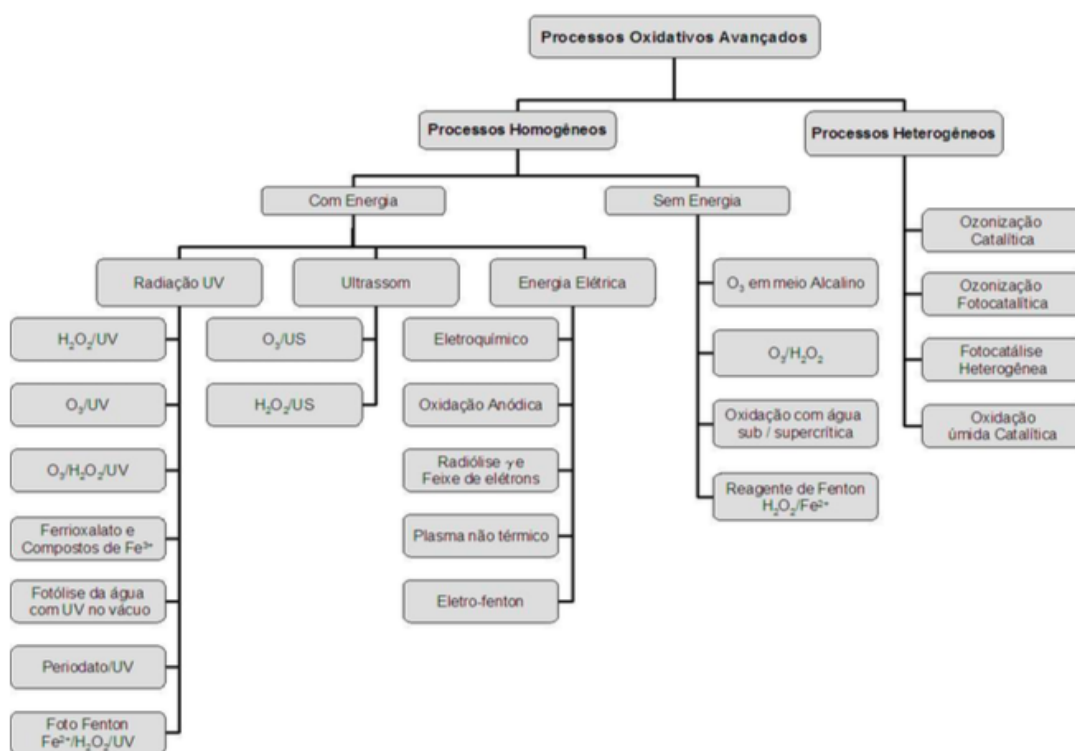


Figura 2.3 – Sistemas Típicos de POAs (POYATOS et al., 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

2.4.1.1. Ozônio

O ozônio é considerado um poderoso oxidante que tem sido utilizado no tratamento de efluentes industriais e águas potáveis que, além de ser capaz de destruir moléculas contaminantes, possui alto poder de desinfecção, sendo capaz de eliminar microrganismos patógenos como vírus e bactérias.

Essa técnica pode ser aplicada na fase líquida ou gasosa, dependendo das condições do meio, e pode ser decomposto por via catalítica, produzindo o radical $\bullet\text{OH}$. Quando associado a radiação UV, seu poder oxidante aumenta significativamente, em razão da geração do forte oxidante radical hidroxila (Equações 2.9 e 2.10)



Em alguns casos, pode-se combinar peróxido de hidrogênio com o O_3 para melhor desempenho dessa técnica, gerando ainda mais radicais hidroxila (SILVA, 2007).

2.4.1.2. Fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2

A fotocatálise heterogênea tem a capacidade de degradar uma ampla variedade de compostos orgânicos (alcanos, organoclorados, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes), levando à total mineralização dos poluentes, gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente (SILVA, 2007).

A técnica de fotocatálise heterogênea requer a ativação de um semicondutor, geralmente TiO_2 , por luz solar artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região formada entre essas duas bandas chamada de “*bandgap*”. O esquema de um semicondutor está representado na Figura 2.4. A absorção de fótons com energia maior que a energia de *bandgap* resulta no incremento de um elétron da BV para a BC, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na BV. Tais lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5V, os quais são medidos contra um eletrodo de calomelano saturado. Este potencial é suficiente para gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, podendo oxidar o contaminante orgânico posteriormente. A eficiência da fotocatálise se dá através da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o

processo de recombinação do par de elétron/lacuna, resultando na liberação de calor (HIGARASHI, 1999).

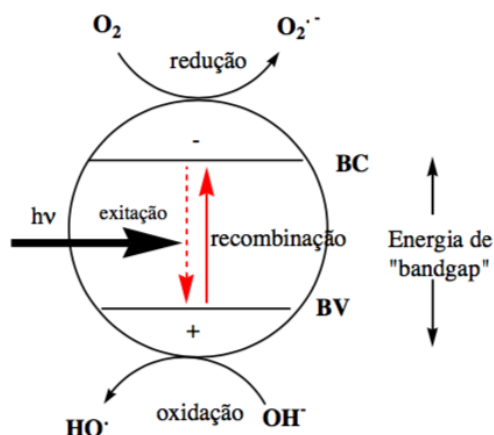


Figura 2.4. Esquema representativo de um semicondutor (HERRMANN, 1999)

Estudos recentes demonstram que o mecanismo de degradação de poluentes não se dá apenas através da radical hidroxila, mas também por meio de outras espécies radiculares derivadas de oxigênio ($O_2^{\cdot-}$, $HO_2^{\cdot}$), que são formadas pela captura de elétrons foto gerados (SILVA, 2007).

2.4.1.3. Permanganato

O permanganato é um tipo de oxidante químico utilizado em tratamento não apenas de efluentes industriais, mas também de águas subterrâneas e solos contaminados. Tem a capacidade de destruir compostos orgânicos e inorgânicos, tais como Fe, CN, S^{2-} , alcenos, organoclorados, fenóis, inseticidas, ácidos orgânicos e éter metil-terc-butilico, assim como odor e sabor produzidos por compostos. Pode ser aplicados nas formas Permanganato de Potássio ($KMnO_4$) e Permanganato de Sódio ($NaMnO_4$). No entanto, trata-se de um oxidante fraco, quando comparado ao peróxido de hidrogênio (SILVA, 2007).

2.4.1.4. Persulfato de sódio

O persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) é um forte oxidante e tem sido utilizado industrialmente para inicialização de reações de emulsão polimérica, clarificação de piscinas, clareamento de cabelo e análises COT (carbono orgânico total). No tratamento de

contaminantes orgânicos, tem sido utilizado em solos e águas subterrâneas, com capacidade de degradar BTEX, clorobenzeno, diclorobenzeno, DCE, TCE e PCE. Seu potencial de oxidação é mais elevado que o do H_2O_2 e KMnO_4 e bastante similar ao radical $\bullet\text{OH}$ (SILVA, 2007).

2.4.1.5. POAs envolvendo H_2O_2

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem sido utilizado como agente oxidante para alguns compostos orgânicos pelo fato de ser adequado a uma série de aplicações na prevenção de contaminação. Se utilizado sozinho, o H_2O_2 não se define como um bom oxidante para grande parte das substâncias orgânicas, porém se torna um bom oxidante quando combinado com radiação UV e/ou o reagente de Fenton. Dentre essas combinações, as mais empregadas e mais eficientes são os Processos Fenton e Foto-Fenton (RODRIGUEZ et al., 2003).

O radical $\bullet\text{OH}$ pode ser gerado com eficiência a partir de sistemas que envolvam radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio, através da fotólise de H_2O_2 , formando dois radicais hidroxila (Equação 2.11). No entanto, outras reações também podem ocorrer, como mostrado nas Equações 2.12 a 2.14 (SILVA, 2007).



Os processos Fenton e Foto-Fenton, que fazem parte do objetivo deste trabalho, serão apresentados no item 2.4.4. e 2.4.5.

2.4.2. *Vantagens e Desvantagens dos POAs*

Quando comparados às técnicas de tratamento convencionais, os POA apresentam diversas vantagens (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001; TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- Possuem alto poder oxidante, com cinética de reação elevada;

- Capacidade de mineralizar o poluente, não apenas o transferindo de fase;
- Dependendo do tipo do processo, podem não formar subprodutos indesejáveis (quando utilizado oxidante suficiente);
- Degradam compostos refratários em biodegradáveis ou reduz a toxicidade;
- Geralmente, não necessitam de pós tratamento ou disposição final;
- Melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em alguns casos, consomem menos energia, o que acarreta em um menor custo de processo;
- Possibilitam o tratamento *in situ*;
- Podem ser utilizados no tratamento de concentrações baixas de poluentes.

No caso de desvantagens, pode-se citar:

- Impossibilidade de serem aplicados a qualquer tipo de resíduo;
- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Formação de subprodutos indesejáveis, o que pode aumentar a toxicidade do efluente;
- Elevados tempo de reação;
- Alto custo de investimento;
- Dependendo do tipo de POA, alto consumo de energia;
- Restrições de aplicações em condições de elevada concentração de poluentes;
- Necessidade de mão-de-obra especializada.

2.4.3. Fatores que influenciam o processo

Para o caso de POAs que fazem uso de radiação ultravioleta, a eficiência do processo pode ser afetada devido a alguns interferentes presentes no efluente. Nesse caso, dependendo da concentração de tais interferentes, é necessário um tratamento combinado para a aplicação dos POAs, como flotação, filtração, ou clarificação para remover os sólidos em suspensão, assim como óleos e graxas. Do mesmo modo, a presença de certos íons deve ser analisada, de

modo a impedir a ineficiência do processo. A Tabela 2.2 apresenta alguns tipos de interferentes que afetam a eficiência dos POAs, assim como suas correspondentes concentrações limites (GASPARINI, 2011).

Tabela 2.2 – Fatores que afetam os POAs que utilizam radiação ultravioleta

Fatores que afetam o processo	Concentração dos interferentes
Interferentes na radiação UV	
Nitrato (NO_3^-)	> 10 ppm
Nitrito (NO_2^-)	> 10 ppm
Fosfato (PO_4^-)	> 1%
Cloreto (Cl^-)	> 1%
DQO	> 1000 ppm
Íon ferroso (Fe^{2+})	> 50 ppm
Sequestradores de radicais hidroxila	
Cloreto (Cl^-)	> 1000 ppm
Nitrito (NO_2^-)	> 10 ppm
Carbonato ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)	> 300 ppm
Sulfitos (SO_3^{2-})	> contaminante alvo
Sulfetos (S^{2-})	> contaminante alvo
Precipitados	
Cálcio (Ca^{2+})	> 50 ppm
Íon ferroso (Fe^{2+})	> 50 ppm
Magnésio (Mg^{2+})	> 1000 ppm

a. Interferentes na radiação UV: convertem a radiação UV absorvida em calor, o que provoca o aquecimento do sistema e assim competem pelos fótons disponíveis para a fotólise de H_2O_2 e produção de $\bullet\text{OH}$.

b. Interferentes sequestradores de $\bullet\text{OH}$: diminuem a quantidade disponível destes radicais para reagirem com o composto alvo.

c. Sólido em suspensão: podem formar precipitados que se depositam na superfície das lâmpadas e absorvem parte da radiação UV, o que afeta a produção de $\bullet\text{OH}$.

2.4.4. Processo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})

O reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) é um processo de geração de radicais hidroxila considerado relativamente simples. Na presença de íons ferrosos (Fe^{2+}) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e em solução ácida, ocorrem reações em cadeia que produzem radicais hidroxila ($\bullet OH$), o que faz com que ocorra a oxidação de compostos orgânicos, como mostrado nas Equações 2.15 e 2.16. Nesse caso, o H_2O_2 é considerado o agente oxidante e o Fe^{2+} é o catalisador. Em solução aquosa, as espécies de ferro existem como aquo/hidroxo complexos, mas para simplificação de texto, as águas de hidratação foram omitidas nas equações apresentadas (GASPARINI, 2011).



Se uma concentração muito elevada de Fe^{2+} for utilizada, este pode sequestrar os radicais hidroxila, como mostrado na Equação 2.17 (MITRE, 2012).



Do mesmo modo, o peróxido de hidrogênio, quando utilizado em excesso, pode também atuar como sequestrador de radicais hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($HO_2\bullet$), o qual possui menor potencial de oxidação e também tem o poder de consumir os radicais hidroxila. (Equações 2.18 a 2.21). Tal fato acontece quando a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à do Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 2.15) é muito mais lenta que a reação de decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} .



Posto isto, torna-se primordial a necessidade de estabelecer uma relação ótima entre carbono, peróxido de hidrogênio e íon ferroso, de forma que não ocorra a diminuição da eficiência do processo (GASPARINI, 2011).

O pH do meio possui considerável influência na taxa de degradação. Em pH acima de 4, íons de ferro se precipitam na forma de hidróxidos insolúveis (FeOH_3), o que diminui a interação com peróxido de hidrogênio e aumenta e faz com que a turbidez da solução aumente. Por outro lado, em pH abaixo de 2,5, as altas concentrações de íons hidrogênio (H^+) podem sequestrar os radicais hidroxila, o que diminui a velocidade de degradação (Equação 2.22) (GASPARINI, 2011 e GONÇALVES, 2016).



Dessa maneira, como estudado por PIGNATELLO et al. (2006), a aplicabilidade ideal em termos de pH para o processo Fenton é por volta de 3,5.

Os íons férricos que são formados nas reações são capazes de formar complexos com outros produtos oxidados no meio, em particular ácidos orgânicos, como por exemplo o ácido carboxílico, como apresentado na Equação 2.23. Tais complexos têm a capacidade de interromper o processo de degradação, uma vez que estes são estáveis e de difícil degradação quando não submetidos a fontes de irradiação, inibindo a regeneração de íons Fe^{2+} .



Devido à sua simplicidade, o reagente de Fenton é o mais utilizado para remoção de compostos recalcitrantes, assim como assegurar um forte contato entre o agente oxidante e o poluente pelo fato de ser um processo homogêneo. Ademais, o fato de o ferro ser um elemento abundante e atóxico e o peróxido de hidrogênio ser facilmente manuseado e seguro, este processo se torna bastante interessante para o tratamento de efluentes. Outra questão atraente é o fato de o processo ser conduzido sob condições normais de temperatura e pressão, o que o torna economicamente viável (GASPARINI, 2011).

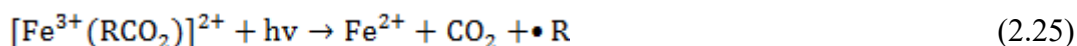
2.4.5. Processo Foto – Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)

Quando o processo Fenton é realizado sob a incidência de luz, recebe o nome de Foto-Fenton, o qual garante maior eficiência na degradação de compostos orgânicos quando comparado ao processo sem radiação ultravioleta (MITRE, 2012). Isso se deve às seguintes considerações (GASPARINI, 2011):

1) Em solução aquosa, os íons férricos (Fe^{3+}) existem na forma de aquo/hidroxo complexos, e, quando irradiados, reduzem íons férricos a íons ferrosos e também produzem radicais hidroxila adicionais, como representado pela Equação 2.24.



2) Os complexos férricos que são formados pela reação de íons férricos e produtos orgânicos produzidos no processo de degradação, quando irradiados também levam à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , representado pela Equação 2.25.



3) Além disso, ocorre a fotólise do peróxido de hidrogênio pela radiação ultravioleta (Equação 2.26).

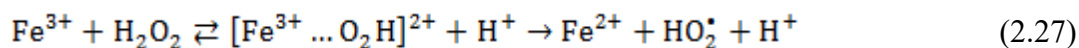


Dessa maneira, os íons ferrosos (Fe^{2+}) regenerados como mostrado nas Equações 2.24 e 2.25 podem reagir novamente com o peróxido de hidrogênio (Equação 2.15), gerando mais radicais hidroxila, o que cria um ciclo fotocatalítico Fe^{2+}/Fe^{3+} . Pela consideração 3, percebe-se que mais radicais hidroxila são formados, aumentando a eficiência de degradação orgânica. Portanto, o uso da radiação UV tem o poder de reduzir significativamente as concentrações de iniciais do íon ferroso em comparação ao processo Fenton. Além do mais, se uma alta concentração desses íons for utilizada, a turbidez da solução é aumentada,

bloqueando parte da radiação e comprometendo sua regeneração, diminuindo, consequentemente, a eficiência do processo (GASPARINI, 2011).

2.4.6. *Vantagens e Desvantagens dos Processos Fenton e Foto – Fenton*

A geração de lodo ao final do processo Fenton é um fator indesejável, principalmente quando dosagens de ferro são utilizadas em excesso. O lodo formado deve ser removido, visando o reuso ou o descarte do efluente tratado em corpos hídricos. Outras desvantagens são o baixo valor de pH requerido e o fato de que as reações de oxidação que ocorrem após a conversão de Fe^{2+} em Fe^{3+} (Equação 2.15) são notadamente lentas, como também a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} pelo H_2O_2 (Equação 2.24). Neste caso, os íons férricos atuam como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio em H_2O e O_2 , por meio de um mecanismo de reação em cadeia (Equações 2.27 a 2.29), tornando-se o principal mecanismo para regeneração do Fe^{2+} . Em alguns casos, é possível não haver a completa mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente (GASPARINI, 2011).



O Quadro 2.2 resume algumas das principais vantagens e desvantagens do Reagente de Fenton.

Quadro 2.2 – Vantagens e desvantagens do uso do reagente de Fenton (SILVA, 2007)

Vantagens	Desvantagens
Baixo Custo	Ajuste do pH 3-5
Simplicidade na produção dos radicais hidroxila	Ineficiente em ambiente alcalino
Fácil aquisição dos reagentes	Possibilidade de explosão
Produtos da reação não danificam o meio ambiente	Liberação de calor por ser reação exotérmica
Aplicável a uma ampla variedade de compostos orgânicos	Contaminantes orgânicos absorvidos requerem alta concentração dos reagentes
Cinética rápida	-
Alto potencial de oxidação	-
Em matriz sólida, possibilidade do uso dos óxidos de ferro da matriz	-

No caso do processo Foto-Fenton as desvantagens são as mesmas associadas ao reagente de Fenton, ou seja, a produção de lodo e os baixos valores de pH requeridos. Entretanto, quando o efluente é tratado para lançamento em corpos d'água, a remoção deste lodo pode não ser necessária caso sejam utilizadas concentrações abaixo do limite de descarte estabelecido pela legislação. Outra desvantagem seria o consumo energético associado ao uso da radiação ultravioleta e também ao custo da lâmpada utilizada. Porém, a possibilidade do uso de luz solar representa uma grande economia do ponto de vista energético (GASPARINI, 2011).

O processo Foto - Fenton possui vantagens quando comparado ao processo Fenton no fato de possuir maior eficiência de degradação de poluentes e a menor geração de lodo férrico (GONÇALVES, 2015).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Efluente

O efluente tratado no presente trabalho foi uma amostra de um efluente de biodiesel proveniente de um reator UASB utilizado para uma pesquisa do NUCBIO – UFU (Figura 3.1).



Figura 3.1 - Efluente proveniente do reator UASB

3.2. Processo Fenton

Os ensaios do Processo Fenton, na relação $DQO:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:4:2$, foram executados em triplicata, não simultaneamente, utilizando um recipiente de 2 L contendo 0,5 L de efluente. Os experimentos foram realizados sob agitação magnética por 2 horas a 150 rpm.

Como fonte de radicais hidroxila, utilizaram-se sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentração 30% v/v.

Após o ajuste do pH inicial da amostra entre 3,5 e 4 através da adição de solução 1N de H_2SO_4 , iniciou-se a agitação a 150 rpm e em seguida, foram adicionadas quantidades de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em pó e H_2O_2 líquida previamente definidas, levando-se em conta a matéria orgânica presente na solução, obtida pela análise de DQO inicial do efluente (MITRE, 2012). Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente. Após o término de cada teste, amostras foram coletadas para análise de DQO e COT.

A Figura 3.2 mostra a montagem do experimento com agitação magnética.

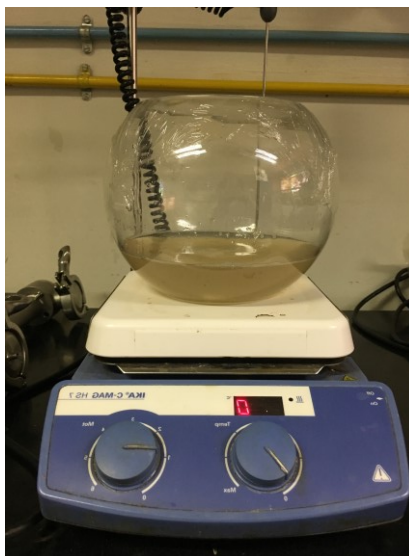


Figura 3.2 - Montagem do Processo Fenton no agitador magnético

3.3. Processo Foto-Fenton

Para a realização do Processo Foto-Fenton, o mesmo procedimento para o Processo Fenton, descrito no item 3.2, foi utilizado. No entanto, uma lâmpada foi usada como fonte de radiação ultravioleta para esse procedimento, como mostra a Figura 3.3. A lâmpada apresentava potência de 250 W.

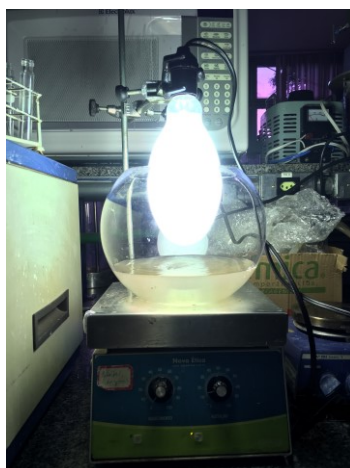


Figura 3.3 - Montagem do Processo Foto-Fenton com agitação magnética

3.4. Análises Quantitativas

3.4.1. Ensaio de DQO (Demanda Química de Oxigênio)

O procedimento empregado para quantificar a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica e inorgânica oxidável foi de acordo com método modificado da *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (CONNORS e GREENBERG, 1981). No Anexo A está a descrição da metodologia empregada.

3.4.2. Análise de COT (Carbono Orgânico Total)

A análise de COT foi efetuada através do analisador de carbono orgânico total TOC-L da marca Shimadzu.

Primeiramente, filtrou-se aproximadamente 40 mL de cada efluente tratado, que foi realizado em triplicata, e as transferiu para béqueres de 50 mL, onde um detector do equipamento em contato com a amostra realizou a análise. O procedimento de análise foi realizado primeiramente com água deionizada como forma de lavagem do analisador e após essa etapa foi realizado com as amostras dos efluentes tratados. Três amostras do efluente não-tratado também foram analisadas. O equipamento fornece a concentração de carbono total (CT) e carbono inorgânico total (CIT), e assim é capaz de calcular automaticamente a concentração de COT pela relação $COT = CT - CIT$, em mg/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, foi realizado o procedimento de análise da DQO (Anexo A) inicial do efluente proveniente do reator UASB, obtendo um valor de 208,73 mg/L. A proporção utilizada de $DQO:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:4:2$ foi utilizada, sendo o sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentração 30% v/v as fontes de radicais hidroxila. Dessa maneira, as concentrações utilizadas foram 834,92 mg/L de H_2O_2 e 417,46 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Após essa etapa, foi realizado o processo Fenton e Foto-Fenton e as análises de DQO final e remoção de COT no efluente tratado serviram de base para o estudo de eficiência de ambos os tratamentos.

Anteriormente ao tratamento utilizando o Processo Fenton, ajustou-se o pH (inicialmente por volta de 7,5) da solução contendo efluente, sulfato ferroso e peróxido de

hidrogênio para uma faixa entre 3,5 e 4. Os resultados obtidos de remoção de DQO e COT estão apresentados na Tabela 4.1 para o efluente inicial e final após o tratamento. A Figura 4.1 mostra o aspecto do efluente antes (a) e após (b) o tratamento Fenton. Pela Figura 4.1 (a), percebe-se se que o efluente inicial possui coloração amarelada e com bastante turbidez, o que também inviabiliza seu descarte sem o devido tratamento.

Tabela 4.1 - Resultados de DQO e COT para o Processo Fenton.

FENTON		
DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Remoção
208,73	63,42	69,6%
COT inicial (mg/L)	COT final (mg/L)	Remoção
85,70	22,24	74%



(a)



(b)

Figura 4.1 - Efluente (a) antes e (b) após o tratamento pelo Processo Fenton

Para a avaliação do processo Foto-Fenton, o mesmo procedimento utilizado para o processo Fenton foi realizado, porém com a utilização de luz. Os resultados obtidos de remoção de DQO e COT estão apresentados na Tabela 4.2 e o aspecto efluente tratado é apresentado na Figura 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados de DQO e COT para o Processo Foto – Fenton

FOTO - FENTON		
DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	Remoção
208,73	43,11	79,4%
COT inicial (mg/L)	COT final (mg/L)	Remoção
85,70	20,72	76%

**Figura 4.2** - Efluente após o tratamento pelo Processo Foto – Fenton

A remoção de COT observada foi similar ao observado por BRITO (2015) quando o tratamento da água de lavagem de biodiesel foi realizado através do Processo Foto – Fenton, com uma taxa de remoção de 77,5% para um ensaio de 300 min e de 81,6% para um ensaio de 480 min. Para o ensaio de 480 min, este autor obteve uma remoção de DQO de 36,3%, valor bem inferior ao que foi obtido neste trabalho.

GONÇALVES (2015) avaliou o tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos com os POAs. Os ensaios com o reagente de Fenton alcançaram uma eficiência de remoção de DQO em torno de 90% e de remoção de COT de 72%. Já o ensaio utilizando o processo Foto-Fenton, foi obtido 84% remoção de DQO e 56% de remoção de COT. Os processos combinados tiveram uma eficiência global de 97% na remoção de DQO e 89% na remoção de COT, mostrando-se adequados ao tratamento em questão.

MITRE (2012) pesquisou a oxidação aeróbia de misturas diesel/biodiesel em água por processos Fenton e Foto-Fenton e ao se aplicar uma relação $DQO:[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 1:1:0,25$ para o processo Foto-Fenton, verificou-se uma remoção de DQO superior a 80% para as misturas biodiesel/diesel B25, B50, B75 e B10. Porém, para misturas B0 e B5, a remoção máxima de DQO obtida foi de 60%.

Com o objetivo de reduzir o teor de matéria orgânica, SILES (2010) e colaboradores acidificaram um efluente contendo uma mistura de glicerol e água residual proveniente da fabricação de biodiesel a partir do óleo de fritura. Ácido sulfúrico foi utilizado para acidificar o efluente até um pH final menor que 4 e então foi submetido à centrifugação a 8000 rpm durante 5 min. Tal etapa fez com que houvesse uma diminuição de 3,8% dos resíduos presente no efluente. Posteriormente, o efluente foi neutralizado através da adição de NaOH e então submetido a eletrocoagulação, alcançando uma eficiência de 45% de remoção de DQO.

MENESES (2012) e colaboradores também avaliaram o tratamento do efluente de biodiesel utilizando a eletrocoagulação, porém seguida de flotação. Segundo os autores, a combinação dessas duas técnicas mostra-se bastante promissora, alcançando em seu estudo uma redução de 45% de DQO e também a remoção significativa da cor aparente do efluente.

Técnicas de Processos Oxidativos Avançados foram estudados por vários autores no tratamento de efluentes de biodiesel. BARCELAR-JÚNIOR (2012) estudou o tratamento fotocatalítico (TiO_2/UV) de águas ácidas de lavagem de biodiesel, alcançando uma eficiência de 80, 78 e 61% de remoção de DQO, DBO e COT, respectivamente. No entanto, não houve redução da toxicidade do efluente. De outra forma, SANTOS (2014) estudou utilizou o Regente de Fenton associado a coagulação e floculação obtendo uma remoção global de 60% da DQO.

A Tabela 4.3 resume os resultados de remoção de DQO e COT obtidos por outros autores no tratamento de efluentes de biodiesel a partir de POAs.

Tabela 4.3 – Comparação de Remoção de DQO e COT de outros estudos

Processo	Remoção DQO	Remoção COT	Fonte
Fenton	60%	-	SANTOS (2014)
Fenton	90%	72%	GONÇALVES (2015)
Foto - Fenton	84%	56%	GONÇALVES (2015)
Foto - Fenton	80% (misturas B25, B50, B75 e B10) e 60% (misturas B0 e B5)	-	MITRE (2012)
Foto - Fenton	36,3%	-	BRITO (2015)
Eletrocoagulação	45%	-	SILES (2010)
Eletrocoagulação	45%	-	MENESES (2012)
TiO₂/UV	80%	61%	BARCELAR-JÚNIOR (2012)

Os valores de remoção de DQO do presente trabalho de 69,6% e 79,4% para os processos Fenton e Foto – Fenton, respectivamente, são superiores aos trabalhos de SANTOS (2014), MITRE (2012) para misturas B0 e B5, BRITO (2015), SILES (2010) e MENESES (2012). No caso da remoção de COT, esse estudo apresentou resultados melhores do que todos apresentados na Tabela 4.3.

No estado de Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (CERH - MG) definiram a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH - MG nº 01, de 05 de maio de 2008 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em Minas Gerais, entre outras providências. No caso do parâmetro DQO, o tratamento deve ter obrigatoriamente uma eficiência de remoção de no mínimo 70% mensal e um média anual igual ou superior a 75% ou atender a um valor máximo permitido de 180 mg/L. Dessa maneira, o processo Foto –

Fenton foi o mais eficiente, visto que atingiu um valor de remoção de DQO acima dos 70% exigidos pela legislação.

5. CONCLUSÃO

Considerando os objetivos propostos, foi possível tratar o efluente de biodiesel do NUCBIO-UFU utilizando os processos Fenton e Foto - Fenton.

A caracterização inicial do efluente mostrou, que este se tratava de um resíduo já previamente tratado, mas que ainda apresentava uma concentração de DQO de 208,73 mg/L, valor superior ao estabelecido pela legislação para descarte com valor de 180 mg/L. A remoção de DQO de 79,4% no Foto – Fenton foi superior à legislação mensal de 70%, implicando numa concentração final de 43,11 mg/L, valor este menor do que o estabelecido pela legislação (180 mg/L). Além do valor fora do padrão deste efluente o mesmo apresentava problemas de coloração, apresentando coloração amarelada. Por este motivo, um tratamento posterior era necessário.

No caso da remoção de COT para o processo Foto - Fenton, esta se apresentou por volta de 76%, considerada uma boa remoção proporcionando uma concentração final de 20,72 mg/L.

Como já era esperado, o processo Foto - Fenton se mostrou mais eficiente que o processo Fenton por razão do uso da radiação UV. No entanto, a diferença entre os dois processos deveria ter sido muito mais significativa. Tal fato pode ser explicado pela disposição da luz no recipiente no processo Foto – Fenton, havendo radiação apenas superficialmente e não em todo o recipiente.

Os dois processos Fenton e Foto - Fenton apresentaram lodo no fundo do recipiente, o qual foi armazenado devidamente para disposição final adequada.

Para a viabilidade do processo Foto - Fenton, espera-se que novas tecnologias possam ser desenvolvidas, como a utilização de reatores solares. Outra recomendação seria a caracterização da água do efluente para análise de seu reaproveitamento.

Por fim, o presente trabalho se mostrou satisfatório no âmbito de pós-tratamento de efluentes de biodiesel oriundos de processo biológico de reatores anaeróbios, sendo uma alternativa viável para o descarte adequado dos efluentes gerados no NUCBIO-UFU.

ANEXOS

A) Determinação DQO

I. Solução de Digestão

Para o preparo da solução de digestão, pesou-se 15,0773 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), onde foi mantido por 2 horas na estufa a 150°C e então foi deixado para esfriamento no dessecador. Pesou-se 10,1264 g de $K_2Cr_2O_7$ seco, que foi diluído em 500 mL de água destilada utilizando um balão volumétrico de 1000 mL. Vagarosamente pela parede do balão volumétrico, adicionou-se 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e em seguida 33,3 g de sulfato de mercúrio ($HgSO_4$). Por fim, completou o volume do balão com água destilada. Por medidas de segurança, o procedimento foi realizado na capela e a solução final foi armazenada em frasco escuro em temperatura ambiente.

II. Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4)

Pesou-se 10,11 g de sulfato de prata ($AgSO_4$), que foi adicionado em 1 L de H_2SO_4 concentrado ainda lacrado e deixou repousar por 2 dias para que a mistura ocorresse perfeitamente. A solução foi deixada mantida no próprio frasco escuro de H_2SO_4 e mantida em geladeira.

III. Solução de biftalato de potássio (KHP)

Pesou-se 1,5054 g de KHP e deixou-se secar na estufa por 24 horas a 110°C. Seis soluções de KHP nas concentrações 0,425 g/L; 0,255 g/L; 0,170 g/L; 0,1275 g/L; 0,0855 g/L e 0,0425 g/L. Tais soluções foram mantidas refrigeradas em frascos.

IV. Amostras para análise

As amostras foram armazenadas em tubos de ensaio de vidro de 10 mL com tampa, as quais foram realizadas em triplicata da seguinte forma:

1. Solução em branco ou zero: 2,5 mL de água destilada + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico.
2. Solução com sobrenadante: 2,5 mL de efluente + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico.

3. Curva de calibração: preparou-se 18 tubos com as soluções de KHP, sendo 3 tubos para cada concentração de KHP apresentada no item 3.3.3, em que foi armazenado em cada tubo 2,5 mL da solução de KHP + 1,5 mL de solução de digestão de alta concentração + 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico.

Tampou-se cada tubo com veda-rosca e colocou a tampa. Deixou o digestor ligado por 30 minutos até atingir a temperatura de 150 °C. Girou cada tubo uma vez da posição de 90° até 180° e os retornou para a posição de 90° vagarosamente até atingir a homogeneização da solução. Os tubos foram colocados no digestor por 2 horas na capela e com o exaustor ligado. Passadas as duas horas, retirou-se os tubos com cuidado por conta da alta temperatura e os deixou resfriar em ambiente escuro e na temperatura ambiente por 1 hora. Após a digestão, as amostras podem apresentar cor amarela, verde ou azul, em que as cores verdes e azuis significam que a amostra está muito concentrada.

Após o resfriamento, retirou-se as tampas e a veda-rosca e então fez-se a leitura no espectrofotômetro a 600 nm, obtendo as respectivas absorbâncias, sendo possível calcular a concentração de cada amostra em termos de DQO através da Equação 1 mostrada na Figura 1.

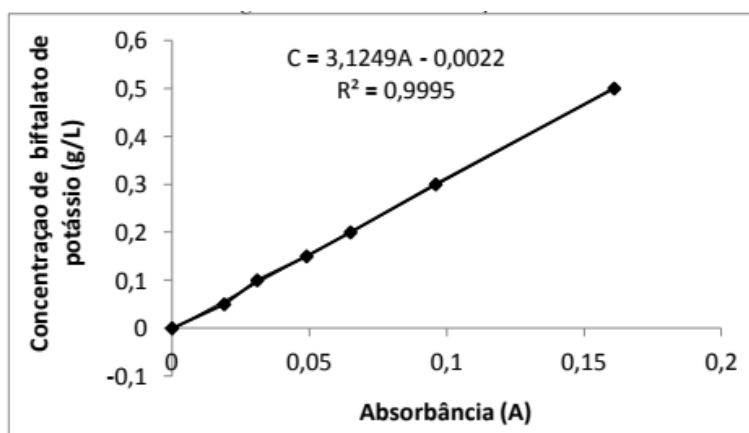


Figura 1 - Curva de calibração para ensaio de DQO

$$C = 3,1249A - 0,0022 \quad (1)$$

Na qual C é a concentração em g/L em termos de DQO e A é a absorbância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 1 dez. 2017.

BARCELAR-JUNIOR, C. Tratamento fotocatalítico de águas ácidas de lavagem de biodiesel. Catálogo USP, p. 58, 2012. Acesso em: 7 dez. 2017.

BRITO, G. Avaliação dos Processos Fenton e Foto-Fenton no tratamento da água de lavagem do biodiesel de soja. 2015. Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília, 2015.

BRITO, N.; SILVA, V. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil, v. 3, n. 1, 2012.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. 2006. Dissertação de Mestrado – Instituto de Engenharia do Paraná, 2006.

CLESCERI, L.; GREENBERG, A.; EATON, A. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20. ed. Washington: APHA American Public Health Association, 1998.

CONNORS, J.; GREENBERG, A. Standard Methods for the examination of water and wastewater. Washington: American Public Health Association. 1981.

COSTA, G.; CANGERANA, F. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura, n. 19, 2016. Acesso em: 7 dez. 2017.

Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/DeliberaNormativaConjuntaCOPAM-CERHno01-2008.pdf>>. Acesso em: 12 dez. 2017.

DINIZ, L. Avaliação do Reagente de Fenton e Foto-Fenton na remoção de matéria orgânica e toxicidade de um efluente hospitalar. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W.F., LITTER, M.I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, CYTED, 2001.

FILHO, A. Tratamento terciário de efluente de uma indústria de refrigerantes visando ao reuso - um estudo de caso. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

GASPARINI, M. Águas de Processo da REPLAN: Qualidade e Aplicação de Processos Oxidativos Avançados. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, 2011.

GONÇALVES, B. Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando processos físico-químicos e reações de Fenton. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

GONÇALVES, L. Tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos e oxidativos avançados. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

HERRMANN J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*. 53(1), 115-129, 1999.

HIGARASHI, M. M. Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. Tese Doutorado – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 1999.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MENESES, J. et al. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. *Química Nova*, v. 35, p. 235, 2012. Acesso em: 7 dez. 2017.

MITRE, T. Estudo da aplicação dos Processos Fenton e Foto-Fenton no tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel. Dissertação de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

PIGNATELLO, J.J., OLIVEROS, E. MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton Reaction and related Chemistry. *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

POYATOS, J.M., MUÑO, M.M., ALMECIJA, M.C., TORRES, J.C. HONTORIA, E., OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water Air Soil Pollut*, vol. 205, p.187-204, 2010.

RODRIGUEZ, M. L.; TIMOKHIN, V. I.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-modificado' reagent. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 583-595, 2003.

SANTOS, A. Tratamento de efluentes gerados na produção de biodiesel por processos combinados de oxidação avançada e coagulação/floculação. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

SILES, J. et al. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 16, p. 6315-6321, 2010.

SILVA, P. Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. 2007. Dissertação de Doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos. Caderno Temático vol. 3. UNICAMP, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental. Agosto, 2004.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Handbook - Advanced Photochemical Oxidation Processes. Washington, DC. Dezembro, 1998.