

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,  
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE BIODIESEL  
PELO PROCESSO COMBINADO DE  
COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E FENTON**

**Aline Morena Menezes Santos**

**Belo Horizonte**

**2015**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE BIODIESEL  
PELO PROCESSO COMBINADO DE  
COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E FENTON**

**Aline Morena Menezes Santos**

**Aline Morena Menezes Santos**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DE BIODIESEL  
PELO PROCESSO COMBINADO DE  
COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E FENTON**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2015

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

## AGRADECIMENTOS

O caminho para o desenvolvimento deste trabalho foi muito além do conhecimento científico apresentado, foram dois anos de autoconhecimento, paciência, boa vontade, trabalho, dificuldades e preocupações. Os agradecimentos representam que não estive só, muitos estiveram comigo e assim agradeço:

A generosidade e bondade de Deus e amigos protetores que me abençoou com a oportunidade desse aprendizado entre tantas outras coisas.

Ao amor e apoio dos meus amados pais, Joana e Antônio, da minha linda irmã Mara e meus melhores e únicos sobrinhos Marina e Caio, pela presença de cada um na minha vida, o carinho, respeito e cuidados. Mais uma vez, essa conquista é nossa!

A orientação da prof. Camila Costa de Amorim, que me dedicou conhecimento, disponibilidade, compressão e paciência. Ainda que seja preferível artigos a agradecimentos, eu faria tudo de novo e, ainda, melhor pois sua orientação merece não menos que isso, um exemplo para sempre.

Aos profissionais Josino, Reynaldo e Willian da empresa que concedeu o efluente, pela gentileza em todos os momentos.

Aos profissionais do DESA, em especial Iara, Ingrid, Norma, Cassiano e Lucilaine que pacientemente me ajudaram quando necessário da melhor maneira possível.

As amigas da salinha, os novos e especialmente quem está desde o início (Sara, Fernanda, Sue Ellen, Luiza). Que ajudaram e atrapalharam com as nossas conversas (rs), mas que sempre proporcionaram um ambiente agradável.

Ao GruPOA que tivemos a sorte de contar com alunos tão dedicados e capazes, que me ajudaram muitas vezes, como o Igor, Fabrícia, Vinícius, Nayara, Lorena, Luiz, Pâmela, Thais.

Aos alunos de iniciação científica desse projeto: Natália, Lucas, Leonardo e Pedro pelo respeito, boa vontade, dedicação e esforço, mesmo quando foi necessário estender o horário, ou fazer centenas de DQOs =). Agradeço de coração!

As amigas Danusa (minha primeira sorte), Deborah (minha *personal food*), por serem essenciais nas pequenas/grandes coisas que me sustentavam dia-a-dia, e também Raquel (de coração delicado) e Larissa. Com generosidade vocês me deram felicidade, garantiram meu sorriso, minha paz e minha saúde!

Ao Misael, que veio para enfeitar minha vida, com carinho, respeito e amizade que são coisas tipo para vida inteira. Pela presença nos dias de tranquilidade e de desespero, pela sabedoria das palavras e contribuição até mesmo nos experimentos de laboratório.

Aos meus amigos do mestrado, Bruna, Guilherme, Helder, Thiago por dividirem suas experiências e acrescentar leveza nos dias.

Aos meus amores-amigos e amores-família que sempre me desejaram sorte, ofereceram ajuda e estiveram presentes em meu coração.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O biodiesel é produzido, principalmente, através transesterificação, uma reação química, envolvendo triglicerídeos, álcool e catalisador. O efluente gerado nesse processo é considerado altamente poluente e apresenta glicerol livre, sabão, álcool em excesso, catalisador residual e óleo emulsionado. O presente trabalho objetiva a caracterização dos efluentes do processo de purificação do biodiesel e avaliação de alternativas de tratamento utilizando métodos de coagulação-floculação e oxidação avançada pelo processo Fenton. As amostras foram caracterizadas pelos parâmetros: pH, turbidez, cor, DQO, DBO<sub>5</sub>, COD, óleos e graxas e biodegradabilidade. O planejamento fatorial foi empregado nos ensaios de coagulação-floculação, em que selecionou-se o melhor dentre três coagulantes (sulfato de alumínio, cloreto férrico e hidroxiclreto de polialumínio) assim como as condições experimentais (dose coagulante; pH do efluente) adequadas para o tratamento. Adicionalmente, o processo Fenton foi otimizado quanto as concentrações de Fe<sup>2+</sup>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em planejamentos fatoriais sequenciais. Experimentalmente, foi observado que os efluentes coletados apresentaram elevada carga orgânica e acentuada razão DQO/DBO<sub>5</sub>. Os testes de biodegradação conduzidos com o efluente puro (Efluente D) demonstraram baixa biodegradabilidade, no entanto, a diluição do efluente proporciona o aumento da degradação. Nos ensaios de coagulação-floculação selecionou-se experimentalmente o coagulante hidroxiclreto de polialumínio que apresentou eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO de 86%, 97% e 30%, respectivamente, nas condições experimentais de dose coagulante = 3,0 mg.L<sup>-1</sup>, pH = 5, dose floculante = 40 mg.L<sup>-1</sup>. Nos experimento de oxidação avançada por processo Fenton três conjuntos de experimentos foram realizados e a razão [Fe<sup>2+</sup>]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=2 resultou nas melhores eficiências de remoção de DQO (50%) nas condições de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1.500 g.L<sup>-1</sup> e [Fe<sup>2+</sup>] = 250 mg.L<sup>-1</sup>. As melhores condições dos tratamentos por coagulação-floculação e processo Fenton foram combinados e resultaram na eficiência de remoção de DQO em torno de 60%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluentes de biodiesel, Coagulação-Floculação, Reagente de Fenton, Processos combinados, Planejamento Fatorial.

## ABSTRACT

Biodiesel is produced mainly by transesterification, a chemical reaction involving triglycerides, alcohol and catalyst. The effluent generated in this process is considered highly polluting and has free glycerol, soap, excess alcohol, residual catalyst and emulsified oil. The present study aims to characterize the effluent of the biodiesel purification process and evaluation of treatment alternatives using coagulation-flocculation methods and advanced oxidation by Fenton process. The samples were characterized by pH, turbidity, color, COD, BOD<sub>5</sub>, COD, oil and grease and biodegradability. The factorial design was employed in the coagulation-flocculation tests in which we selected The best of three coagulant (aluminum sulfate, ferric chloride and polyaluminum hydroxychloride) and experimental conditions (coagulant dose; effluent pH) suitable for treatment. Additionally, the Fenton process was optimized in terms of concentrations of  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  in a factorial design. Experimentally, it was observed that the collected effluents presented high organic loads and COD/BOD<sub>5</sub> ratios. Biodegradation tests conducted with pure effluent (Effluent D) showed poor biodegradability, however, the effluent dilution provides increased degradation. In the coagulation-flocculation tests coagulant polyaluminum hydroxychloride showed color removal efficiency (86%), turbidity (97%) and COD (30%) under the experimental conditions coagulant dose:  $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH = 5, flocculant dose =  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ . Three sets of experiments were performed using Fenton process and the ratio  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]= 2$  resulted in better removal efficiency of COD (50%) under the conditions of  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$  ) and  $[\text{Fe}^{2+}]= 250 \text{ mg.L}^{-1}$ . The best experimental conditions of treatment by coagulation-flocculation and Fenton process were combined and resulted in COD removal efficiency of around 60%.

**KEYWORDS** : biodiesel wastewater, coagulation-flocculation, Fenton reagent, combined processes, Factorial Design .



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
3.1	BIODIESEL.....	4
3.1.1	<i>Produção do biodiesel e geração do efluente.....</i>	<i>4</i>
3.1.1.1	Matérias-primas do biodiesel.....	7
3.1.1.2	Álcool e catalisadores.....	9
3.1.1.3	Purificação do biodiesel .....	10
3.1.2	<i>Características do efluente de biodiesel.....</i>	<i>12</i>
3.2	COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO.....	15
	<i>Variáveis do processo de coagulação-floculação.....</i>	<i>17</i>
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	21
	<i>Reagente de Fenton.....</i>	<i>22</i>
3.4	TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BIODIESEL.....	26
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	30
4.2	COLETA DOS EFLUENTES.....	31
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES .....	32
4.4	ENSAIOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO .....	34
4.5	ENSAIOS PROCESSO FENTON .....	39
4.6	ENSAIOS DE SELEÇÃO DA SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL .....	42
4.7	ENSAIOS COMBINADOS FINAIS .....	42
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES .....	44
	<i>Caracterização físico-química.....</i>	<i>44</i>
	<i>Ensaio de biodegradabilidade aeróbia .....</i>	<i>47</i>
5.2	ENSAIOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO .....	49
5.2.1	<i>Seleção do coagulante.....</i>	<i>49</i>
5.2.2	<i>Testes de otimização.....</i>	<i>59</i>
5.3	ENSAIOS DO REAGENTE DO FENTON .....	62
5.4	ENSAIOS COMBINADOS PRELIMINARES .....	69
5.5	ENSAIOS COMBINADOS .....	70
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>76</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Reação de transesterificação álcali-metálica.....	6
<b>Figura 3.2</b> - Diagrama simplificado do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina.....	7
<b>Figura 3.3</b> - O número de publicações a respeito do biodiesel por ano resultados da pesquisa no período de 2001 a 2014 na base SCOPUS. Palavras-chave: Produção de biodiesel e Efluente de biodiesel. ....	26
<b>Figura 4.1</b> - Diagrama do procedimento experimental.....	30
<b>Figura 4.2</b> - Esquema da instalação experimental de degradação biológica aeróbia .....	33
<b>Figura 4.3</b> - Descrição das condições experimentais dos ensaios combinados a) Coagulação-floculação → Reagente de Fenton b) Reagente de Fenton → Coagulação-Floculação.....	43
<b>Figura 5.1</b> - Aspecto visual do efluente da produção de biodiesel e microscopia ótica das gotas de óleo (Efluente A).....	45
<b>Figura 5.2</b> - Box-plot das concentrações médias mensais de DQO dos dados de monitoramento da indústria B com frequência semanal de coleta nos anos de 2011 e 2012...	46
<b>Figura 5.3</b> - Percentual de biodegradação Zahn-Wellens para o Efluente C.....	48
<b>Figura 5.4</b> - Percentual de biodegradação Zahn-Wellens para o Efluente D .....	48
<b>Figura 5.5</b> - Superfície de resposta para a eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez para os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico sem adição de floculante.....	52
<b>Figura 5.6</b> - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores nas resposta de DQO, cor, turbidez ( $\alpha=0,05$ ) - Efluente C.....	53
<b>Figura 5.7</b> - Superfície de resposta para a eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez para os coagulante sulfato de alumínio e policloreto de alumínio com adição de floculante .....	57
<b>Figura 5.8</b> - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores para as respostas de DQO, cor, turbidez – conjunto de experimento 3 e 4 ( $\alpha=0,05$ ), Efluente C .....	58
<b>Figura 5.9</b> - Eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez do coagulante policloreto de alumínio em distintos valores de pH e dose fixa de coagulante policloreto de alumínio e floculante .....	59
<b>Figura 5.10</b> - Eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez com coagulante policloreto de alumínio (PAC) em distintos valores dose de coagulante e valor fixo de pH = 6,0 e floculante .....	61
<b>Figura 5.11</b> – Superfície de resposta das remoções de DQO e peróxido de hidrogênio consumido.....	63

<b>Figura 5.12</b> - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores para a resposta de remoção DQO e peróxido de hidrogênio consumido – conjunto de experimento 1 ( $\alpha=0,05$ ), para a amostra B/III .....	63
<b>Figura 5.13</b> - Degradação de DQO e de consumo de peróxido de hidrogênio dos ensaios do conjunto de experimentos 1 do processo Fenton.....	64
<b>Figura 5.14</b> - Isolinhas de eficiência das remoções de DQO e peróxido de hidrogênio para o conjunto de experimentos 2.....	65
<b>Figura 5.15</b> - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores para a resposta de remoção DQO e peróxido de hidrogênio consumido – conjunto de experimento 2 ( $\alpha=0,05$ ), Efluente D.....	66
<b>Figura 5.16</b> - Degradação de DQO e de consumo de peróxido de hidrogênio dos ensaios do conjunto de experimentos 1 no processo Fenton.....	66
<b>Figura 5.17</b> – Superfície de resposta da remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido para o reagente de Fenton realizado com o Efluente D .....	68
<b>Figura 5.18</b> - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores para a resposta de remoção DQO– conjunto de experimento 3 ( $\alpha=0,05$ ) – Efluente D .....	69
<b>Figura 5.19</b> - Eficiências de remoção de DQO dos processos combinados preliminares para as sequências 1) PAC→Floculante→Fenton e 2) PAC→Fenton→Floculante.....	70
<b>Figura 5.20</b> – Degradação de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) do efluente tratado pelos processos reagente de Fenton e coagulação-floculação empregados sequencialmente .....	71
<b>Figura 5.21</b> - Remoção de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) do efluente tratado pelos processos coagulação-floculação e reagente de Fenton empregados sequencialmente .....	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Diferentes tecnologias de produção de biodiesel (LEUNG <i>et al.</i> , 2010; ATABANI <i>et al.</i> , 2013; MOFIJUR <i>et al.</i> , 2013).....	5
<b>Tabela 3.2</b> - Vantagens e desvantagens de lavagem a seco e úmida. ....	11
<b>Tabela 3.3</b> - Parâmetros de caracterização do efluente de biodiesel do processo de transterificação alcalina. ....	14
<b>Tabela 3.4</b> - Condições experimentais otimizadas de diferentes coagulantes químicos para o tratamento de efluentes industriais. ....	20
<b>Tabela 3.5</b> - Principais processos de tratamento empregados para o tratamento do efluente gerado na produção do biodiesel, resultados e observações.....	28
<b>Tabela 4.1</b> - Informações gerais referentes às características do processo produtivo da indústria .....	31
<b>Tabela 4.2</b> - Informações referentes aos efluentes coletados .....	31
<b>Tabela 4.3</b> - Identificação dos métodos de análise segundo APHA (2005).....	32
<b>Tabela 4.4</b> - Especificações químicas dos coagulantes .....	35
<b>Tabela 4.5</b> - Descrição dos conjuntos de experimentos realizados nos ensaios de coagulação-floculação - Etapa Seleção do Coagulante .....	35
<b>Tabela 4.6</b> – Matriz do planejamento fatorial do primeiro conjunto de experimentos de coagulação-floculação utilizando sulfato de alumínio .....	36
<b>Tabela 4.7</b> - Matriz do planejamento fatorial do segundo conjunto de experimentos de coagulação-floculação utilizando cloreto férrico .....	36
<b>Tabela 4.8</b> - Matriz do planejamento fatorial do terceiro conjunto de experimentos de coagulação-floculação utilizando sulfato de alumínio e adição de floculante .....	37
<b>Tabela 4.9</b> - Matriz do planejamento fatorial do quarto conjunto de experimentos de coagulação-floculação utilizando policloreto de alumínio e adição de floculante .....	38
<b>Tabela 4.10</b> - Descrição dos conjuntos de experimentos realizados nos ensaios do processo Fenton .....	39
<b>Tabela 4.11</b> - Condições experimentais do primeiro conjunto de experimentos dos ensaios do reagente de Fenton.....	40
<b>Tabela 4.12</b> - Condições experimentais do segundo conjunto de experimentos dos ensaios do reagente de Fenton.....	40
<b>Tabela 4.13</b> - Condições experimentais do terceiro conjunto de experimentos dos ensaios do reagente de Fenton.....	41

<b>Tabela 4.14</b> - Sequência experimental do tratamento combinado de coagulação-floculação e processo Fenton .....	42
<b>Tabela 5.1</b> - Caracterização dos efluentes da produção de biodiesel das Indústrias A e B em diferentes campanhas de amostragem. ....	44
<b>Tabela 5.2</b> - Resultados experimentais da eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO da coagulação-floculação utilizando o coagulante sulfato de alumínio sem adição de floculante	49
<b>Tabela 5.3</b> - Resultados experimentais da eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO da coagulação-floculação utilizando o coagulante cloreto férrico sem adição de floculante .....	50
<b>Tabela 5.4</b> - Resultados experimentais da eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO da coagulação-floculação utilizando o coagulante sulfato de alumínio e adição de floculante ....	54
<b>Tabela 5.5</b> - Resultados experimentais da eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO da coagulação-floculação utilizando o coagulante policloreto de alumínio e adição de floculante .....	55
<b>Tabela 5.6</b> - Resultados das eficiências de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido no reagente de Fenton para as condições experimentais testadas no conjunto experimental 1 .....	62
<b>Tabela 5.7</b> - Resultados das eficiências de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido no processo Fenton para o conjunto experimental 2.....	65
<b>Tabela 5.8</b> - Resultados das eficiências de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido no reagente de Fenton para as condições experimentais testadas no conjunto experimental 3 .....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais
COT	Carbono Orgânico Total
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
DBO	Demanda Bioquímica De Oxigênio
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETEI	Estação De Tratamento De Efluentes Industriais
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
rpm	Rotações por Minuto
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

# 1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, considerado como substituto do diesel derivado do petróleo. No Brasil, os investimentos na produção aumentaram a capacidade de produção de  $760 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  em 2005 para  $22.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  em 2013 (ANP, 2013).

A forma convencional de obtenção do biodiesel é através do processo de transesterificação alcalina que consiste na reação entre os óleos vegetais ou gorduras animais e álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador alcalino, para formar o biodiesel bruto (ésteres metílicos de ácidos graxos ou ésteres etílicos de ácidos graxos) e glicerina.

A purificação do biodiesel através do método mais adotado por lavagem úmida gera volumes consideráveis de efluentes. Alguns autores destacam que, para cada 100 litros de biodiesel produzido, possam ser gerados entre 20 a 300 litros de efluentes líquidos (SUEHARA *et al.*, 2005; CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009). A variação tanto em qualidade quanto em quantidade, depende principalmente da matéria-prima empregada, da configuração da planta de produção e dos processos operacionais empregados.

Os efluentes consistem em uma corrente alcalina, devido aos níveis significativos de catalisador residual, apresenta coloração branca opaca, presença de ácidos graxos, sabões, álcool, glicerina, elevado teor de sólidos, sais solúveis (cloreto e sulfato), carga orgânica e baixas concentrações de nitrogênio. Dessa forma, os componentes do efluente podem inibir o crescimento da maior parte dos microrganismos, impedindo assim a condução direta ao tratamento biológico (SUEHARA *et al.*, 2005; JARUWAT *et al.*, 2010).

O expressivo e contínuo aumento da capacidade de produção de biodiesel no Brasil, leva à elevada geração desse tipo de efluente, que tem se tornado um problema a ser enfrentado pelas indústrias do setor. Diante dessa perspectiva ressalta-se a importância dos processos de tratamento de efluentes industriais gerados na produção do biodiesel garantindo padrões para o atendimento a legislação.

Os tratamentos de efluentes de biodiesel são complexos devido à natureza variável da composição e das quantidades dos efluentes da produção de biodiesel. Vários processos têm sido estudados tais como: tratamentos físico-químicos (coagulação-floculação),

eletroquímicos (eletrocoagulação), processos oxidativos avançados (ozonização, fotocátalise heterogênea, foto-Fenton) e tratamentos biológicos. A utilização de técnicas combinadas mostra-se necessária, a fim de obter resultados satisfatórios para o descarte e reuso desses efluentes.

Os processos oxidativos avançados (POA) constituem uma tecnologia eficiente para o tratamento de poluentes orgânicos tóxicos e/ou recalcitrantes em matrizes aquosas. O processo oxidativo avançado utilizando o processo Fenton se caracteriza pela adição de ferro e peróxido de hidrogênio na solução a ser tratada objetivando a formação de radicais hidroxila, que atacam e destroem os poluentes orgânicos. Esses processos podem ser usados em combinação com os tratamentos convencionais ou até mesmo para polimento do efluente para alcançar os limites de descarte necessários, ou em muitos casos contribuir com o aumento da biodegradabilidade. Especialmente para efluentes oleosos os POA têm sido utilizados combinados ou não, empregando por exemplo com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ultrafiltração, Fenton e photo-Fenton (com ou sem coagulação), fotocátalise e ozonização, destacando-se os processos combinados com o tratamento biológico (OLLER *et al.*, 2011).

O tratamento de efluentes através da coagulação-floculação é utilizado com o objetivo de remover as impurezas que se encontram em suspensão (estado coloidal), ou em alguns casos dissolvidas. São processos amplamente empregados como pré-tratamento de efluentes de indústrias têxtil, de papel e celulose, óleo de palma, entre outros. A coagulação-floculação corresponde à desestabilização das partículas, por meio da adição de produtos químicos, os coagulantes, e a aglomeração dessas partículas coaguladas, formando flocos maiores e mais densos que podem ser removidos após a sedimentação. Neste processo, muitos fatores podem influenciar a sua eficiência, tais como o tipo e dose de coagulante/floculante, pH, velocidade e tempo de mistura, temperatura e o tempo de detenção. São comumente utilizados como coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico, policloreto de alumínio e sulfato férrico.

A aplicação do tratamento combinado de coagulação-floculação e processo Fenton para o efluente de biodiesel é pioneira. O desenvolvimento desta pesquisa pode favorecer a remoção de matéria orgânica num posterior tratamento biológico contribui para melhoria da qualidade do efluente final.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a tratabilidade de efluentes gerados na produção do biodiesel através do processo combinado de coagulação-floculação e Fenton.

### **2.2 Objetivos específicos**

- caracterizar por métodos físico-químicos e de biodegradabilidade os efluentes gerados na produção do biodiesel;
- comparar a eficiência de coagulantes inorgânicos (sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio) na remoção da demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e cor através do processo de coagulação-floculação;
- selecionar o coagulante e as condições operacionais adequadas do processo de coagulação-floculação, em termos de pH inicial e dose;
- investigar as condições operacionais do processo de Fenton quanto à concentração de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos;
- investigar a eficiência da combinação dos processos coagulação-floculação e Fenton no tratamento do efluente em estudo.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 *Biodiesel*

#### 3.1.1 Produção do biodiesel e geração do efluente

Fontes de energia renováveis são desenvolvidas em todo o mundo, devido a crescente demanda do uso de combustíveis fósseis não renováveis susceptíveis ao esgotamento gradual. O biodiesel destaca-se na matriz energética de vários países por sua capacidade em substituir diesel.

No Brasil, os investimentos na produção aumentaram a partir do marco regulatório de janeiro de 2005 (Lei 11.097/05), que autorizou as refinarias e distribuidoras a misturar na proporção de 2% (v/v) o biodiesel ao diesel (B2). Decorridos cinco anos, condições favoráveis de produção e mercado, assim como a ampliação progressiva nas proporções de misturas, proporcionaram um incremento desse percentual que passou a ser obrigatório, de 5% (B5) (MME, 2005). As informações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, órgão regulador do mercado brasileiro, apresentam aumento significativo dos indicadores de capacidade de produção que passou de 760 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup> em 2005 para cerca de 22.000 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup> em 2013.

O biodiesel pode ser definido como combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008). Trata-se de um combustível alternativo biodegradável, ambientalmente benéfico que proporciona reduzidas emissões de enxofre, monóxido de carbono e substâncias aromáticas (APOSTOLAKOU *et al.*, 2009). Adicionalmente, sua produção constitui uma tecnologia-chave para o tratamento de óleos e reciclagem de resíduos domésticos (ENWEREMADU e MBARAWA, 2009; KAWENTAR e BUDIMAN, 2013; TALEBIAN-KIAKALAIIEH *et al.*, 2013).

Em meados de 1980, houve uma discussão considerável a respeito do uso direto de óleos vegetais e/ou o uso de misturas de óleos, considerado geralmente não satisfatório para motores a diesel (MA e HANNA, 1999). A aplicação a longo prazo de óleos vegetais brutos em motores a diesel pode aumentar os depósitos de carbono nos injetores de combustível causando enfraquecimento do motor e danos mecânicos (ATADASHI *et al.*, 2012). O

inconveniente causado pelos triglicerídeos como combustível em motores a diesel é associado principalmente à alta viscosidade (cerca de 11 e 17 vezes maior do que o combustível diesel), baixa volatilidade e o caráter poliinsaturado (BALAT e BALAT, 2010).

O biodiesel pode ser utilizado em misturas com diesel de petróleo, com a mínima ou sem que nenhuma alteração na estrutura do motor seja necessária. Diversos processos tem sido desenvolvidos para produzir biodiesel (Tabela 3.1) os quais visam conferir aos óleos vegetais e gorduras animais propriedades para que o desempenho se aproxime ao do combustível diesel (BASHA *et al.*, 2009; DEMIRBAS, 2009; ATADASHI, AROUA, ABDUL AZIZ, *et al.*, 2011).

**Tabela 3.1** - Diferentes tecnologias de produção de biodiesel (LEUNG *et al.*, 2010; ATABANI *et al.*, 2013; MOFIJUR *et al.*, 2013).

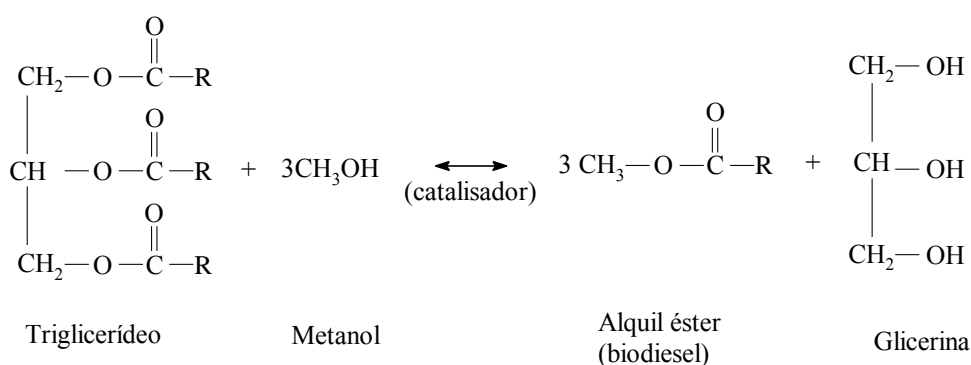
Tecnologia	Descrição
Uso direto/mistura	<p>Uso direto como combustível em motores sem nenhuma modificação ou mistura de óleo vegetal com o diesel para reduzir a viscosidade e melhorar o desempenho do motor.</p> <p>Vantagens: Processo simples, não requer qualquer processo químico</p> <p>Desvantagens: Alta viscosidade, baixa volatilidade e pouco estável.</p>
Microemulsificação	<p>Uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas opticamente isotrópicas, formada espontaneamente a partir de dois líquidos imiscíveis e moléculas anfífilos, solúvel em lipídeos e solventes orgânicos. Pode ser feito de óleos vegetais com um éster e um dispersante, ou de óleos vegetais e um álcool e um tensoativo, com ou sem combustíveis diesel.</p> <p>Vantagens: Processo simples</p> <p>Desvantagens: Alta viscosidade, baixo número de cetano, Conteúdo de energia mais baixo.</p>
Craqueamento térmico (pirólise)	<p>Envolve o aquecimento na ausência de ar ou do oxigênio e a quebra das ligações químicas de substâncias complexas, para originar produtos contendo moléculas químicas pequenas com ou sem auxílio de um catalisador.</p> <p>Vantagens: Processo simples, não poluente</p> <p>Desvantagens. Requer altas temperaturas, equipamentos de alto custo, baixa pureza</p>

continuação...

Tecnologia	Descrição
Transesterificação	<p>Reação reversível de um óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol.</p> <p>Vantagens: Propriedades de combustível próximas ao diesel, alta eficiência de conversão, baixo custo, apropriado para a produção industrial.</p> <p>Desvantagens: São necessários baixos índices de ácidos graxos livres e de teor água na matéria-prima (para catalisador base), são produzidos poluentes uma vez que os produtos devem ser neutralizados e purificados, ocorre reações secundárias, produtos de reação de difícil separação</p>

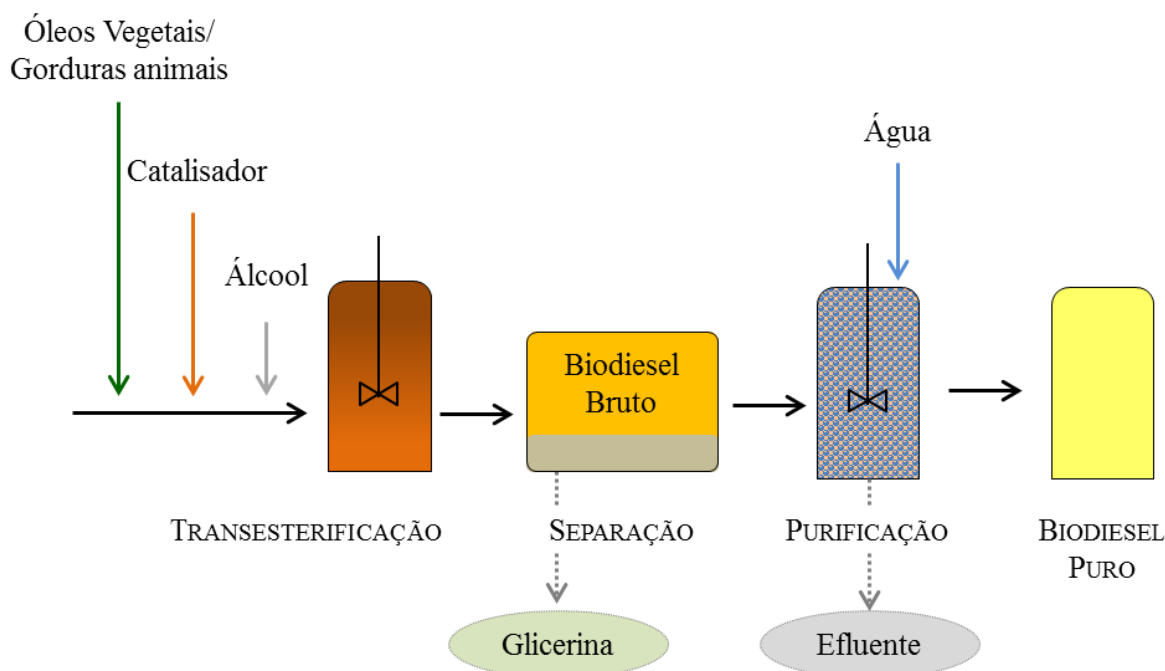
Entre essas técnicas, a transesterificação parece ser a melhor escolha, uma vez que as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas aos do óleo diesel e o processo é relativamente simples. Adicionalmente, é a tecnologia que assegura a redução da viscosidade com o menor custo e maior eficiência de conversão; o que foi confirmado por pesquisas que abordam a viabilidade econômica das tecnologias de produção de biodiesel (APOSTOLAKOU *et al.*, 2009; MOFIJUR *et al.*, 2013). A reação química do processo de transesterificação álcali-metílica pode ser verificada na Figura 3.1.

**Figura 3.1 - Reação de transesterificação álcali-metílica**



O diagrama simplificado do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina é mostrado na Figura 3.2. Os principais passos do processo são os seguintes: reação de transesterificação entre os óleos vegetais ou de gorduras animais e metanol (embora o etanol também seja utilizado) na presença de um catalisador alcalino, para formar o biodiesel (alquil éster metílico de ácido graxo) a separação do biodiesel bruto e glicerina, purificação, separação do biodiesel a partir do efluente.

**Figura 3.2** - Diagrama simplificado do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina



### 3.1.1.1 Matérias-primas do biodiesel

Em geral, existem diferentes matérias-primas potenciais para a produção do biodiesel: óleos vegetais (óleos comestíveis ou não), gorduras animais (sebo bovino, banha), óleo de cozinha usado e de acordo com pesquisas recentes óleo de microalgas (*Chlorella vulgaris*) (DEMIRBAS, 2009; BALAT e BALAT, 2010). Fatores como o abastecimento, o custo, propriedades de armazenamento, e qualidades do biodiesel resultante determinam quais as matérias-primas serão adotadas para a produção comercial (KNOTHE, 2010)

A eficiência da produção de biodiesel está diretamente relacionada com as características das matérias-primas, estas diferem entre si pelo teor de água, o nível de ácidos graxos livres, impurezas e saturação. Os ácidos graxos livres e a água são parâmetros de grande importância

para a viabilidade da matéria-prima no processo de transesterificação alcalina. O inconveniente causado pela teor de acidez da matéria-prima relaciona-se a quantidade de catalisador necessário para a reação. A presença de água tem um efeito negativo maior do que o dos ácidos graxos livres, uma vez que pode formar sabão e espuma. Os sabões resultantes podem induzir um aumento da viscosidade, formação de géis e espumas, dificultar a separação do glicerol (DEMIRBAS, 2009; JUAN *et al.*, 2011; KUMAR e SHARMA, 2011; ATADASHI *et al.*, 2012).

A constituição principal dos óleos vegetais são os triglicerídeos, que correspondem 90 a 98%, além de pequenas quantidades de mono e diglicerídeos. Os óleos vegetais geralmente contêm ainda, ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolipídios, odores e outras impurezas. Em comparação com os óleos vegetais, as gorduras animais frequentemente oferecem uma vantagem econômica, devido ao preço favorável para a conversão em biodiesel. As gorduras animais tendem a ter baixas concentrações de ácidos graxos livres e água, mas existe uma quantidade limitada destas matérias-primas disponíveis, significando que não seriam capazes de atender a demanda de mercado.

O óleo de cozinha usado é uma alternativa promissora para produção de biodiesel, com o intuito de reduzir o custo de produção, no entanto, a presença de componentes indesejáveis, tais como ácidos graxos livres e água, pode dificultar o processo de produção. Matérias-primas de preços reduzidos, como os resíduos de óleos cozinha usados, são essenciais para produzir biodiesel comercialmente viável (MA e HANNA, 1999; ARANSIOLA *et al.*, 2014).

Muitos pesquisadores têm investigado a transesterificação alcalina com matérias-primas que apresentem níveis elevados de ácidos graxos livres e a presença de água para a síntese de biodiesel. Os estudos relatam que os inconvenientes relacionados seriam a perda da matéria-prima, e a dificuldade de separação do biodiesel do glicerol durante a lavagem com água (etapa de purificação). Estes fatores resultam em redução de produtividade, elevam o consumo do catalisador e aumenta a viscosidade do biodiesel (MA e HANNA, 1999; JUAN *et al.*, 2011).

Têm sido propostos muitos métodos de pré-tratamento para reduzir o elevado teor de ácido graxo livre, incluindo a destilação de vapor, extração pelo álcool, e esterificação por catálise com ácido. O pré-tratamento ainda inclui filtração para a remoção de sólidos em suspensão e lavagem com água (LEUNG *et al.*, 2010).

### 3.1.1.2 Álcool e catalisadores

A reação de transesterificação ocorre tanto na presença quanto na ausência do catalisador, utilizando álcoois alifáticos monohídricos primários ou secundários. Entre os álcoois que podem ser usados na reação de transesterificação estão o metanol, o etanol, o propanol e o butanol. O etanol comparativamente ao metanol é preferível porque é derivado de produtos agrícolas, biologicamente renovável e causa menos impacto no ambiente. No entanto, o metanol é comumente utilizado por causa do seu baixo custo, suas vantagens físicas e químicas (cadeia polar e curta), consequentemente a reação procede com maior rapidez e a dissolução apresenta-se facilitada (MA e HANNA, 1999; BALAT e BALAT, 2010; LEUNG *et al.*, 2010).

Os catalisadores utilizados, para aumentar as taxas de reação e alcançar melhores rendimentos, são os homogêneos, heterogêneos e enzimas (FUKUDA *et al.*, 2001). Os catalisadores homogêneos são predominantemente utilizados na produção de biodiesel, do ponto de vista industrial, apresentam maior economia de energia, menor degradação dos reagentes, entretanto, apresenta como inconvenientes o fato de requerer etapas adicionais de purificação. Este método envolve o uso de catalisador na forma líquida, principalmente catalisadores ácidos e básicos (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

A reação de transesterificação ocorre cerca de 4.000 vezes mais rápida com a aplicação de catalisador homogêneo alcalino do que catalisada pela mesma quantidade de um catalisador ácido. Por estas razões, o catalisador alcalino é preferido na produção comercial de biodiesel. Alguns dos catalisadores alcalinos mais utilizados incluem o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de sódio (ATADASHI *et al.*, 2013).

Os catalisadores ácidos empregados na reação de transesterificação incluem o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e o ácido sulfônico, entre outros. A reação utilizando os catalisadores ácidos é conduzida em velocidade bastante lenta e apresenta-se mais adequada para matérias-primas com ácido graxo livre elevado. No entanto, é bastante afetado pela presença de água. O principal fator é a razão molar entre o álcool e o triglicerídeo, um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas uma quantidade excessiva dificulta a recuperação de glicerina (ATADASHI *et al.*, 2013).

Os catalisadores heterogêneos apresentam maiores benefícios pela sua simples separação e purificação do produto (minimizando etapas de purificação), capacidade de reutilização do catalisador, mais fácil separação de glicerol, um menor consumo de energia (ATADASHI *et al.*, 2013). Além disso, catalisadores heterogêneos apresentam maior estabilidade e são de fácil regeneração. Na produção de biodiesel, a catálise heterogênea tende a minimizar a formação de sabão e dispensa a etapa de lavagem, além da possibilidade de tornar o processo contínuo. Os catalisadores heterogêneos podem ser ácidos, básicos e enzimáticos, estes também denominados biocatalisadores (MA e HANNA, 1999). Esse tipo de catalisador pode catalisar a reação de esterificação e transesterificação evitando o pré-tratamento da matéria-prima, de modo que são particularmente úteis para matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres. No entanto, utilizando-se um catalisador sólido, a reação prossegue a uma taxa mais lenta, em elevadas temperaturas de reação e menor rendimento (LEUNG *et al.*, 2010; ATADASHI *et al.*, 2013).

Atadashi *et al.* (2013) pesquisou os efeitos dos catalisadores na produção de biodiesel apresentando as vantagens e desvantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos. Catalisadores são selecionados para produção industrial de biodiesel principalmente pelo aspecto econômico. Catalisadores homogêneos alcalinos, como apresentado anteriormente, possuem os menores custos e as condições da reação são moderadas. No entanto, a aplicação na produção apresenta dificuldade na separação do produto e recuperação do catalisador utilizado, requerendo sucessivas etapas de lavagem.

### 3.1.1.3 Purificação do biodiesel

A fim de atender às especificações do padrão de pureza, o biodiesel é purificado, principalmente, através de dois métodos: lavagem úmida e seca. Até recentemente, a lavagem com água foi o método de purificação mais tradicional, hoje em dia, ambos os métodos são aplicados em escala comercial (SHUIT *et al.*, 2012). No entanto, apenas a lavagem úmida cumpriu os requisitos de purificação (BERRIOS e SKELTON, 2008). A Tabela 3.2 resume algumas das vantagens e desvantagens da lavagem úmida e a seco.



**Tabela 3.2 - Vantagens e desvantagens de lavagem a seco e úmida.**

<b>Método de purificação</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Lavagem úmida	Método muito simples e eficaz para purificar o biodiesel, Remoção muito eficiente de glicerol e metanol, Remoção bem sucedida de compostos solúveis e sabão, Possibilidade de utilização de soluções aquosas de ácidos, Custos operacionais mais reduzidos do que a lavagem a seco.	A secagem do produto lavado é necessária para remover a água, aumentando os custos, Gera um efluente, que devem ser devidamente tratados antes do descarte ou reuso,
Lavagem a seco	Mais prático que a lavagem úmida, Redução dos efluentes, Diminui o tempo total de produção Permite operação contínua Requer menor espaço do que a lavagem úmida,	O biodiesel purificado não cumpre as especificações de pureza, A separação do biodiesel dos materiais adsorventes é extremamente difícil, O glicerol deverá ser removida antes da utilização de uma resina de troca iônica Precisa de equipamento extra (colunas e bombas) Custos mais elevados do que a lavagem úmida, A regeneração das resinas de troca iônica não é recomendada

A lavagem úmida do biodiesel bruto é realizada a fim de remover as impurezas solúveis, tais como catalisador residual, metanol, sabão e glicerol, pode ser conduzida pela utilização de água, ácido e água ou solventes orgânicos e água. Antes do passo de lavagem úmida o excesso de álcool é, por vezes, separado por destilação ou evaporação. Devido à sua elevada solubilidade em água, o glicerol e o metanol são eficazmente removidos do biodiesel por lavagem com água. Este método também é bem sucedido na remoção de compostos de sódio e dos sabões residuais, resultantes das matérias-primas com os ácidos graxos livres (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2011; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

A lavagem a seco remove os contaminantes do biodiesel por adsorção ou através de um leito de resina de troca iônica. Diferentes materiais adsorventes são usados para o tratamento de biodiesel, tais como silicato de magnésio, silicato de cálcio e magnésio e biosorventes. Além disso, diferentes tipos de resinas de troca iônica são aplicadas para o refino de biodiesel.

Normalmente, pequenas esferas de estireno recobertas com grupos funcionais polares são empregadas. Os fornecedores dessas resinas de troca iônica não recomendam a regeneração do material. Portanto, a principal desvantagem de lavagem a seco ainda é o destino dos resíduos sólidos gerados sejam eles materiais adsorventes ou resinas (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2011; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

### **3.1.2 Características do efluente de biodiesel**

A purificação do biodiesel através do método de lavagem úmida, amplamente empregado, gera um efluente, com composição variável em função do tipo e qualidade da matéria-prima, álcool e catalisador utilizados, além da forma de produção (contínua ou descontínua).

O efluente gerado caracteriza-se por pH elevado, devido aos níveis significativos de catalisador alcalino residual, apresenta coloração branca opaca, presença de ácidos graxos, sabões, álcool, glicerina, elevado teor de sólidos, sais solúveis (cloreto e sulfato), carga orgânica elevada, e baixas concentrações de nitrogênio. Os componentes do efluente podem inibir o crescimento da maior parte dos microrganismos, impedindo assim a condução direta ao tratamento biológico (SUEHARA *et al.*, 2005; JARUWAT *et al.*, 2010), além do mais, a maioria dos parâmetros apresentam-se impróprios para o lançamento direto em corpos hídricos.

A reação de saponificação é indesejável, pois não só consome o catalisador, mas também provoca problemas na fase de separação, devido à formação de uma emulsão estável durante a lavagem com água. A quantidade de sabão formado durante transesterificação alcalina utilizando etanol como álcool, é três ou quatro vezes maior do que a formada durante a transesterificação alcalina utilizando metanol sob condições de reação semelhantes (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2011; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

Estima-se, que no processo de transesterificação, para cada 100 litros de biodiesel produzido, possam ser gerados entre 20 L (SUEHARA *et al.*, 2005), 20 a 120 L (CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009) e 300 L (DE BONI, 2007) de efluentes. Segundo ANP, existem 68 plantas produtoras de biodiesel em operação, no Brasil, correspondendo a uma capacidade total autorizada de  $22.300 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$  (ANP, 2013), levando a uma estimativa (conservadora) de geração de  $15.600 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$  de efluentes. Diante desse perspectiva ressalta-se a extrema

importância em propor processos eficientes de tratamento desses efluentes, que são poluentes e gerado em volumes consideráveis.

A Tabela 3.3 apresenta a caracterização realizada por diversos autores do efluente de biodiesel, gerado através da transesterificação alcalina. As pesquisas reportam características do efluente de biodiesel como pH básico (6,8 – 11,2), demanda química de oxigênio - DQO (3.700 - 590.000 mg.L<sup>-1</sup>), demanda bioquímica de oxigênio - DBO (1.500 - 300.000 mg.L<sup>-1</sup>), óleos e graxas (390 - 22.000 mg.L<sup>-1</sup>).

A elevada carga orgânica dos efluentes, devido principalmente, a composição química, compostos de baixa biodegradabilidade, indicados pela razão DBO/DQO observada na maioria dos casos listados. Observa-se que o efluente gerado da reação de transesterificação alcalina em diferentes unidades produtoras variam em sua composição em função do tipo de matéria-prima. Nota-se valores de DQO de 3.681 e 40.975 mg.L<sup>-1</sup> utilizando óleo de palma e óleo de mamona, respectivamente. Ainda que utilizem matéria-prima semelhante, como os efluentes gerados da produção utilizando o óleo de cozinha, o efluente se mostra extremamente heterogêneo quanto a carga orgânica.

O pH básico devido ao catalisador básico, com valor máximo em torno de 11 constitui outro fator de especial atenção em razão do caráter corrosivo. A tratabilidade do efluente, requer processos eficientes para remoção de óleos e graxas que estão presentes em concentrações bastante variáveis, entre 390 a 22.000 mg.L<sup>-1</sup> constituindo uma preocupação no que diz respeito ao atendimento à legislação ambiental. Referindo-se especificamente as exigências de adequação de efluentes líquidos industriais as leis no âmbito federal, Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) e no âmbito estadual COPAM/CERH-MG 01/2008 (MINAS GERAIS, 2008).

**Tabela 3.3 -** Parâmetros de caracterização do efluente de biodiesel do processo de transesterificação alcalina.

Parâmetro	Referência									
	Suehara <i>et al.</i> , (2005).	De Boni <i>et al.</i> , (2007).	Chavalparit <i>et al.</i> , (2009).	Jaruwat <i>et al.</i> , (2010).	Siles <i>et al.</i> , (2010).	Rattanapan <i>et al.</i> , (2011).	Ramírez <i>et al.</i> , (2012).	Ramírez <i>et al.</i> , (2012).	Patiño <i>et al.</i> , (2012).	Pitakpoolsil <i>et al.</i> , (2014).
Matéria-prima	OR	OC	OC	OC	OC	OV	OP	OM	OP	OV
Catalisador	KOH	NaOH	KOH	-	KOH	-	KOH	KOH	KOH	-
Álcool	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	-	CH <sub>3</sub> OH	-	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH
pH	11,0	10,4	8,9	9,2 - 10,7	6,8	8,5 - 10,5	11,1	11,2	11,1	9,2 - 10,2
Cor, uH	-	3.000	-	-	-	-	> 500	> 500	> 500	-
Turbidez, uT	-	-	-	-	-	-	> 1.000	> 1.000	> 1.000	-
DQO, mg.L <sup>-1</sup>	-	16.564	30.980	312.000 - 588.800	185.000	60.000 - 150.000	3.681	40.975	17.750	29.595 - 54.362
BOD <sub>5</sub> , mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-	168.000 - 300.000	-	30.000 - 60.000	1.600	15.260	7.980	1.492 - 2.286
COT, mg.L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	49.770	-	1.700	6.495	6.620	-
Óleos e Graxas , mg.L <sup>-1</sup>	15.100	500	6.020	18.000 - 22.000	-	7.000 - 15.000	387	459	-	1.040 - 1.710
Sólidos Suspensos, mg.L <sup>-1</sup>	-	-	340	-	-	-	-	-	-	670 - 690
Sólidos Totais, mg.L <sup>-1</sup>	2.670	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrogênio, mg.L <sup>-1</sup>	64,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nota: OR – óleo residual. OC – óleo de cozinha usado. OP – óleo de palma. OV – óleo vegetal. OM – óleo de mamona. KOH – hidróxido de potássio (catalisador). NaOH – hidróxido de sódio (catalisador). MeOH – Metanol.

### **3.2 Coagulação-Floculação**

O processo de coagulação-floculação é utilizado com objetivo de aglomerar as impurezas que se encontram em suspensões finas ou algumas vezes dissolvidas, em partículas maiores que possam ser removidas por outros processos (filtração ou decantação). É amplamente empregado para o tratamento de efluentes de indústria têxtil, de papel e celulose, óleo de palma, entre outros.

A coagulação corresponde à desestabilização das partículas coloidais, obtida por redução das forças de repulsão, por meio da adição de produtos químicos, os coagulantes, adicionados durante a agitação intensa para dispersar rapidamente as espécies hidrolisadas. A floculação é a aglomeração de partículas coaguladas e de matéria em suspensão na massa líquida, formando conjuntos maiores e mais densos, denominados flocos.

Quando duas partículas coloidais se aproximam, devido ao movimento browniano que as mantém em constante movimento, atuam sobre elas forças de atração (Forças de Van der Waals) e forças de repulsão (devido à força eletrostática ou da dupla camada elétrica), impedindo a agregação entre as partículas e a consequente formação de flocos. A superfície das partículas coloidais tendem a adquirir carga eletrostática devido à ionização dos grupos superficiais e a adsorção de íons da solução circundante. Assim, as partículas dispersas nos efluentes não são sedimentáveis e configuram-se resistentes à agregação devido as força de repulsão (METCALF & EDDY, 2003).

A coagulação corresponde à desestabilização das partículas, obtida por redução das forças de repulsão, por meio da adição de produtos químicos, os coagulantes, adicionados durante a agitação intensa para dispersar rapidamente as espécies hidrolisadas. A floculação, que ocorre quase que simultaneamente com a coagulação, é a aglomeração de partículas coaguladas e de matéria em suspensão na massa líquida, formando conjuntos maiores e mais densos, denominados flocos.

Existem dois regimes de misturas nos processos de coagulação/floculação que determinam um efeito expressivo no desempenho. As condições de misturas iniciais (mistura rápida) são as mais críticas no processo, porque a dispersão rápida e uniforme dos coagulantes beneficia a desestabilização das partículas, contudo, na floculação há a necessidade de agitação relativamente lenta, para que ocorram choques entre as impurezas, que se aglomeram

formando partículas maiores, os flocos, que podem ser removidos por sedimentação, filtração ou flotação (METCALF & EDDY, 2003).

Embora muitos investigadores observem a performance melhorada da coagulação em condições de mistura rápida apropriadas, nestes estudos, são apresentadas recomendações distintas sobre tempos de mistura rápida e velocidade de agitação. Rossini *et al.* (1999), realizou experimentos para a remoção de turbidez em efluente de produção de curtume e com suspensões de água de caulim. Os estudos em escala de bancada avaliando a otimização dos parâmetros de mistura rápida mostraram que o desempenho de remoção de turbidez, para os dois efluentes, foi consideravelmente melhorada através de otimização. Os resultados indicaram ser conveniente aplicar a intensidade de mistura rápida durante um curto período (10 a 90 segundos) para proporcionar os menores valores de turbidez residual.

A eficiência do processo ainda é governada por vários fatores, como o tipo e a dosagem coagulante/floculante, pH e temperatura, assim como a concentração de compostos orgânicos. A otimização adequada desses fatores realizada em laboratório através de teste de jarros pode aumentar significativamente a eficiência do tratamento.

A otimização dos processos de coagulação-floculação é amplamente pesquisada para o tratamento de efluentes industriais e águas de abastecimento com distintas particularidades. Domínguez *et al.*, (2007), trataram o efluente proveniente do processamento de cortiça por coagulação com sulfato de alumínio e determinaram as condições ideais, a partir da variação na dosagem de coagulante, tempo de mistura, velocidade de agitação e pH. Os melhores resultados apresentaram remoção de DQO de 89%.

Dois coagulantes, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC), foram comparados no tratamento de água superficial (YANG *et al.*, 2010). Os resultados indicaram eficiência superior do PAC na remoção de DQO. Neste trabalho, também foi determinado o pH ótimo em 6,0 para ambos os coagulantes. Alguns autores, relatam que remoções eficientes são obtidas quando o pH é mantido próximo ao neutro.

Recentemente, o método clássico para otimizar variáveis expressivas do processo de coagulação-floculação realizados com tipos específicos de efluentes industriais, recebeu a contribuição de técnicas de design experimental utilizando por exemplo a metodologia de superfície de resposta para determinar as condições ótimas para o processo.

Basicamente, um design experimental e metodologia de superfície de resposta podem ser descritos como um conjunto de ferramentas estatísticas e técnicas para explorar uma relação funcional aproximada entre a variável resposta e um conjunto de fatores.

Vários autores têm utilizado a metodologia de superfície de resposta para otimização dos processos de coagulação-floculação de efluentes de diferentes procedências. Wang *et al.*, (2011) otimizaram o processo de coagulação-floculação com policloreto de alumínio como coagulante para o tratamento de águas residuais de reciclagem de papel. Os experimentos foram realizados por meio de testes jarros e a metodologia de superfície de resposta foi aplicada para investigar a interação dos efeitos dos fatores (dose de coagulante, floculante e pH) para minimizar a turbidez e o volume de lodo gerado.

No trabalho de Martín *et al.*, (2011), o delineamento experimental estatístico e metodologia de superfície de resposta foram aplicados para otimizar a dosagem do coagulante, floculante e pH para eficiência da coagulação-floculação como pré-tratamento ao biológico do efluente gerado na fabricação de molhos. Diante dos resultados, as características do efluente, levemente alcalino, foram consideradas na variável resposta para seleção da faixa operacional, uma vez que permitiu menores custos de funcionamento. Corroborando com diversos autores, este trabalho indicou utilizando técnicas estatísticas que o tipo e dose de coagulante e de floculante são decisivos para o sucesso do processo coagulação-floculação.

#### *Variáveis do processo de coagulação-floculação*

Diversos tipos de coagulantes e floculantes são largamente utilizados em processos de tratamento de efluentes. Estes podem ser coagulantes inorgânicos (por exemplo sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio, cloreto de alumínio, sulfato ferroso, e cloreto férrico), polímeros orgânicos sintéticos (por exemplo, derivados de poliacrilamida) ou floculantes que ocorrem naturalmente (MARTÍN *et al.*, 2011).

Os coagulantes a base de sais de alumínio são amplamente utilizados por sua eficiência, baixo custo, disponibilidade e facilidade de manuseio. Além disso, são mais eficazes a temperaturas mais baixas, uma gama de pH mais amplo e forma espécies positivas de alumínio que adsorvem partículas carregadas negativamente naturais resultando na neutralização da carga (AHMAD *et al.*, 2006).

Os coagulantes e floculantes são usados para diferentes propósitos, dependendo de suas características químicas. Especificamente, na coagulação-floculação de uma emulsão, as gotículas de óleo dispersas são desestabilizadas pela neutralização de cargas, seguido pela remoção do óleo separado como flocos. Sais de ferro e de alumínio são agentes de coagulação-floculação amplamente utilizados para desmulsificação, devido à formação de hidróxidos insolúveis que possuem ação coagulante (MARTÍN *et al.*, 2011)

Assim como sais de hidrólise simples (por exemplo, sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico), uma série de coagulantes pré-hidrolisados tais como policloreto de alumínio (PAC), cloreto de poliférrico (PFCI) estão disponíveis. Coagulantes pré-hidrolisados são formados pela hidrólise forçada de um coagulante simples, tal como sulfato de alumínio ou cloreto de alumínio; estes contêm produtos catiônicos de hidrólise e muitas vezes são mais eficientes do que os sais de alumínio ou de ferro de hidrolise simples. O tratamento de efluentes da indústria têxtil com sais metálicos pré-hidrolisados proporcionaram melhor remoção de cor, mesmo a baixas temperaturas, com um menor volume de lodo produzido do que os sais de hidrólise simples (VERMA *et al.*, 2012).

No caso do policloreto de alumínio, formado pela neutralização controlada de soluções de cloreto de alumínio, proporciona diferença em relação aos coagulantes à base de alumínio: são parcialmente pré-neutralizados (que tem um efeito menor sobre o pH da água), contém íon cloreto em vez de sulfato, contém até três vezes mais o teor de alumínio, possui rápida velocidade de agregação e formação de flocos maiores e mais pesados (VERMA *et al.*, 2012).

Muitos produtos de hidrólise são catiônicos e estes podem interagir fortemente com colóides negativos, dando desestabilização e coagulação, sob as condições corretas de dosagem e pH. Zhou *et al.*, (2008), investigou a aplicação de sulfato de alumínio para remoção de cor e DQO sob diferentes condições de pH e várias doses para o tratamento de efluentes da produção de fermento e reportou que a eficiência de remoção de cor tem semelhante tendência que a de DQO sendo o valor de pH entre 7 e 8 ideal para garantir a coagulação. Nessas condições a dosagem de 4.500 mg. L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio removem acima de 67% e 89% de DQO e cor, respectivamente.

Efluentes gerados em refinarias de petróleo foram tratados por Santo *et al.*, (2012), pelos processos de coagulação-floculação e flotação, otimizados para reduzir as concentrações de matéria orgânica, óleos e graxas e outros contaminantes. A eficiência do tratamento foi



avaliada em termos de DQO, carbono orgânico total e turbidez. Os resultados sugeriram que a seleção de coagulantes adequados foi decisivo para um tratamento eficaz dos efluentes da refinaria de petróleo, devido à complexidade dos contaminantes orgânicos que possam existir nos efluentes assim como o pH é um fator importante para conseguir elevada eficiência no tratamento.

Os valores de pH e a dosagem aplicada de coagulante são considerados como os fatores mais influentes na eficiência da coagulação. A eficácia de diferentes coagulantes químicos, dosagens e valores de pH otimizados foram sumarizados na Tabela 3.4, observa-se que valores de pH próximo ao neutro, tanto para sais de alumínio quanto de ferro, apresentam as remoções mais eficientes.

.

**Tabela 3.4** - Condições experimentais otimizadas de diferentes coagulantes químicos para o tratamento de efluentes industriais.

Coagulante	Dose otimizada (mg.L <sup>-1</sup> )	Contaminante	Remoção DQO (%)	pH otimizado	Referência
Policloreto de alumínio	15	Água superficial	45	6	Yang <i>et al.</i> , (2010)
Policloreto de alumínio	875	Efluente de matadouro	90	5-7	Aguilar <i>et al.</i> , (2005)
Policloreto de alumínio	27,2	Efluente da refinaria de petróleo	87	7	Santo <i>et al.</i> , (2012)
Policloreto de alumínio	715	Efluente da fabricação de papel de tabaco		6,6	Wang <i>et al.</i> , (2013)
Sulfato de Alumínio	166	Efluente da produção de cortiça	55	7-9	Domínguez <i>et al.</i> , (2007)
Sulfato de Alumínio	15	Água superficial	38	6	Yang <i>et al.</i> , (2010)
Sulfato de Alumínio	4.500	Efluente da produção de fermento	67	8	Zhou <i>et al.</i> , (2008)
Sulfato de Alumínio	600	Efluente de matadouro		5-6	Aguilar <i>et al.</i> , (2005)
Sulfato de Alumínio	40	Efluente da refinaria de petróleo	87	7	Santo <i>et al.</i> , (2012)
Sulfato Férrico	500	Efluente de matadouro		6-7	Aguilar <i>et al.</i> , (2005)
Sulfato Férrico	56	Efluente da refinaria de petróleo	85	6	Santo <i>et al.</i> , (2012)

### **3.3 Processos Oxidativos Avançados**

O tratamento de efluentes que contenham substâncias de difícil degradação, tóxicos bem como compostos recalcitrantes, muitas vezes só é possível por meio de técnicas não convencionais. Uma alternativa às tecnologias estabelecidas são os processos oxidativos avançados (POAs), que baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\bullet$ ), espécie oxidante extremamente forte, com potencial de oxidação superior a oxidantes como o cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio entre outros (HUANG *et al.*, 1993). Adicionalmente, são caracterizados pelo seu ataque não-seletivo, que é um atributo útil para o tratamento de águas residuais e de solução de problemas de poluição (HUANG *et al.*, 1993; ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os POAs são particularmente explorados pelo fato de que podem levar a uma destruição efetiva dos poluentes orgânicos e não simplesmente transferi-los de fase, como acontece em outras tecnologias. A versatilidade das tecnologias de oxidação com POAs evidencia-se na possibilidade de formação de radical hidroxila de distintas formas. Os processos podem distinguir em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, sem a presença de catalisadores sólidos, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, na presença de catalisadores sólidos.

Os efeitos globais geralmente alcançados com o tratamento de efluentes por POA são destruição de poluentes orgânicos, redução de toxicidade, melhoria na biodegradabilidade e remoção de DBO, DQO, odor e cor.

Processos convencionais, isto é, métodos biológicos e físico-químicos, quando utilizados no tratamento dos efluentes industriais são menos eficazes, ou podem causar um impacto ambiental secundário, uma vez que transferem o poluente de fase. Uma alternativa aos processos convencionais de tratamento de efluentes industriais envolve o uso dos Processos de Oxidação Avançada (POA), que podem ser aplicados isoladamente ou como parte do processo de tratamento.

Os POA têm sido usados para remover altas e baixas concentrações de compostos orgânicos de diferentes fontes, tais como águas subterrâneas, efluentes urbanos e industriais e controle de compostos orgânicos voláteis (COV). Estes processos, embora muitas vezes sejam visto

como de alto custo, são métodos de pré-tratamento viáveis para efluentes contendo materiais refratários, tóxicos e não biodegradáveis (DURÁN-MORENO et al., 2011).

Alguns estudos mostraram a alta eficiência dos POA quando aplicados seletivamente no tratamento de efluentes, mostrando a viabilidade técnica para tratar efluentes compostos por multicomponentes, para a remoção de poluentes prioritários, como orgânicos refratários, pela mineralização completa ou pela transformação em substâncias orgânicas mais facilmente biodegradáveis (STEPNOWSKI et al., 2002, NEYENS et al., 2003; KAVITHA et al., 2004).

### *Reagente de Fenton*

O Reagente de Fenton foi relatado pela primeira vez a mais de 100 anos, entretanto, sua aplicação como um processo de oxidação para a destruição de compostos orgânicos tóxicos não havia ocorrido até os anos 60 (HUANG *et al.*, 1993). O processo de tratamento pelo Reagente de Fenton é adequado para redução de poluentes refratário e/ou orgânicos tóxicos na água e efluentes industriais. A reação de Fenton se caracteriza pela dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxila altamente reativos, que atacam e destroem os poluentes orgânicos (NEYENS *et al.*, 2003).

A alta eficiência de remoção desta técnica pode ser explicada pela formação do radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) que têm potencial de oxidação de 2,8V e são capazes de oxidar um extenso grupo de substâncias orgânicas presentes em efluentes. A principal vantagem é a completa oxidação de contaminantes a compostos simples, como por exemplo,  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos. Além disso, o ferro é um elemento não-tóxico é altamente abundante e o peróxido de hidrogênio é de simples manipulação e considerado seguro ao meio ambiente (BADAWY *et al.*, 2009).

O reagente de Fenton consiste na utilização simultânea de um oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e um catalisador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para realizar a oxidação química. Esta, é uma forma muito simples de produzir radical hidroxila sem que sejam necessários reagentes de alto custo ou mesmo equipamentos sofisticados (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Em solução, íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) inicia e catalisa a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , estes provocam a formação de radical hidroxila na temperatura ambiente ( $\text{HO}^\bullet$ ). O processo global da reação pode ser representado pela Equação (3.1):



Os íons ferrosos podem ser oxidados por radicais hidroxila agindo como capturadores, como mostrado na Equação (3.2). A reação representada pela Equação (3.2) refere-se à oxidação dos poluentes orgânicos presentes no efluente. Para se manter o ciclo da reação é necessário que o íon  $\text{Fe}^{3+}$  seja convertido novamente a íon  $\text{Fe}^{2+}$ .



Os íons férricos formados podem decompor o peróxido de hidrogênio, originando o radical hidroperoxila  $\text{HO}_2^\bullet$  e regenerando os íons ferrosos e radicais, como mostrado nas Equações (3.4 - (3.6). A reação do peróxido de hidrogênio com íons férricos é referido como reação de *Fenton-like*.



Outro caminho possível para restauração dos íons ferrosos é a reação de íons férricos com o próprio radical hidroperoxila, apresentada na Equação (3.7).



O peróxido de hidrogênio pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila, como mostrado na Equação (3.8). Como pode ser observado na reação, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode atuar como um eliminador de ponto radical OH, bem como um iniciador.



Se as concentrações de reagentes não são limitantes, os compostos orgânicos podem ser completamente neutralizados pela conversão completa em  $\text{CO}_2$ , água e, no caso dos compostos orgânicos substituídos, sais inorgânicos, se o tratamento é continuado.

A eficiência da oxidação empregando o reagente de Fenton depende significativamente do tipo de contaminante a ser tratado e das condições do meio reacional, sendo fundamental um estudo destas condições antes da aplicação. Dentre as condições que afetam o reagente de Fenton destacam-se: as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{+2}$ , a relação  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ , a concentração do substrato contaminante, o tempo de reação, pH e a temperatura do meio.

Lucas *et al.* (2009) estudaram a aplicação do reagente de Fenton para remoção de DQO de efluente da produção de azeite e reportaram que nas condições  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=15$  uma remoção de DQO de 70%.

Lopez *et al.*(2004) estudaram a aplicação do reagente de para o pré- tratamento de lixiviado afim de melhorar a sua biodegradabilidade. As condições operacionais de pH  $3,0\pm 0,2$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 275 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.300 \text{ mg.L}^{-1}$  resultaram em remoções de DQO de 60% ( $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 10.500 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

San Sebastián *et al.* (2003) estudaram a oxidação avançada com o processo Fenton para tratar o efluente farmacêutico de DQO  $362.000 \text{ mg.L}^{-1}$ , e reportaram uma redução global de 56%. Além disso, observou-se que 90% da remoção ocorria durante os primeiros 10 minutos de reação.

Badawy *et al.* (2006) estudaram o tratamento do efluente de diversas atividades industriais que contêm uma DQO entre  $1.750 - 3.000 \text{ mg.L}^{-1}$  e óleos e graxas entre  $13,2 - 95,5 \text{ mg.L}^{-1}$  por meio de processos convencionais e processo Fenton. O tratamento convencional removeu 63% de DQO utilizando cloreto férrico e o processo Fenton nas condições de pH  $3,0\pm 0,2$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 550 \text{ mg.L}^{-1}$  removeu 90% de DQO e 100% de óleos e graxas.

El-Gohary *et al.* (2009) avaliaram o processo integrado de reagente de Fenton seguido por reator anaeróbico para o tratamento do efluente da produção de azeite. Os resultados indicaram um efluente final de boa qualidade tendo sido removidos 70% de DQO e 65% de óleos e graxas.

Estudos têm sido desenvolvidos combinando tecnologias de oxidação avançada com processos físico-químicos ou biológicos para o tratamento de efluentes com intuito viabilizar economicamente e operacionalmente o tratamento e obter eficiências elevadas. Na literatura

pesquisada, observou-se alguns trabalhos relevantes nos quais trataram efluentes através de processos oxidativos avançados combinados com coagulação-floculação.

Ma *et al.* (2009) analisaram a eficiência do reagente de Fenton combinado com coagulação-floculação para o tratamento do efluente de tinta de impressão à base de água. Foram reportados remoções de DQO de 92% nas condições de reagente de pH  $4,0 \pm 0,2$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ . A coagulação utilizando cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) no efluente tratado pelo reagente de Fenton aumentou a remoção de DQO atingindo 100%.

Boumechhour *et al.* (2013) estudaram combinações entre os processo de coagulação-floculação reagente de Fenton, para o tratamento de lixiviados parcialmente estabilizados contendo cerca de  $3.800 \text{ mg.L}^{-1}$  de DQO. Os processos consistiram em (a) coagulação-floculação, (b) reagente de Fenton, (c) coagulação-floculação seguido de reagente de Fenton, que resultou numa melhor remoção de DQO (64%) e (d) oxidação de Fenton seguido pela coagulação-floculação.

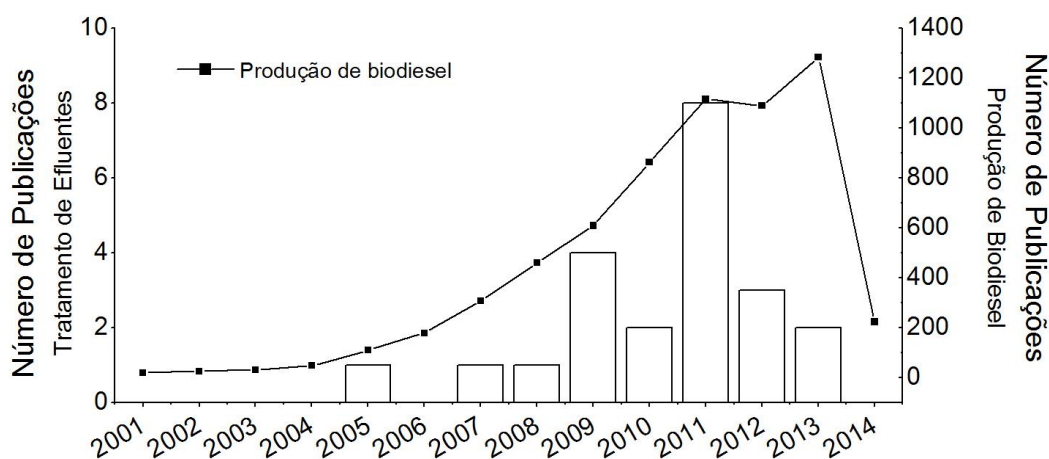
Nessas pesquisas não contemplaram estudos da tratabilidade de efluentes da produção de biodiesel utilizando o processo de Fenton. Respalado pelos trabalhos desenvolvidas com resultados satisfatórios da aplicação do reagente de Fenton no Grupo de Pesquisa e Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Controle da Poluição do PPG-SMARH revelam resultados satisfatórios no uso do reagente de Fenton, na redução da carga orgânica de efluentes industriais contaminados com óleo (FONSECA, 2007) e no tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel (MITRE, 2012). Pode-se considerar a aplicação do processo Fenton adequada para o efluente em questão justificando assim, esse trabalho.

### 3.4 Tecnologias de tratamento do efluente de biodiesel

Muitos dos estudos sobre biodiesel se concentraram no processo produtivo, considerando as propriedades de produção, o potencial energético, estabilidade térmica, condições ideais de armazenamento, níveis de emissões atmosféricas.

A Figura 3.3 apresenta, nos últimos dez anos o aumento das publicações a respeito da produção de biodiesel, alcançando acima de 1.000 trabalhos no ano de 2011. As publicações a respeito da gestão dos efluentes têm início no ano de 2005, em decorrência do interesse do tratamento desses efluentes.

**Figura 3.3** - O número de publicações a respeito do biodiesel por ano resultados da pesquisa no período de 2001 a 2014 na base SCOPUS. Palavras-chave: Produção de biodiesel e Efluente de biodiesel.



Muitos pesquisadores têm estudado processos de tratamento do efluente de biodiesel, as pesquisas são focadas em processos físico-químicos, eletroquímicos, biológico e a integração de dois ou mais processos. A revisão de literatura dos processos de tratamento empregados para o efluente de biodiesel foram apresentados na Tabela 3.5.

Inicialmente, Suehara *et al.* (2005) propuseram o tratamento biológico aeróbio sem ajuste de temperatura com o microrganismo *Rhodotorula mucilaginosa*, o mesmo empregado para degradar resíduos de petróleo. O tratamento biológico apresenta a vantagem de baixos investimentos iniciais, no entanto, o efluente apresenta características que inibem os microrganismos.



Os tratamentos físico-químicos podem ser utilizados para minimizar problemas relacionados ao teor de sólidos ou outro componente inibidor do crescimento dos microrganismos, e posteriormente o tratamento biológico ser empregado com melhores resultados.

Pitakpoolsil e Hunsom (2014) estudaram a adsorção com flocos de quitosana comercial para o tratamento de efluentes de biodiesel produzidos em escala laboratorial, utilizando óleo vegetal usado, metanol e um catalisador alcalino. O projeto do processo de adsorção é considerado simples, não há formação de lodo, sem a necessidade de corrigir o pH do efluente, no entanto, etapas posteriores se fazem necessárias para a obtenção da qualidade satisfatória do efluente, além da regeneração dos adsorventes.

O tratamento primário por acidificação é amplamente empregado ao efluente de biodiesel, especialmente para promover as condições ideais para tratamentos combinados.

Kumjadpai *et al.* (2011) utilizaram dois processos físico-químicos para o tratamento do efluente de biodiesel por meio da acidificação e coagulação-floculação que apresentaram a mesma eficiência de remoção de óleos e graxas aos obtidos no tratamento biológico de Suehara *et al.*, (2005). Segundo o autor, o tratamento apresenta um custo inferior do que um procedimento convencional (incineração), mas exigiria remediação biológica para reduzir os níveis de poluentes para limites aceitáveis. O processo de coagulação-floculação é amplamente empregado para o tratamento de efluentes. No caso do efluente de biodiesel, apresentou remoções satisfatórias para óleos e graxas e foi empregado num curto período de tempo, no entanto, demonstra ser necessário processos de tratamento posteriores além disso há formação de lodo.

A flotação por ar dissolvido foi um dos processos avaliados como pré-tratamento dos efluente de biodiesel (RATTANAPAN *et al.*, 2011), as vantagens consistem principalmente na elevada eficiência em remover óleos e graxas, sólidos, cor e turbidez. No entanto, o processo exige o pré-tratamento por acidificação e coagulação-floculação sem ainda adequar o efluente aos parâmetros de lançamento o que o aumenta os custos do tratamento.

Os processos eletroquímicos (JARUWAT *et al.*, 2010), por sua vez, requerem o pré-tratamento por acidificação, investimentos elevados com eletricidade e custos do processo, apesar disso, apresenta eficiência na remoção dos poluentes e baixa produção de lodo.

**Tabela 3.5 - Principais processos de tratamento empregados para o tratamento do efluente gerado na produção do biodiesel, resultados e observações.**

Tecnologia/Referência	Abordagem	Resultados/Observações
<p>Biológico</p> <p>SUEHARA <i>et al.</i> (2005)</p>	<p>Escala de bancada, efluente sintético. Reator aeróbio com o microorganismos (pH = 6,8, adição de nutrientes como fonte de nitrogênio). Avaliou a concentração inicial ótima de nutrientes, a concentração de sólidos inibidora do crescimento dos microorganismos e a degradação de óleo.</p>	<p>O crescimento de microrganismos mostrou-se influenciado pelo teor de sólidos no reator. As diluições empregadas com intuito de reduzir o teor de sólidos promoveu remoção de 98 % de óleo quando empregada 1:1.</p>
<p>Acidificação ↓ coagulação-floculação</p> <p>KUMJADPAI <i>et al.</i> (2011)</p>	<p>Escala de bancada, efluente real. Avaliou-se a acidificação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl e HNO<sub>3</sub> com pH = 1,0 a 8,0. Acidificação com ácido sulfúrico (pH 3,0). A fase aquosa do primeiro tratamento foi tratada por coagulação com sulfato de alumínio (pH 4,5 -10) e cloreto de polialumínio (pH 2,5 – 10,0). Avaliou-se a DQO, DBO e óleos e graxas pós tratamentos.</p>	<p>Acidificação (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - pH 2,5 - 15mL.L<sup>-1</sup>) seguido por coagulação (sulfato de alumínio 2 g.L<sup>-1</sup>, pH 6,0) removeu 98% de DQO, 98% de DBO, 99% de óleos e graxas e 45% de sólidos totais. Acidificação (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - pH 2,5 - 15mL.L<sup>-1</sup>) seguido por coagulação (policloreto de alumínio 1 g.L<sup>-1</sup>, pH 4,0) removeu 98% de DQO, 98% de DBO, 99% de óleos e graxas e 56% de sólidos totais.</p>
<p>Adsorção</p> <p>PITAKPOOLSIL e HUNSOM (2014)</p>	<p>Foi avaliado o efeito da variação do tempo de adsorção (0,5 a 5 horas), do pH inicial do efluente (2 e 8), da dose de adsorvente (0,5 e 5,5 g.L<sup>-1</sup>) e da velocidade de mistura (120 e 350 rpm) na eficiência de remoção.</p>	<p>Nas condições ideais (pH = 4,0 , dosagem de adsorvente = 3,5 g.L<sup>-1</sup>, velocidade de mistura de 300 rpm e o tempo de adsorção de 3 horas) a redução dos níveis iniciais de DBO, DQO e óleos e graxas foram, respectivamente, 76%, 90% e 67%. A reutilização de quitosana comercial após lavagem com NaOH não se mostrou adequado, com eficiência inferior a 40% depois de apenas uma reciclagem e diminuindo rapidamente em seguida.</p>
<p>Acidificação ↓ Coagulação química ↓ Flotação por ar dissolvido</p> <p>RATTANAPAN <i>et al.</i> (2011)</p>	<p>Acidificação com ácido sulfúrico e ácido clorídrico (pH 3,0) e tempo de detenção de 24 horas. Coagulação – sulfato de alumínio. Cloreto férrico e policloreto de alumínio (0,5 - 10 g.L<sup>-1</sup>), pH = 5,0. Flotação por ar dissolvido - 4 bar.</p>	<p>Acidificação - remoção de óleo e graxas - 80%, DQO - 50%. Coagulação (sulfato de alumínio, cloreto de ferro e cloreto de polialumínio de 1,0 g.L<sup>-1</sup>), removeu 90 % de óleos e graxas e 30 % de DQO Flotação por ar dissolvido requer o pré-tratamento por acidificação. As eficiências com os processos integrados foram: remoção de SST foram entre 90 e 100%, de DQO de 98% e óleos e graxas de 99%.</p>

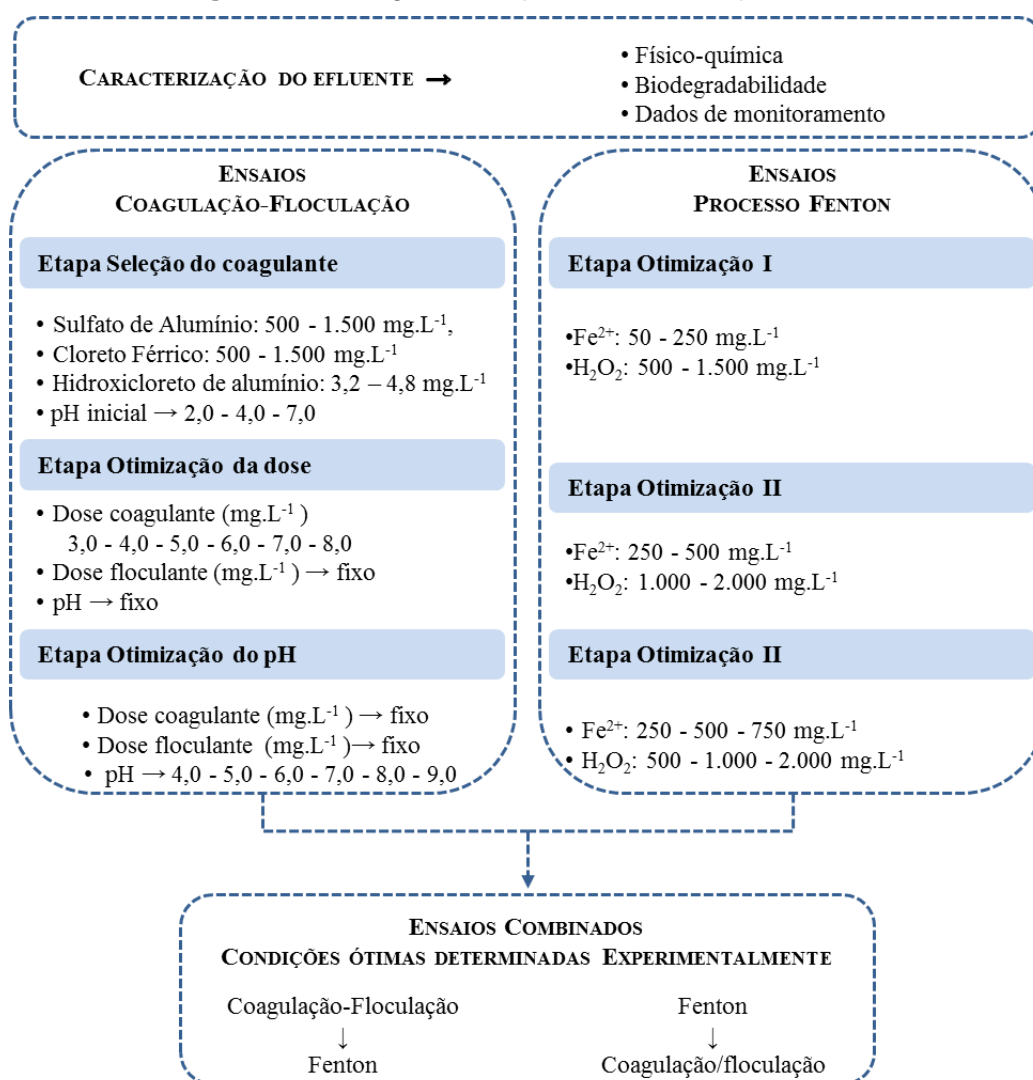
Tecnologia/Referência	Abordagem	Resultados/Observações
<p>Acidificação ↓ Coagulação química ↓ Flotação por ar dissolvido</p> <p>RATTANAPAN <i>et al.</i> (2011)</p>	<p>Acidificação com ácido sulfúrico e ácido clorídrico (pH 3,0) e tempo de detenção de 24 horas. Coagulação – sulfato de alumínio. Cloreto férrico e policloreto de alumínio (0,5 - 10 g.L<sup>-1</sup>), pH = 5,0. Flotação por ar dissolvido - 4 bar.</p>	<p>Acidificação - remoção de óleo e graxas - 80%, DQO - 50%. Coagulação (sulfato de alumínio, cloreto de ferro e cloreto de polialumínio de 1,0 g.L<sup>-1</sup>), removeu 90 % de óleos e graxas e 30 % de DQO Flotação por ar dissolvido requer o pré-tratamento por acidificação. As eficiências com os processos integrados foram: remoção de SST foram entre 90 e 100%, de DQO de 98% e óleos e graxas de 99%.</p>
<p>Acidificação ↓ Oxidação eletroquímica</p> <p>JARUAWAT <i>et al.</i>, (2010).</p>	<p>Acidificação com ácido sulfúrico (pH 2,5). Oxidação eletroquímica - elétrodos de Ti/RuO<sub>2</sub>, 5,51mA.cm<sup>2</sup>, na presença de cloreto de sódio(NaCl). Tempo de detenção de 7 horas</p>	<p>Acidificação - remoção de óleo e graxas - 98%, DQO - 74%. DBO - 24%. Oxidação eletroquímica - remoção de óleo e graxas - 100%, DQO - 87% e DBO - 67%.</p>

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Procedimento experimental

Esse trabalho compreendeu cinco etapas: a caracterização do efluente, ensaios de coagulação-floculação para selecionar o coagulante, ensaios de otimização da dose e pH inicial na coagulação-floculação, ensaios de otimização do reagente de Fenton e avaliação dos processos combinados com diferentes arranjos experimentais. O procedimento experimental apresenta-se na Figura 4.1. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais e fazem parte, numa proposta mais ampla, do projeto Tratamento de Efluentes da Produção do Biodiesel por Processos Oxidativos Avançados e Físico-Químicos.

**Figura 4.1 - Diagrama do procedimento experimental**



## 4.2 Coleta dos efluentes

Os efluentes do estudo foram provenientes de uma indústria produtora de biodiesel, especificamente da entrada da estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI). O processo industrial de produção de biodiesel nesta indústria, consiste na transesterificação álcali-metálica. A empresa do estudo adota a tecnologia dos equipamentos fabricados pela *Crow Iron*, tradicional fornecedora de unidades de processamento de óleo bruto e de refino de óleo comestível. A empresa *Crown Iron*, propõe uma reação de transesterificação de dois estágios seguidas por neutralização e lavagem, para atingir elevados rendimentos na conversão dos triglicerídeos a metil-éster. O excesso de metanol é recuperado junto a secagem do biodiesel na mesma etapa. Há ainda um esquema de pré-tratamento do óleo, equivalente ao processo de refino convencional, sem atingir os parâmetros estabelecidos para consumo humano. As informações referentes às características do processo produtivo podem ser observadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Informações gerais referentes às características do processo produtivo da indústria

Matéria-prima	Álcool	Produção	Funcionamento da usina
Óleo de soja, de algodão e sebo animal	Metanol	422 m <sup>3</sup> .dia <sup>-1</sup>	Fluxo contínuo

Para cada uma das campanhas de coleta a amostragem foi realizada de forma composta durante 24 horas de produção, em intervalos de 2 horas totalizando 12 alíquotas amostradas, que permaneceram refrigeradas (<4°C) até a realização dos experimentos. Na indústria, os efluentes são tratados pelos processos de acidificação, separação de água e óleo (SAO), neutralização, coagulação e flotação, e tratamento biológico (reator anaeróbio seguido por reator aeróbio). As informações dos efluentes coletados nas quatro campanhas de coleta realizadas constam na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** - Informações referentes aos efluentes coletados

Efluente	Observações	Data
A	Efluente coletado após o separador de água e óleo	Fev/2012
B	Efluente coletado após a acidificação e separador água e óleo	Jun/2012
C	Efluente coletado após a acidificação e separador água e óleo	Set/2012
D	Efluente coletado após a acidificação	Jun/2013

### 4.3 Caracterização dos efluentes

Os efluentes foram caracterizados quanto aos seguintes parâmetros físico-químicos: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), carbono orgânico total (COT), pH, turbidez, cor aparente, sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos suspensos totais (SST), óleos e graxas (O&G), fosfatos, fluoreto, sulfato, cloreto, nitrato. As análises foram realizadas em conformidade com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005) (Tabela 4.3).

**Tabela 4.3** - Identificação dos métodos de análise segundo APHA (2005).

Parâmetro	Método/Equipamento	Referência
DQO	Método Colorimétrico, Refluxo Fechado	5220 D
DBO <sub>5</sub>	Método Potenciométrico	5210 B
COT	Método da Combustão em Alta Temperatura TOC-V-CPN (Shimadzu)	5310 B
pH	Potenciométrico/ Potenciômetro (Quimis 400A)	4500 B
Turbidez	Nefelométrico/Turbidímetro	2130 B
Cor aparente	Método por espectrofotometria	2120 C
SDT	Método Gravimétrico, Secagem a 180°C	2540 C
SST	Método Gravimétrico, Secagem a 103-105°C	2540 D
O&G	Método Gravimétrico	5520 D

#### *Ensaio de biodegradabilidade aeróbia*

A caracterização do efluente quanto à biodegradabilidade aeróbia seguindo a metodologia descrita por Zahn-Wellens (OECD, 1995) foi empregada para avaliar o comportamento dos efluentes mediante condições biológicas de degradação.

O esquema do experimento realizado é representado na Os ensaios ocorreram em reatores (erlenmeyers) com dois litros de capacidade, fechados através de rolhas e aerados com auxílio de difusores porosos colocados no fundo do reator, que recebiam injeção de ar por meio de bombas de aeração em proporções suficientes para promover a agitação do meio.

**Figura 4.2.** Os ensaios ocorreram em reatores (erlenmeyers) com dois litros de capacidade, fechados através de rolhas e aerados com auxílio de difusores porosos colocados no fundo do

reator, que recebiam injeção de ar por meio de bombas de aeração em proporções suficientes para promover a agitação do meio.

**Figura 4.2** - Esquema da instalação experimental de degradação biológica aeróbia



Os reatores foram inoculados com biomassa (lodo) proveniente do reator de lodos ativados da Estação de Tratamento de Esgoto de Belo Horizonte – ETE Arrudas, tendo sido estimada a concentração de biomassa pelo valor de sólidos em suspensão voláteis (SSV). A adaptação do lodo procedeu como indicado no protocolo, sendo realizado a lavagem com água de torneira e posterior aeração em meio mineral por 24 horas. Os reatores tiveram o pH ajustado para próximo ao neutro durante todo ensaio.

A remoção de matéria orgânica foi acompanhada periodicamente nos ensaios o monitoramento foi realizado por análise COT para o cálculo de Percentual de Biodegradação ( $D_t$  %) segundo a equação:

$$D_t = \left[ 1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100$$

Onde o  $C_A$  e  $C_{BA}$  correspondem ao COT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na amostra e no ensaio em branco, 3 horas após o início do ensaio, o  $C_t$  e  $C_B$  correspondem ao COT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na amostra e no branco, medida na amostragem de tempo  $t$ . Segundo o método as amostras podem ser consideradas biodegradáveis quando o percentual de biodegradação atinge 70%.

Os ensaios de biodegradabilidade foram realizados para os Efluentes C e Efluente D, os reatores montados para cada um dos efluentes continham:

- *Reator Efluente I*: 500 mL de solução mineral, 1.000 mL do efluente em concentração para atingir entre 50 e 400  $\text{mg de COT.L}^{-1}$  e 1,0 g de matéria seca/L do volume final.
- *Reator Efluente II*: 500 mL de solução mineral, 1.000 mL do efluente real e 1,0 g de matéria seca/L do volume final.

- *Reator Solução Mineral (Branco)*: 500 mL de solução mineral, 1.000 mL de água e 1,0 g de matéria seca/L do volume final.
- *Reator Solução de Glicose (Controle)*: 500 mL de solução mineral, 1.000 mL do solução de glicose para atingir entre 50 e 400 mg de COT.L<sup>-1</sup> e 1,0 g de matéria seca/L do volume final.

Para o Efluente D, uma modificação ao teste de biodegradabilidade de Zahn-Wellens foi proposta a fim de permitir avaliar o comportamento da biodegradabilidade diante de elevadas concentrações de COD, sem nenhuma diluição do efluente por meio da adição da solução de minerais (*Reator Efluente II*). Dessa forma, as soluções de estoque do meio mineral foram adicionadas diretamente ao lodo.

#### **4.4 Ensaios de Coagulação-Floculação**

Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados à temperatura ambiente, utilizando um equipamento de *Jar-Test* (Nova Ética modelo 218/LDB06). As amostras dos efluentes de biodiesel foram retiradas da câmara fria e armazenadas até que alcançassem a temperatura ambiente na ausência de luz, sendo inicialmente caracterizadas em termos de pH, cor aparente, turbidez e DQO.

Para cada ensaio, o volume de 300 mL foi utilizado e o pH foi ajustado para os valores desejados pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Os ensaios de coagulação e floculação ocorreram mediante adição de concentrações predeterminadas do coagulante em um gradiente de velocidade de mistura rápida ( $G_{mr}$ ) fixado em 120s<sup>-1</sup> (120 RPM) durante 10 minutos, seguido de gradiente de velocidade de floculação ( $G_{floc}$ ) em 60s<sup>-1</sup> (60 RPM) durante 20 minutos e, finalmente, as amostras foram deixadas para sedimentar durante 60 minutos.

##### *Etapa seleção do coagulante*

Inicialmente, foram testados três coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico e hidróxicloreto de polialumínio (Tabela 4.4). Dentre os coagulantes testados, procurou-se selecionar o tipo de coagulante, a dosagem mais adequada e o pH de coagulação para o tratamento do efluente de biodiesel, em termos de remoção de cor, turbidez e DQO. Nos



ensaios com adição de floculante, adotou-se uma solução de poliacrilamida de alto peso molecular 1% (m/m) - marca Werdyal WD 41 P.

**Tabela 4.4 - Especificações químicas dos coagulantes**

Coagulante	Fórmula química	Fabricante	Valor comercial/kg
Sulfato de Alumínio	$Al_2(SO_4)_3$	Synth	R\$54,00
Cloreto Férrico	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Merck	R\$132,00
Hidróxicloreto de polialumínio (PAC)	$Al_x(H_2O)_{(6x-2y)}(OH)_yCl_{(3x-y)}$	Scherr 7900 I	---

Os ensaios foram divididos em quatro conjuntos experimentais elaborados na sequência em que são descritos na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5 - Descrição dos conjuntos de experimentos realizados nos ensaios de coagulação-floculação - Etapa Seleção do Coagulante**

Conjunto experimental	Fatores		
1° (investigar dose de coagulante e pH sem adição de floculante)	$Al_2(SO_4)_3$ mgL <sup>-1</sup>	pH inicial	Floculante
	500	2,0	-
	1.000	4,5	-
	1.500	7,0	-
2° (investigar dose de coagulante e pH sem adição de floculante)	$FeCl_3$ mgL <sup>-1</sup>	pH inicial	Floculante
	500	2,0	-
	1.000	4,5	-
	1.500	7,0	-
3° (investigar dose de coagulante e pH com adição de floculante)	$Al_2(SO_4)_3$ mgL <sup>-1</sup>	pH inicial	Floculante
	500	4,0	25
	1.000	5,5	37,5
	1.500	7,0	50
4° (investigar dose de coagulante e pH com adição de floculante)	PAC mgL <sup>-1</sup>	pH inicial	Floculante
	3,2	4,0	20
	4,0	5,5	30
	4,8	7,0	40

Para o Conjunto Experimental 1 e 2, utilizando os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico selecionaram-se os valores dos fatores baseado em consultas à literatura e realização de ensaios preliminares. Além disso, a seleção da faixa de pH considerou a redução do uso de

reagentes para o ajuste do pH, uma vez que o pH do efluente bruto variava em torno de  $2,0 \pm 0,5$  e diante da possibilidade de tratamento combinado com reagente de Fenton (pH  $\approx 3,0$ ). Definiu-se um planejamento fatorial completo  $2^2$  com dois níveis alto (+1) e baixo (-1) e pontos centrais (0). As variáveis independentes (fatores) foram a dose do coagulante e o pH inicial e as variáveis dependentes (resposta) a eficiência de remoção de cor aparente, turbidez e DQO (Tabela 4.6 e Tabela 4.7).

**Tabela 4.6 –** Matriz do planejamento fatorial do primeiro conjunto de experimentos de coagulação-floculação utilizando sulfato de alumínio

Ensaio	Réplica	Ponto Central	Condições Experimentais		Variáveis Resposta
			Coagulante $\text{mg.L}^{-1}$	pH	
1	1	1	500	$7,0 \pm 0,2$	Eficiência de remoção: Cor aparente, Turbidez, DQO
2	1	1	1.500	$7,0 \pm 0,2$	
3	1	0	1.000	$4,5 \pm 0,2$	
4	2	1	500	$7,0 \pm 0,2$	
5	2	1	500	$2,0 \pm 0,2$	
6	2	0	1.000	$4,5 \pm 0,2$	
7	1	1	1.500	$2,0 \pm 0,2$	
8	2	1	1.500	$2,0 \pm 0,2$	
9	1	1	500	$2,0 \pm 0,2$	
10	2	1	1.500	$7,0 \pm 0,2$	

**Tabela 4.7 -** Matriz do planejamento fatorial do segundo conjunto de experimentos de coagulação-floculação utilizando cloreto férrico

Ensaio	Réplica	Ponto Central	Condições Experimentais		Variáveis Resposta
			Coagulante $\text{mg.L}^{-1}$	pH	
1	2	1	500	$2,0 \pm 0,2$	Eficiência de remoção: Cor aparente, Turbidez, DQO
2	1	1	1.500	$7,0 \pm 0,2$	
3	2	1	1.500	$7,0 \pm 0,2$	
4	1	0	1.000	$4,5 \pm 0,2$	
5	1	1	500	$2,0 \pm 0,2$	
6	2	1	500	$7,0 \pm 0,2$	
7	1	1	500	$7,0 \pm 0,2$	
8	1	1	1.500	$2,0 \pm 0,2$	
9	2	0	1.000	$4,5 \pm 0,2$	
10	2	1	1.500	$2,0 \pm 0,2$	

Para o Conjunto Experimental 3 e 4 utilizou-se, juntamente com os coagulantes sulfato de alumínio e hidróxicloreto de polialumínio (PAC), uma solução de poliacrilamida de alto peso molecular 1% (m/m) empregada como floculante. Basearam-se as concentrações do coagulante e floculante empregadas no quarto conjunto de experimentos, na pesquisa de Salazar (2008), visto que efluentes oleosos foram tratados por processos físico-químicos por coagulação (coagulante a base de hidróxicloreto de polialumínio) seguida de floculação.

Procedeu-se um planejamento fatorial completo  $2^3$  com dois níveis alto (+1) e baixo (-1) e pontos centrais (0). Os fatores foram dose coagulante, dose floculante e pH inicial, tendo como variáveis resposta a eficiência de remoção de cor aparente, turbidez e DQO (Tabela 4.8 e Tabela 4.9).

**Tabela 4.8** - Matriz do planejamento fatorial do terceiro conjunto de experimentos de coagulação-floculação utilizando sulfato de alumínio e adição de floculante

Ensaio	Réplica	Ponto Central	Condições Experimentais			Variáveis Resposta
			Coagulante mg.L <sup>-1</sup>	pH	Floculante mg.L <sup>-1</sup>	
1	1	1	1.500	4,0 ± 0,2	50	Eficiência de remoção: Cor aparente , Turbidez, DQO
2	1	1	1.500	7,0 ± 0,2	50	
3	2	1	1.500	7,0 ± 0,2	50	
4	1	1	500	4,0 ± 0,2	50	
5	1	1	500	7,0 ± 0,2	25	
6	1	1	1.500	7,0 ± 0,2	25	
7	1	0	1.000	5,5 ± 0,2	37,5	
8	1	1	500	4,0 ± 0,2	50	
9	2	1	1.500	7,0 ± 0,2	25	
10	1	1	500	7,0 ± 0,2	50	
11	1	1	1.500	4,0 ± 0,2	25	
12	2	0	1.000	5,5 ± 0,2	37,5	
13	1	1	500	4,0 ± 0,2	25	
14	2	1	500	4,0 ± 0,2	25	
15	2	1	1.500	4,0 ± 0,2	25	
16	2	1	500	7,0 ± 0,2	50	
17	2	1	1.500	4,0 ± 0,2	50	
18	2	1	500	7,0 ± 0,2	25	

**Tabela 4.9-** Matriz do planejamento fatorial do quarto conjunto de experimentos de coagulação-floculação utilizando policloreto de alumínio e adição de floculante

Ensaio	Réplica	Ponto Central	Condições Experimentais			Variáveis Resposta
			Coagulante mg.L <sup>-1</sup>	pH	Floculante mg.L <sup>-1</sup>	
1	1	1	4,8	7,0	20,0	Eficiência de remoção: Cor aparente , Turbidez, DQO
2	1	1	3,2	4,0	40,0	
3	1	1	3,2	7,0	20,0	
4	1	1	4,8	4,0	40,0	
5	1	1	3,2	7,0	40,0	
6	1	1	3,2	4,0	20,0	
7	1	1	4,8	4,0	20,0	
8	1	1	4,8	7,0	40,0	
9	2	1	3,2	4,0	20,0	
10	2	1	4,8	4,0	20,0	
11	2	1	3,2	4,0	40,0	
12	1	0	4,0	5,5	30,0	
13	2	1	3,2	7,0	20,0	
14	2	1	4,8	7,0	20,0	
15	2	1	4,8	7,0	40,0	
16	2	1	4,8	4,0	40,0	
17	2	0	4,0	5,5	30,0	
18	2	1	3,2	7,0	40,0	

Os ensaios foram realizados com réplicas e de forma aleatória, de modo a garantir a distribuição dos erros não considerados, com o grau de confiança de 95%. O software STATISTICA versão 7.0 (STATISTICA, 2007) foi usado para o planejamento do experimento e análise dos resultados.

#### *Etapa otimização do pH e dose de coagulante*

Após selecionar o melhor coagulante, seguindo o critério de maior remoção de DQO, as condições experimentais foram otimizadas em novos ensaios. Dessa forma, procedeu-se, primeiramente, a avaliação do pH de coagulação, na qual a concentração de coagulante e floculante foram fixadas e variou-se o pH de coagulação (4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0), sendo o pH ideal definido em função da melhor remoção de DQO. Para avaliação da concentração ótima do coagulante, o pH ideal obtido foi fixado e, variou-se a concentração de coagulante

(3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 mg.L<sup>-1</sup>). Novamente a concentração ótima do coagulante foi definida pela eficiência na remoção de DQO.

#### 4.5 Ensaios processo Fenton

Os estudos de oxidação avançada com processo Fenton foram realizados à temperatura ambiente, em reatores estáticos de bancada de 1000 mL com agitação constante e pH ajustado para 3,0±0,2 com solução de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Para dar início a reação, quantidades determinadas, de acordo com as razões [Fe<sup>2+</sup>]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] desejadas, de sulfato ferroso heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O - marca Vetec) e de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% - marca Vetec), obtido através da solução estoque padronizada, foram adicionadas ao efluente. O tempo do tratamento foi estabelecido em 120 minutos e o monitoramento da eficiência foi realizado em intervalos de tempos ao longo da reação. Para cada alíquota retirada foram realizadas análises da DQO e concentração de peróxido de hidrogênio residual segundo o método espectrofotométrico utilizando metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al.*, 2005). Para analisar a DQO da alíquota retirada no processo Fenton foi necessário cessar a reação de oxidação e remover o peróxido de hidrogênio residual. Dessa forma a alíquota recebia dois tratamentos, primeiramente o pH foi ajustado para um valor próximo ao neutro (7±0,5) promovendo a precipitação do ferro e na sequência foi adicionado um volume de catalase. Os conjuntos de experimentos realizados nos ensaios do processo Fenton são apresentadas na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10** - Descrição dos conjuntos de experimentos realizados nos ensaios do processo Fenton

Conjunto experimental	Fatores	
	Fe <sup>2+</sup> mgL <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mgL <sup>-1</sup>
1°	50	500
	150	1.000
	250	1.500
2°	250	1.000
	350	1.500
	500	2.000
3°	250	500
	500	1.000
	750	1.500

Inicialmente, foram realizados duas séries de experimentos visando determinar a relação ideal para a concentração dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{+2}$  para o tratamento do efluente de biodiesel. Os ensaios do processo de Fenton foram realizados seguindo um planejamento fatorial completo  $2^2$  com dois níveis alto (+1) e baixo (-1) e pontos centrais (0) conforme representado na Tabela 4.11 e Tabela 4.12.

As variáveis independentes (fatores) foram a concentração  $\text{H}_2\text{O}_2$  e concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  tendo como variáveis dependentes (resposta) a eficiência de remoção de DQO e o peróxido de hidrogênio consumido.

Os ensaios foram realizados com réplicas e de forma aleatória, de modo a garantir a distribuição dos erros não considerados, com o grau de confiança de 95%. O software STATISTICA versão 7.0 (STATISTICA, 2007) foi usado para o planejamento do experimento e análise dos resultados.

**Tabela 4.11** - Condições experimentais do primeiro conjunto de experimentos dos ensaios do reagente de Fenton

Ensaio	Condições Experimentais			Variáveis Resposta
	$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mg.L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mg.L}^{-1}$	$[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	
1	250	1.500	1:6	Remoção de DQO $\text{H}_2\text{O}_2$ consumido
2	250	500	1:2	
3	150	1.000	1:6,6	
4	50	1.500	1:30	
5	50	500	1:10	

**Tabela 4.12** - Condições experimentais do segundo conjunto de experimentos dos ensaios do reagente de Fenton

Ensaio	Condições Experimentais			Variáveis Resposta
	$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mg.L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mg.L}^{-1}$	$[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	
1	500	2.000	1:4	Remoção de DQO $\text{H}_2\text{O}_2$ consumido
2	500	1.000	1:2	
3	375	1.500	1:4	
4	250	2.000	1:8	
5	250	1.000	1:4	

Posteriormente, com base nos resultados do planejamento fatorial (Conjunto de experimentos 1 e 2) selecionou-se a relação  $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$  que proporcionou resultados favoráveis em termos de eficiência de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido e realizou-se o planejamento por superfície de resposta a fim de determinar a região ótima investigada através da relação matemática entre a variável resposta e as variáveis independentes (Tabela 4.13).

Os ensaios do processo de Fenton realizados segundo o planejamento por superfície de resposta percorreu dois níveis, alto (+1) e baixo (-1), pontos centrais (0), e parâmetros de rotabilidade  $\alpha$  alto (+1,414) e baixo (-1,414) (parâmetro de rotabilidade - distância de cada ponto axial ao ponto central de um desenho composto central). As variáveis independentes (fatores) foram a concentração  $H_2O_2$  e concentração de  $Fe^{+2}$  tendo como variáveis dependentes (resposta) a eficiência de remoção de DQO e o peróxido de hidrogênio consumido. Os ensaios foram realizados com réplicas do ponto central e de forma aleatória de modo a garantir a distribuição dos erros não considerados, com o grau de confiança de 95%. O software STATISTICA versão 7.0 (STATISTICA, 2007) foi usado para o planejamento do experimento.

**Tabela 4.13** - Condições experimentais do terceiro conjunto de experimentos dos ensaios do reagente de Fenton

Ensaio	Condições Experimentais			Variáveis Resposta
	$[Fe^{2+}]$ mg.L <sup>-1</sup>	$[H_2O_2]$ mg.L <sup>-1</sup>	$[Fe^{2+}]:[H_2O_2]$	
1	854	1.000	1:1,2	Remoção de DQO $H_2O_2$ consumido
2	750	1.500	1:2,0	
3	750	500	1:0,7	
4	500	1.707	1:3,4	
5	500	1.000	1:2,0	
6	500	293	1:0,6	
7	250	1.500	1:6,0	
8	250	500	1:2,0	
9	146	1.000	1:6,8	

#### 4.6 *Ensaios de seleção da sequência experimental*

Fonseca (2007) avaliou a tratabilidade de um efluente emulsionado empregando o processo Fenton como intermediário entre a etapa de coagulação e floculação. Por esta razão, foram propostos dois testes a fim de avaliar o desempenho de remoção de DQO nas sequências experimentais apresentadas na Tabela 4.14.

**Tabela 4.14** - Sequência experimental do tratamento combinado de coagulação-floculação e processo Fenton

	Sequência Experimental	PAC mg.L <sup>-1</sup>	Floculante mg.L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg.L <sup>-1</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ] mg.L <sup>-1</sup>
1	PAC → Floculante → Fenton	4	50	500	100
2	PAC → Fenton → Floculante	4	50	500	100

#### 4.7 *Ensaios combinados finais*

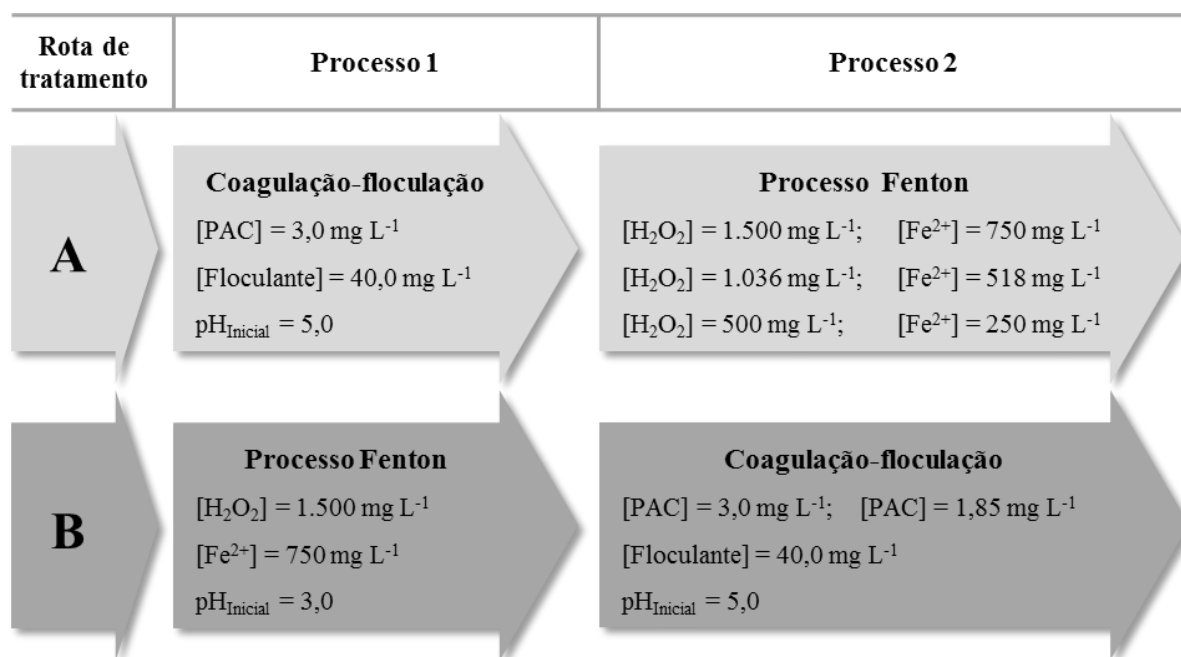
Os ensaios isolados determinaram as condições ótimas dos processos de coagulação-floculação e processo de Fenton. Nos ensaios combinados foi avaliada a tratabilidade do efluente de biodiesel pela combinação desses processos. Os ensaios combinados, uma vez já determinado a sequência experimental (Item 4.6) foram realizados com o Efluente D, adotando duas sequências.

Em uma das sequências (Figura 4.3a), o efluente de biodiesel foi primeiramente submetido ao processo de coagulação-floculação nas condições ótimas determinadas, e o sobrenadante sem ajuste de pH foi tratado por reagente de Fenton. Realizou-se o cálculo da proporção DQO:Fe<sup>2+</sup>, considerando a DQO pós coagulação floculação, além disso, testou-se as razões molares [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>] que apresentaram resultados satisfatórios anteriormente.

O tratamento combinado da sequência b, Figura 4.3b, consistiu em submeter o efluente de biodiesel ao processo de reagente de Fenton na condição otimizada seguido pela coagulação-floculação com o PAC utilizando as condições otimizadas anteriormente e a proporção DQO:Dose de coagulante após o processo de Fenton.



**Figura 4.3** - Descrição das condições experimentais dos ensaios combinados a) Coagulação-floculação → Reagente de Fenton b) Reagente de Fenton → Coagulação-Floculação



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos efluentes

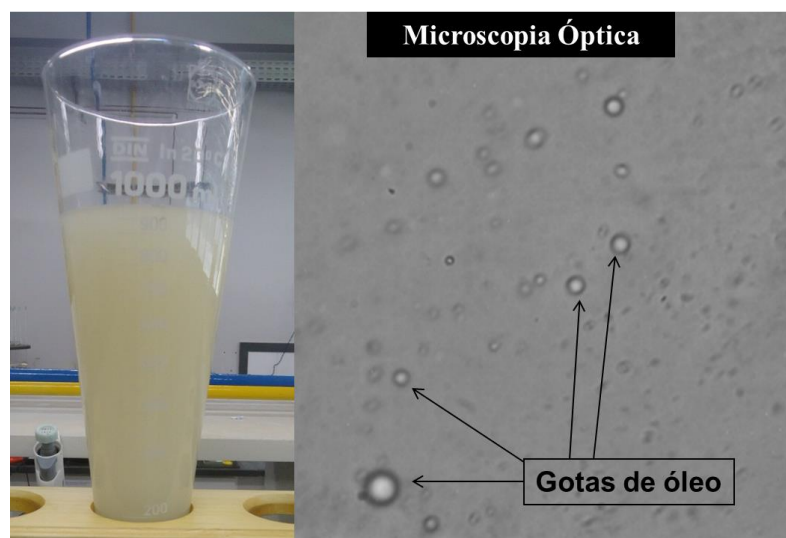
#### *Caracterização físico-química*

Durante este trabalho foram realizadas quatro amostragens de efluentes de biodiesel limitadas pelas condições de logística de obtenção e concessão das amostras. Os resultados obtidos da caracterização físico-química são apresentados na Tabela 5.1. A Figura 5.1 apresenta o aspecto visual do Efluente A.

**Tabela 5.1** - Caracterização dos efluentes da produção de biodiesel das Indústrias A e B em diferentes campanhas de amostragem.

Parâmetros	Campanha de Amostragem			
	Efluente A	Efluente B	Efluente C	Efluente D
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	88.000	5.600	4.500	5.500
DBO <sub>5</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	690	3.600	740	2.200
DBO/DQO	0,007	0,65	0,165	0,4
COD (mg.L <sup>-1</sup> )	19.500	1.440	751	1.500
pH (mg.L <sup>-1</sup> )	5,5	2,0	2,5	2,5
Turbidez (uT)	1.500	87	20	545
Cor aparente uH	24	55	195	1.060
Fosfatos	-	106	-	147
Fluoreto	14,1	-	-	14
Sulfato	77,8	120	79,4	66
Cloreto	1,2	518	841	1.652,5
Nitrato	73,5	49,2	208	74

**Figura 5.1** - Aspecto visual do efluente da produção de biodiesel e microscopia ótica das gotas de óleo (Efluente A)



Em geral, os parâmetros que caracterizam os efluentes, em termos de carga orgânica, apresentaram valores elevados. Os íons fosfatos, fluoretos, sulfatos, cloretos e nitratos analisados nas amostras dos efluentes apresentaram valores pouco significativos, com exceção da coleta no Efluente D em que os elevados valores de cloretos se destacaram. As pesquisas que caracterizaram o efluente de biodiesel, reportam valores concordantes com os obtidos nesta caracterização.

A matéria orgânica presente nos efluentes apresenta reduzida biodegradabilidade, considerando os valores das razões DBO/DQO obtidas nas coletas Efluente A, C e D. Além disso, pode-se verificar elevada turbidez e a presença de óleo emulsionado evidenciado pela microscopia ótica, em que micro gotas de óleo são observadas (Figura 5.1). A diferença no tratamento do efluente no momento da coleta explica essa grande variabilidade.

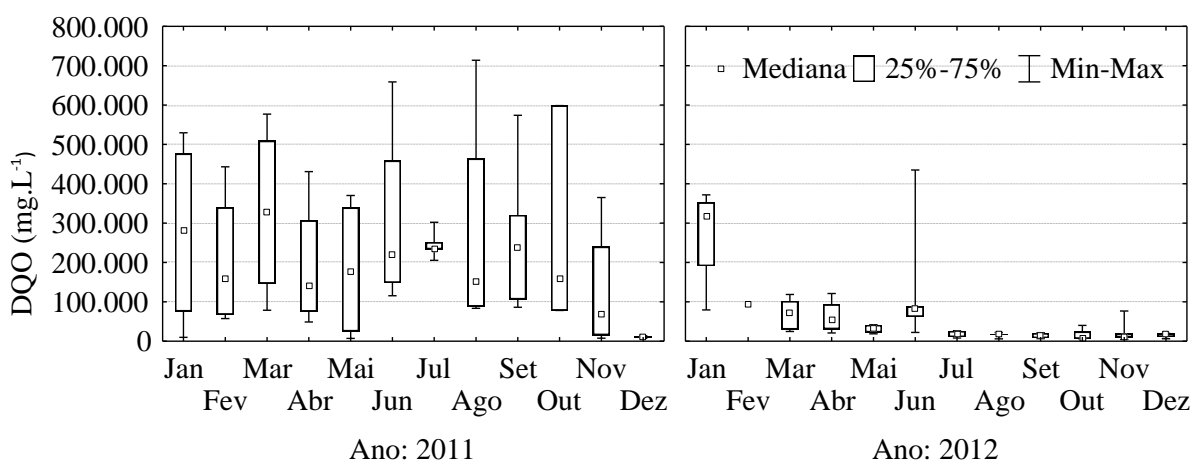
A qualidade da matéria-prima reflete nas características do efluente gerado. Ramirez *et al*, 2010, comparou a caracterização dos efluentes provenientes da transesterificação alcalina do óleo de palma e de mamona e observaram valores de DQO entre 3.681 e 40.975 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, devido principalmente aos fosfolipídios presentes no óleo de mamona. Segundo Leung e Guo, (2006) óleos de fritura usado estão associados com os contaminantes: água, ácidos graxos livres e fosfolipídios, que reduzem a conversão de triglicerídeos em biodiesel, favorecendo as reações secundárias de saponificação, consumindo o catalisador, além de tornar complexo o processo de purificação. Além disso, os fosfolipídios são

excelentes agentes emulsificantes, como consequência, acarretam o aumento de óleo emulsionado no efluente.

Em relação ao regime de produção contínuo verifica-se que os efluentes em questão possuem características heterogêneas, o que pode estar associado ao fato de que nessas unidades industriais geralmente adota-se etapas de pré-tratamento da matéria-prima por meio do refino físico, com a utilização de torres de destilação em que são removidos os contaminantes, como exemplo: água, ar e fosfolipídios, e refino químico onde são adequados os teores de acidez livre aos níveis desejados (<3%). Além disso, há um eficiente sistema de reaproveitamento e recuperação dos reagentes (metanol e catalisador) e dos subprodutos formados (glicerina), impedindo que estes sejam descartados juntamente com os efluentes gerados.

A análise da distribuição dos valores médios mensais dos dados de monitoramento dos efluentes de biodiesel, cedidos pela indústria, para o período de 2011 a 2012, demonstrou flutuações (desvio padrão: 169.892 mg.L<sup>-1</sup> de DQO) e distribuição temporal irregular que comprovam grande variabilidade das características físico-químicas do efluente (Figura 5.2). As modificações na estação de tratamento dos efluentes realizadas refletiram redução nas concentrações de carga orgânica como pode ser observado pelos valores obtidos de DQO no ano de 2011 comparativamente a 2012 em consequência da implementação de uma etapa de acidificação com ácido clorídrico (pH < 3). Rattanapan *et al.*, (2011) verificaram redução de 80% de óleos e graxas e 45% de DQO após o ajuste de pH utilizando o ácido clorídrico, valores superiores de redução foram obtidos após o ajuste de pH (Efluente B, C e D).

**Figura 5.2** - Box-plot das concentrações médias mensais de DQO dos dados de monitoramento da indústria B com frequência semanal de coleta nos anos de 2011 e 2012



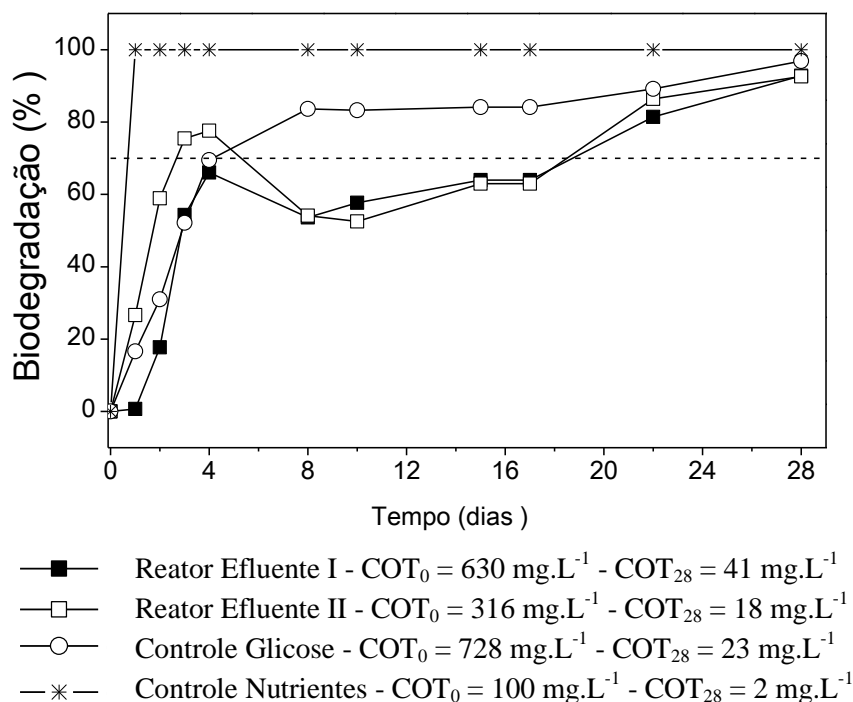
### *Ensaio de biodegradabilidade aeróbia*

Os resultados indicam degradação da matéria orgânica (COT) em função do tempo, como pode ser observado nas Figuras 5.3 e 5.4. Observou-se que os Reatores Efluente I e II – Efluente C e Efluente D, apresentaram remoções ao final dos 28 dias de ensaio, superiores aos 70% preconizados pelo método de Zahn-Wellens para caracterizar as amostras como biodegradáveis. Em contrapartida, o efluente bruto (Reator Efluente II – Efluente D), foi de difícil degradação alcançando somente 42% de remoção de COT. Comportamento semelhante foi relatado Suehara *et al.*, (2005), que pesquisaram um tratamento biológico empregando as mesmas quantidades de biomassa em reatores com efluente bruto e diluído (1:1) constatando que a composição do efluente, com elevado teor de sólidos e de óleos e graxas do efluente puro inviabilizou o eficiente tratamento biológico.

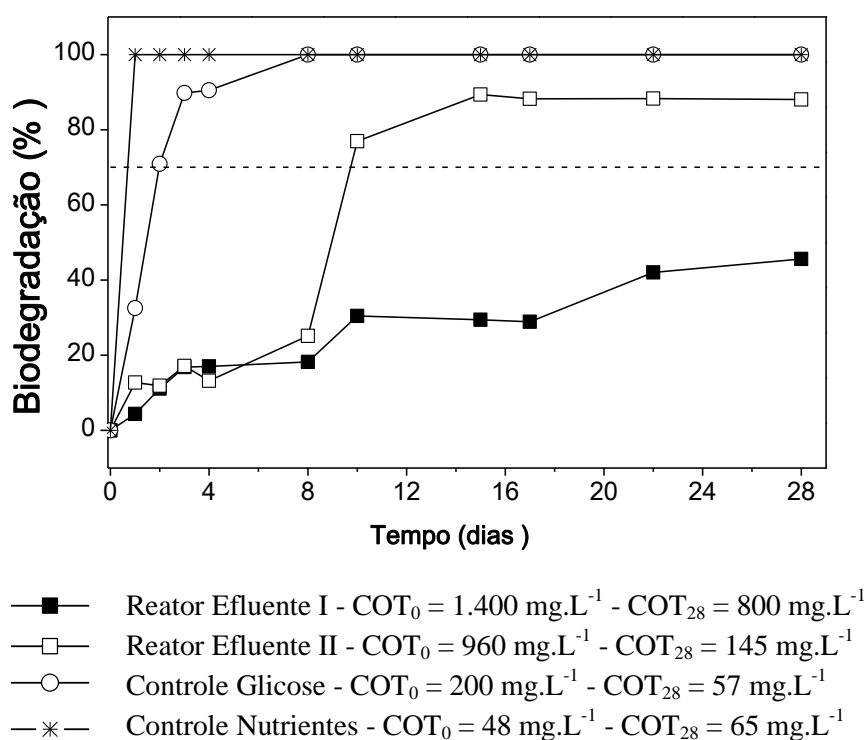
A Figura 5.3 ilustra a biodegradação do Efluente C, que apresentou remoção final de COT de 93% (Reator Efluente I) e 95% (Reator Efluente II). Na Figura 5.4, os resultados de biodegradação do Efluente D em que o Reator I obteve 85% de remoção, no entanto, baixa biodegradabilidade foi observada no Reator Efluente II modificado onde apenas 42% de COT foi degradado biologicamente.

De acordo com o teste de Zahn-Wellens, concluiu-se que o efluente das indústrias A e B é biodegradável quando diluído, pois alcança 70% de remoção de COT em 28 dias de ensaio, no entanto, a razão DBO/DQO obtida da caracterização dos efluentes ( $\leq 0,4$ ) indica baixa biodegradabilidade. Isso sugere que as condições do método de Zahn-Wellens, podem não ser adequadas para caracterizar efluentes de elevadas cargas orgânicas quanto a biodegradabilidade, pois apresenta uma limitação que estabelece uma concentração inicial máxima  $400\text{mg.L}^{-1}$  de COT. Além da reduzida biodegradabilidade observada no ensaio realizado com o efluente de biodiesel puro (indústria B campanha IV), tem-se a necessidade de adicionar nutrientes, ajuste constante de pH para que se encontre próximo ao neutro para garantir condições ideais dos microrganismos. Deve-se salientar que o ensaio percorre 28 dias. Assim, deve-se considerar o tratamento do efluente por processo biológico, como adequando para a finalização do tratamento do efluente, ou seja, após a retirada de compostos inibidores dos microrganismos, concentração de carga orgânica inicial reduzida, e pH ajustado para valores próximos aos exigidos para o lançamento.

**Figura 5.3 - Percentual de biodegradação Zahn-Wellens para o Efluente C**



**Figura 5.4 - Percentual de biodegradação Zahn-Wellens para o Efluente D**



## 5.2 Ensaios de coagulação-floculação

### 5.2.1 Seleção do coagulante

A execução dos ensaios de coagulação-floculação para a seleção do tipo de coagulante no tratamento do efluente de biodiesel ocorreu segundo um planejamento fatorial completo visando obter o máximo de informação de acordo com a realidade experimental disponível. Todos os ensaios foram realizados com a amostra do Efluente C.

Para o primeiro e segundo conjunto de experimentos os ensaios foram realizados sem adição do floculante e os resultados de cada condições experimental testada dos resultados de eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO estão apresentados na Tabela 5.2 e Tabela 5.3.

**Tabela 5.2** - Resultados experimentais da eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO da coagulação-floculação utilizando o coagulante sulfato de alumínio sem adição de floculante

Ensaio	Condições Experimentais		Eficiência remoção (%)		
	Coagulante mg.L <sup>-1</sup>	pH	cor	turbidez	DQO
1	500	7,0 ± 0,2	88	78	8
2	1.500	7,0 ± 0,2	79	42	12
3	1.000	4,5 ± 0,2	87	82	5
4	500	7,0 ± 0,2	88	78	8
5	500	2,0 ± 0,2	49	21	5
6	1.000	4,5 ± 0,2	88	76	9
7	1.500	2,0 ± 0,2	51	18	8
8	1.500	2,0 ± 0,2	49	27	2
9	500	2,0 ± 0,2	47	18	2
10	1.500	7,0 ± 0,2	83	71	9

**Tabela 5.3** - Resultados experimentais da eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO da coagulação-floculação utilizando o coagulante cloreto férrico sem adição de floculante

Ensaio	Condições Experimentais		Eficiência remoção (%)		
	Coagulante mg.L <sup>-1</sup>	pH	cor	turbidez	DQO
1	500	2,0 ± 0,2	6	0	0
2	1.500	7,0 ± 0,2	0	2	8
3	1.500	7,0 ± 0,2	0	24	5
4	1.000	4,5 ± 0,2	0	73	4
5	500	2,0 ± 0,2	4	0	0
6	500	7,0 ± 0,2	0	0	0
7	500	7,0 ± 0,2	0	0	2
8	1.500	2,0 ± 0,2	0	0	8
9	1.000	4,5 ± 0,2	0	73	2
10	1.500	2,0 ± 0,2	0	0	9

Observa-se que as eficiências de remoção dos parâmetros cor, turbidez e DQO analisados para o coagulante sulfato de alumínio mostraram-se superiores aos resultados obtidos com emprego do coagulante cloreto férrico. As condições experimentais que apresentaram melhores resultados para remoção de cor, turbidez e DQO foram pH inicial entre 4,5 e 7,0 e doses de sulfato de alumínio de 500, 1.000 a 1.500 mg.L<sup>-1</sup>.

A Figura 5.5 apresenta o gráfico de superfície resposta para a eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez em função dos fatores: dose do coagulante e pH inicial, utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico sem adição de floculante.

Observa-se uma eficiência de remoção de DQO variando entre 4 a 12% para o coagulante sulfato de alumínio e de 0 a 10% para o coagulante cloreto férrico. Verificou-se a partir da análise dos fatores que o pH inicial mostrou-se significativos, ao nível de 5% (Figura 5.6), para a remoção de DQO. Para o coagulante cloreto férrico a dose de coagulante foi significativa para a resposta obtida.

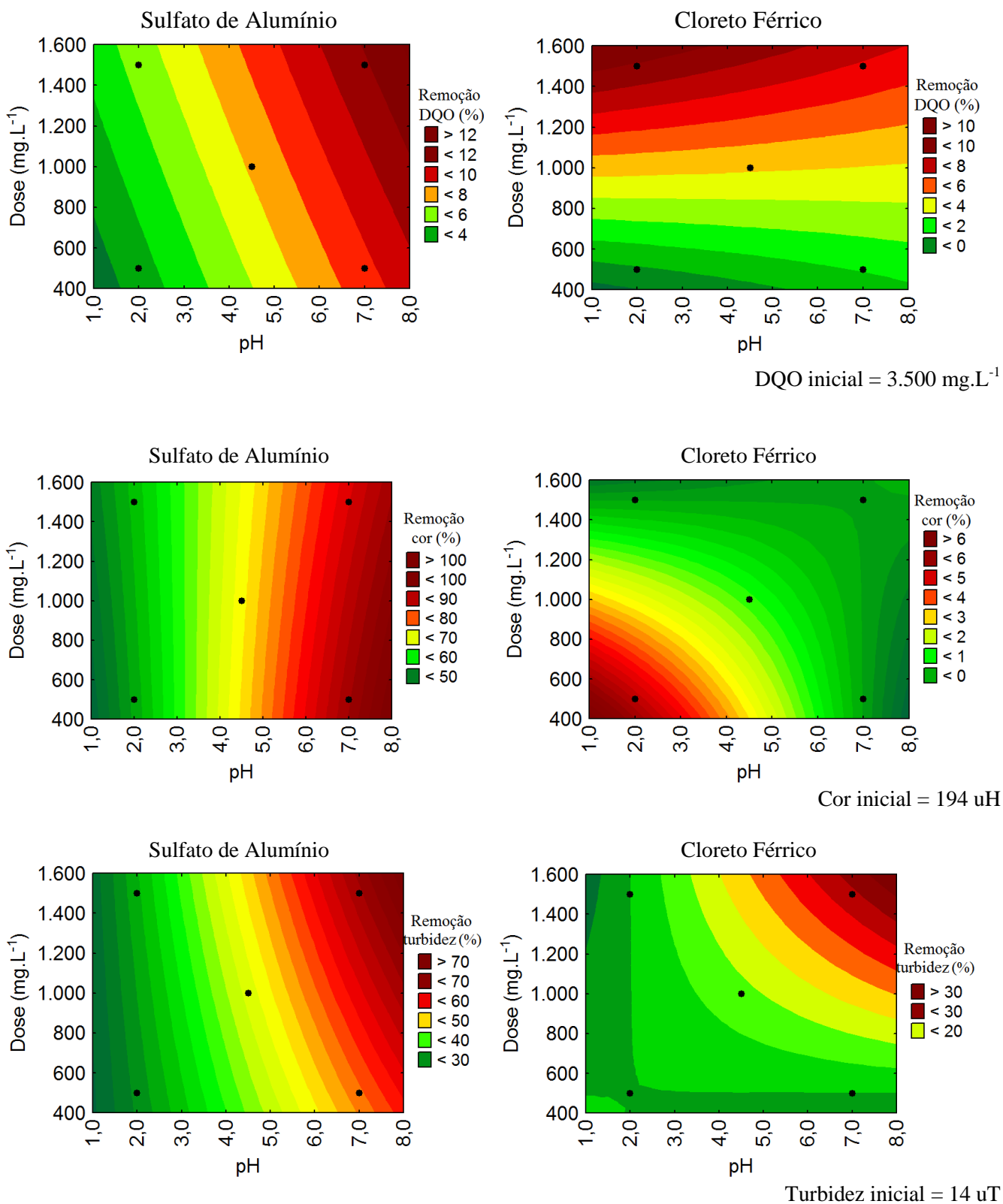
Com relação à eficiência de remoção de cor, observa-se uma eficiência do tratamento na faixa de 50 a 100% para o coagulante sulfato de alumínio e de 0 a 6% para o coagulante cloreto férrico. Verificou-se a partir da análise dos fatores que o pH inicial mostrou-se significativo, ao nível de 5%, para resposta remoção de cor para o coagulante sulfato de alumínio, sendo



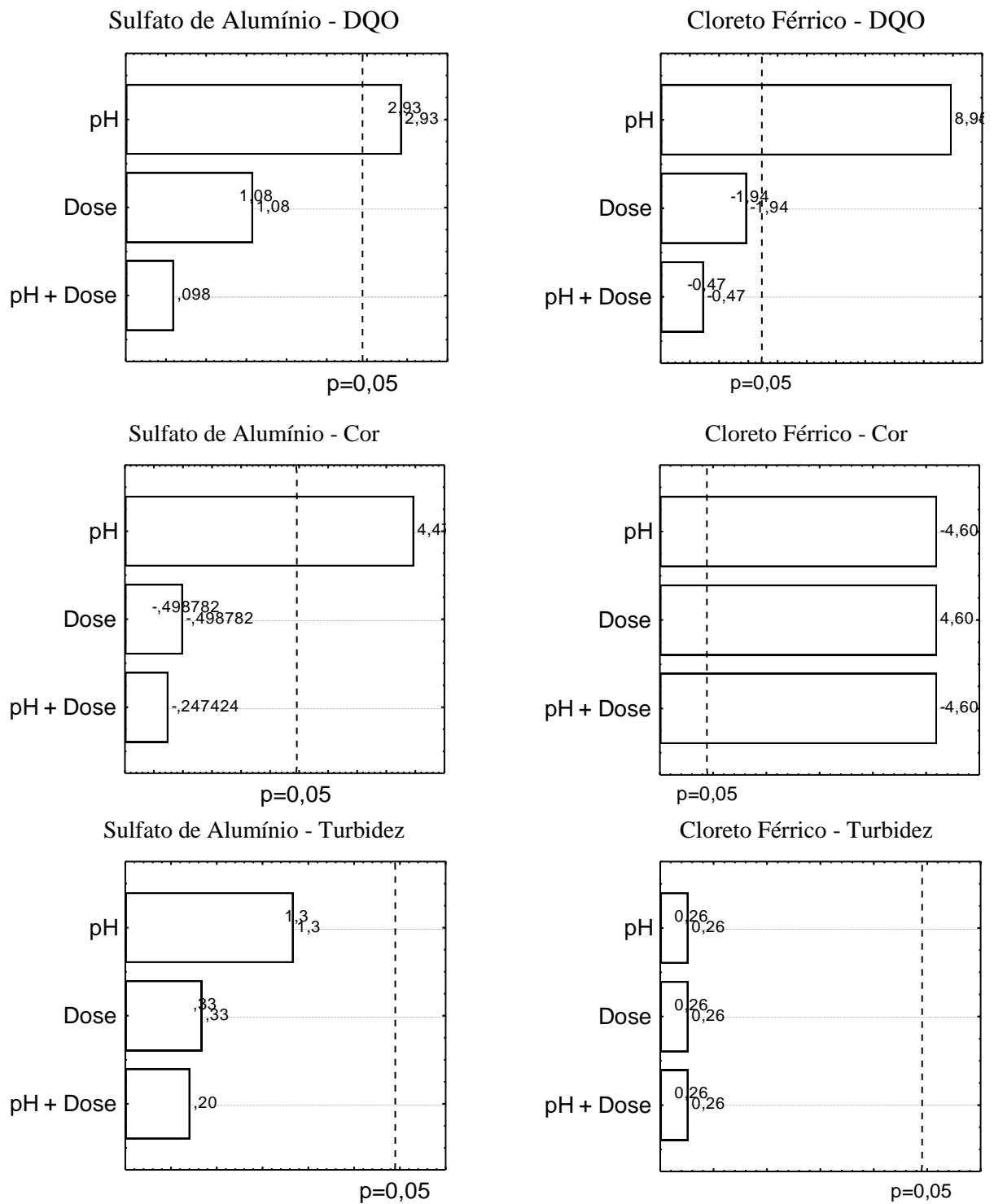
para o coagulante cloreto férrico todos os fatores (dose de coagulante, pH inicial) e mesmo a combinação destes foram significantes para a resposta obtida. Os resultados indicam o coagulante sulfato de alumínio sem adição de floculante foi mais eficiente comparativamente ao cloreto férrico para a remoção de cor. As condições experimentais que proporcionaram remoções satisfatórias foram pH inicial entre 4,5 e 7,0 independente das doses de coagulante (500, 1.000, 1.500 mg.L<sup>-1</sup>).

Para a remoção de turbidez observou-se uma eficiência entre 30 a 70% para o coagulante sulfato de alumínio e de 20 a 30% para o cloreto férrico. Verificou-se a partir da análise dos fatores que nenhum deles (dose de coagulante, pH inicial) e mesmo a combinação destes foram significantes para a resposta obtida em ambos coagulantes. Os resultados indicam o novamente que o coagulante sulfato de alumínio foi mais eficiente do que o cloreto férrico para a remoção da turbidez, em condições experimentais semelhantes às que proporcionaram remoções satisfatórias para o parâmetro cor, sendo pH inicial entre 4,5 e 7,0 independente das doses de coagulante (500, 1.000, 1.500 mg.L<sup>-1</sup>).

**Figura 5.5** - Superfície de resposta para a eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez para os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico sem adição de floculante



**Figura 5.6** - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores nas resposta de DQO, cor, turbidez ( $\alpha=0,05$ ) - Efluente C



De acordo com os resultados apresentados não são verificadas notáveis distinções nos valores de remoção de DQO que direcione a seleção de um determinado coagulante. Em contrapartida, este conjunto de experimentos aponta o coagulante sulfato de alumínio como o mais indicado comparativamente ao cloreto férrico, por apresentar resultados satisfatórios de remoção de cor e turbidez, onde o cloreto férrico chegou a não apresentar remoção desses parâmetros para algumas das condições testadas. Ressalta contudo que não era de se esperar uma remoção expressiva de DQO com a utilização desses coagulantes para as características do efluente em estudo, em geral, coagulantes a base de sais de ferro e alumínio são bastante eficientes para remoção de sólidos suspensos e material coloidal, o que pode nesse caso do efluente em questão não estarem diretamente ligados à carga orgânica do efluente.

Em seguida, os experimentos foram realizados utilizando sulfato de alumínio e policloreto de alumínio, respectivamente, ambos com a adição de um floculante catiônico, os resultados estão apresentados na Tabela 5.4 e Tabela 5.5. Nestes ensaios foi utilizado o Efluente C.

**Tabela 5.4** - Resultados experimentais da eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO da coagulação-floculação utilizando o coagulante sulfato de alumínio e adição de floculante

Ensaio	Condições Experimentais			Eficiência de Remoção (%)		
	Coag. mg.L <sup>-1</sup>	pH	Floc. mg.L <sup>-1</sup>	cor	turbidez	DQO
2	1.500	7,0 ± 0,2	50	82	96	9
3	1.500	7,0 ± 0,2	50	80	92	13
6	1.500	7,0 ± 0,2	25	82	96	13
9	1.500	7,0 ± 0,2	25	82	95	13
1	1.500	4,0 ± 0,2	50	82	98	13
17	1.500	4,0 ± 0,2	50	80	96	12
11	1.500	4,0 ± 0,2	25	83	97	7
15	1.500	4,0 ± 0,2	25	80	96	7
12 (C)	1.000	5,5 ± 0,2	37,5	84	98	7
7 (C)	1.000	5,5 ± 0,2	37,5	83	97	13
16	500	7,0 ± 0,2	50	78	85	2
10	500	7,0 ± 0,2	50	71	85	2
5	500	7,0 ± 0,2	25	70	88	7
18	500	7,0 ± 0,2	25	80	90	2
4	500	4,0 ± 0,2	50	78	94	3
8	500	4,0 ± 0,2	50	80	97	2
13	500	4,0 ± 0,2	25	81	99	0
14	500	4,0 ± 0,2	25	81	97	0

**Tabela 5.5** - Resultados experimentais da eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO da coagulação-floculação utilizando o coagulante policloreto de alumínio e adição de floculante

Ensaio	Condições Experimentais			Eficiência de Remoção (%)		
	Coag. mg.L <sup>-1</sup>	pH	Floc. mg.L <sup>-1</sup>	cor	turbidez	DQO
2	4,8	7,0	20,0	5	5	21
3	3,2	4,0	40,0	66	66	17
5	3,2	7,0	20,0	14	2	19
6	4,8	4,0	40,0	69	68	13
9	3,2	7,0	40,0	52	35	19
11	3,2	4,0	20,0	77	77	18
13	4,8	4,0	20,0	67	68	9
18	4,8	7,0	40,0	30	33	9
12 (C)	3,2	4,0	20,0	75	77	30
17 (C)	4,8	4,0	20,0	57	62	26
1	3,2	4,0	40,0	72	70	22
4	4,0	5,5	30,0	26	25	14
7	3,2	7,0	20,0	31	20	26
8	4,8	7,0	20,0	15	21	22
10	4,8	7,0	40,0	30	2	23
14	4,8	4,0	40,0	65	71	21
15	4,0	5,5	30,0	33	33	29
16	3,2	7,0	40,0	0	1	16

Nos ensaios realizados utilizando os coagulantes sulfato de alumínio e policloreto de alumínio, seguidos pela adição de floculante, foi possível observar uma eficiência de remoção de DQO entre 0 e 12%, para o sulfato de alumínio, e entre 9 e 30% para o policloreto de alumínio, como apresentadas na Tabela 5.4 e Tabela 5.5.

Nos gráficos de isolinhas de eficiência (Figura 5.7) observam-se as condições experimentais que alcançaram remoções para os parâmetros de DQO, cor e turbidez, nos ensaios conduzidos para os coagulantes sulfato de alumínio e policloreto de alumínio com adição de floculante.

As condições que apresentaram melhores resultados em termos de eficiência de remoção de cor e turbidez para o coagulante sulfato de alumínio foram: dose coagulante: 500 mg.L<sup>-1</sup>, pH: 4 e dose floculante: 25 mg.L<sup>-1</sup>. Sob tais condições a eficiência do floculante foi melhor observada para a variável turbidez cujas remoções atingiram 99% de eficiência. Os resultados apresentados para o conjunto de experimento quatro, no qual foi empregado o coagulante policloreto de alumínio mostraram eficiência de remoção de 76% para cor e 77% para turbidez nas condições de dose de coagulante 3,2 mg.L<sup>-1</sup>, dose de floculante 20 mg.L<sup>-1</sup> e pH =

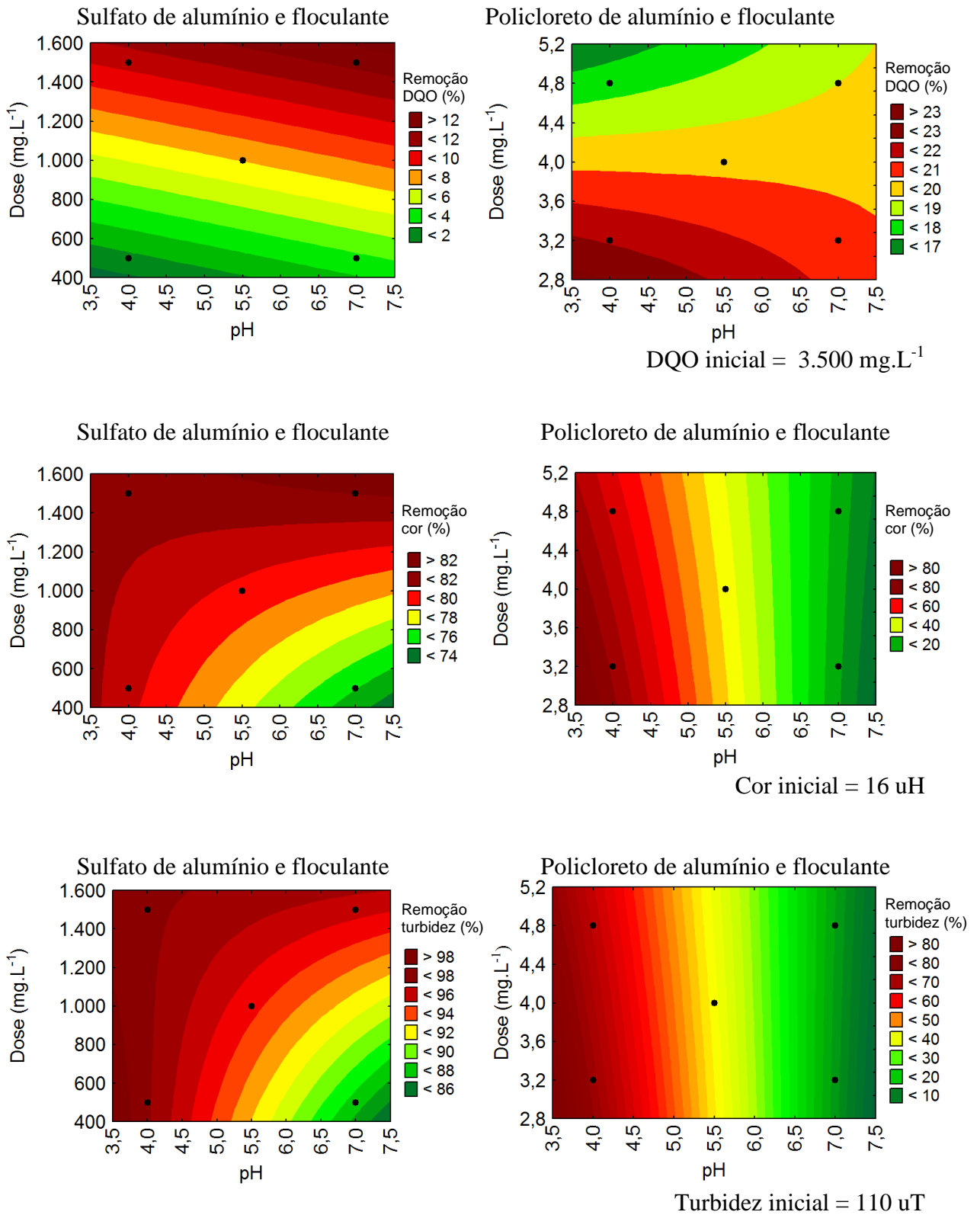
4,0. Para o parâmetro DQO, os valores de eficiência de remoção máxima obtida foi de 30% nas condições dose de coagulante  $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , dose de floculante  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 7,0$ .

A análise dos fatores do diagrama de Pareto (Figura 5.8) apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes, nessa perspectiva a análise dos fatores no planejamento fatorial é importante na medida que sustenta as conclusões obtidas. Isso pode ser verificado pela análise dos fatores (1- pH inicial, 2- dose coagulante e 3- dose floculante), utilizando o coagulante sulfato de alumínio que indicou a dose do coagulante e a interação entre a dose do coagulante e a dose do floculante significativas para a resposta obtida de remoção de DQO. Isso vem ao encontro com os resultados de Kumjadpai *et al.*(2011), que definiram o efeito do sulfato de alumínio como dose-dependente, dentro da dosagem de 0 a  $2.000 \text{ mg.L}^{-1}$  em pH 6,0. A análise da influência dos fatores, para remoção de cor e turbidez, através do gráfico de Pareto, revelou que a dose do coagulante foi o fator determinante para eficiência de remoção de cor e o pH inicial, a dose do coagulante e a interação destes, se mostrou determinante para remoção de turbidez. Para o coagulante policloreto de alumínio, nenhum dos fatores avaliados foi significativo na remoção de DQO, enquanto o pH foi determinante para remoção de cor e turbidez.

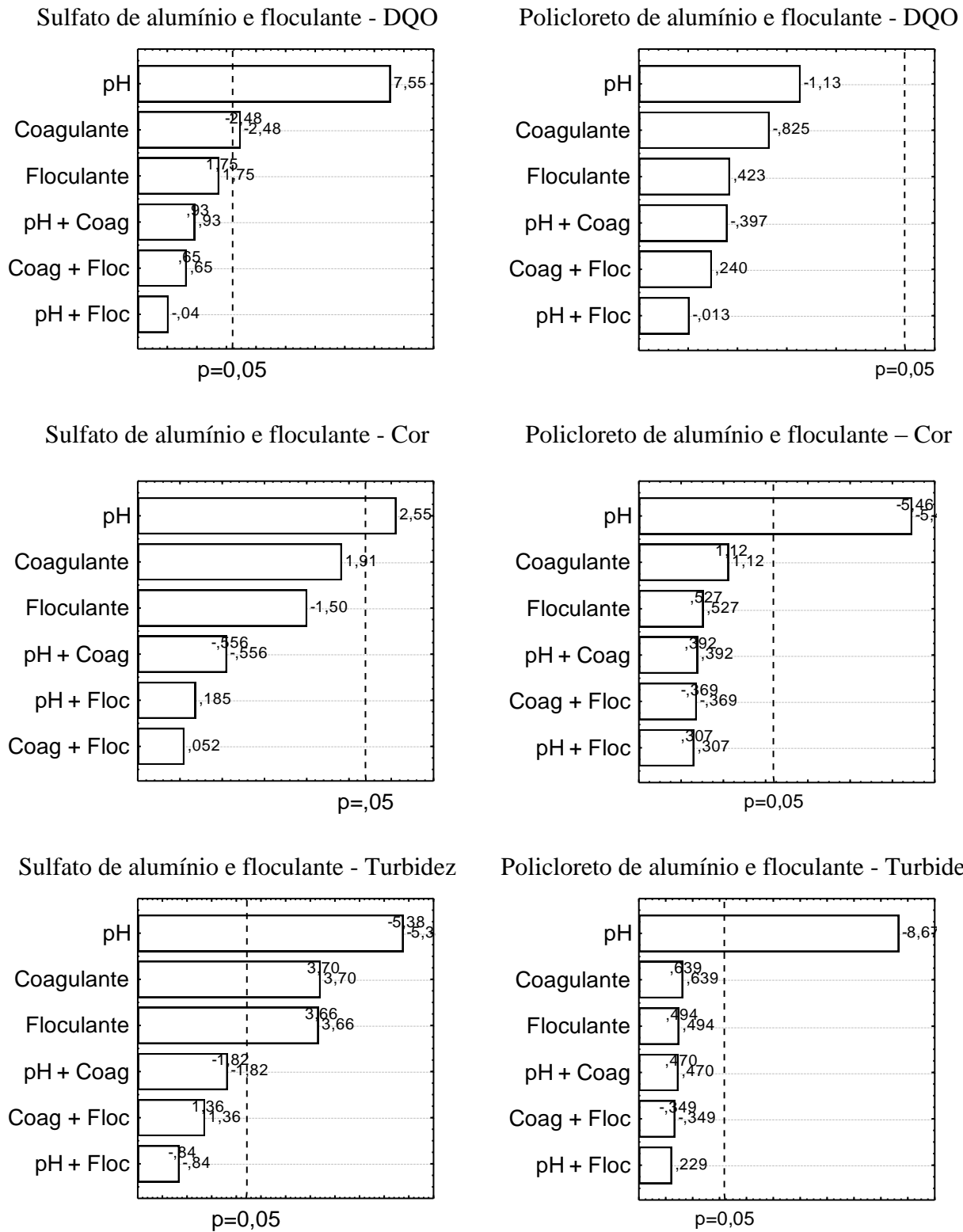
Em relação ao coagulante policloreto de alumínio nenhum fator foi significativo para remoção de DQO. Como confirma Kumjadpai *et al.*(2011), não foi observado efeito da dose de coagulante ou de pH inicial sobre a eficiência de remoção de DQO. Destaca-se, em vista dos resultados, que os ensaios conduzidos com o coagulante policloreto de alumínio com adição de floculante resultaram em um desempenho melhor, comparativamente ao sulfato de alumínio com adição de floculante. As condições experimentais que proporcionaram remoções satisfatórias foram pH inicial entre 4,0 e 7,0 e dosagem de coagulante entre  $3,2$  e  $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Os ensaios com o coagulante policloreto de alumínio indicaram que as condições ideais foram localizadas na região com pH entre 5.5 – 7.0 e dose de coagulante entre  $4.0$  –  $4.8 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Figura 5.7 -** Superfície de resposta para a eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez para os coagulante sulfato de alumínio e policloreto de alumínio com adição de floculante



**Figura 5.8** - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores para as respostas de DQO, cor, turbidez – conjunto de experimento 3 e 4 ( $\alpha=0,05$ ), Efluente C





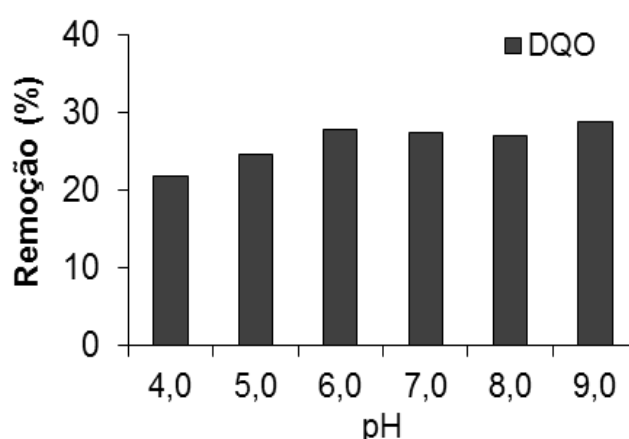
## 5.2.2 Testes de otimização

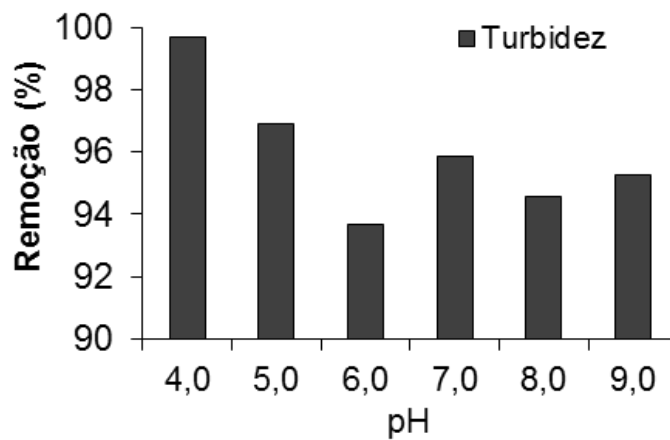
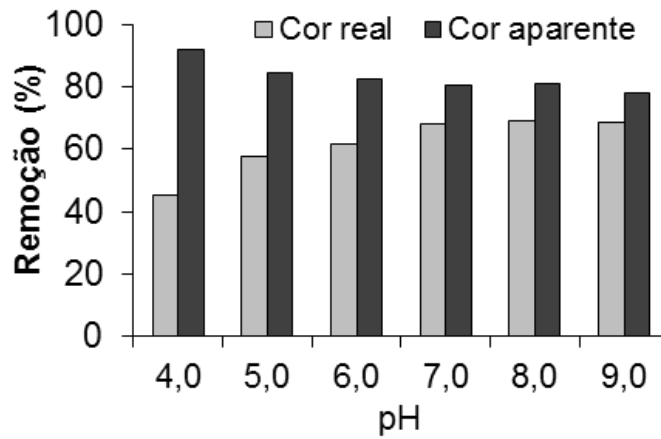
### *Otimização do pH inicial*

Os testes de otimização foram conduzidos para investigar as condições de pH e dosagem do coagulante escolhido. De acordo com os ensaios anteriores, o policloreto de alumínio apresentou máxima remoção de DQO nas condições de dose de  $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,0$  e dose de floculante de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Dessa forma as condições de dose de coagulante de  $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e dose de floculante de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  foram adotadas para os ensaios de otimização onde objetivou-se avaliar o pH ideal de coagulação e floculação. A variação da remoção de cor, turbidez e DQO em função do pH pode ser observada na Figura 5.9. Verifica-se que a variação do pH entre 4,0 e 9,0 proporciona discreto aumento na remoção de DQO, com destaque para a faixa de valores de pH variando de 6,0 a 9,0, onde a remoção de DQO atinge sua maior eficiência em pH 9,0 (29%). No entanto, resultados bastante semelhantes foram identificados entre os valores de pH de 6,0 a 8,0 em que foram observadas remoções de 27 a 28 %. Avaliando os resultados de remoção de DQO, cor, e turbidez, visando o tratamento combinado de coagulação e floculação seguido pelo processo Fenton ( $\text{pH} = 3,0$ ) adotou-se o  $\text{pH} = 6,0$  para realização dos ensaios de otimização da dose do coagulante selecionado, este apresentou  $\text{pH final} = 3,5$ .

**Figura 5.9** - Eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez do coagulante policloreto de alumínio em distintos valores de pH e dose fixa de coagulante policloreto de alumínio e floculante



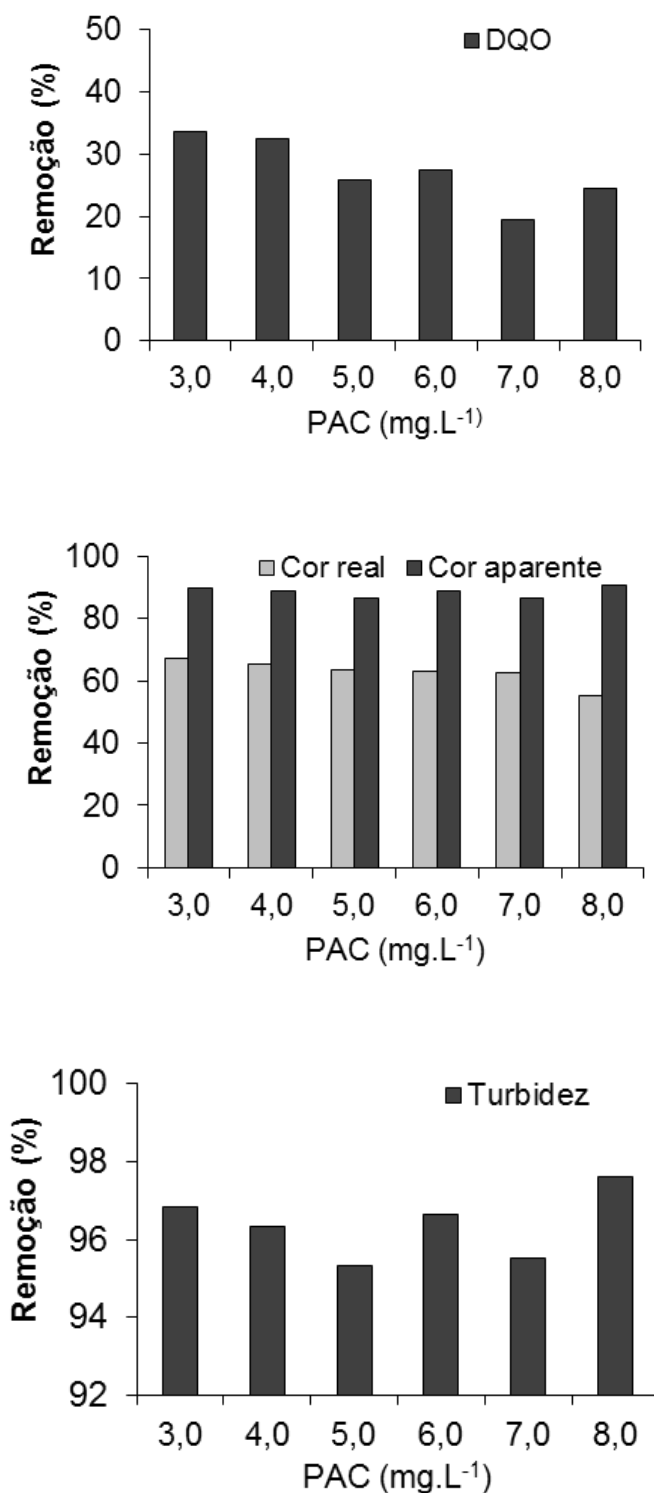


#### *Otimização da dose do coagulante*

Uma vez determinado o pH de 6,0, procedeu-se a investigação dos efeitos da dose de coagulante policloreto de alumínio variando entre 3,0 a 8,0 mg.L<sup>-1</sup>. As eficiências de remoção de DQO, cor e turbidez são apresentadas na Figura 5.10. Os resultados indicaram que não houve aumento da remoção de DQO com o aumento da dose de policloreto de alumínio utilizada, observou-se ainda que doses superiores a 4,0 mg.L<sup>-1</sup> levaram a uma ligeira redução na eficiências de remoção de DQO. A remoção de 33% mostrou-se a mais satisfatória com a menor dose de 3,0 mg.L<sup>-1</sup>, resultados de remoção de cor (90%) e turbidez (97%) acompanharam as condições de dose que apresentou resultado satisfatório para remoção de DQO.

Desta forma as melhores condições foram: pH: 6,0 dose de policloreto de alumínio de 3,0 mg.L<sup>-1</sup> e 40 mg.L<sup>-1</sup> de floculante.

**Figura 5.10** - Eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez com coagulante policloreto de alumínio (PAC) em distintos valores dose de coagulante e valor fixo de pH = 6,0 e floculante



### 5.3 Ensaios do Reagente do Fenton

Os ensaios com o reagente de Fenton foram realizados com o efluente de biodiesel da indústria B campanhas III e IV. As quantidades de sulfato ferroso e de peróxido de hidrogênio utilizadas em cada ensaio foram determinadas a partir de consultas a literatura, de acordo com os valores de DQO encontrado na amostra de efluente real.

A primeira série de experimentos, realizada com o efluente da campanha III, tiveram como objetivo avaliar a melhor razão  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$  para o tratamento do efluente de biodiesel, os resultados ao final da reação são apresentados na Tabela 5.6. Observa-se que as eficiências de remoção de DQO obtidas foram na ordem de 37 a 45%, com destaque para o Ensaio 2 na qual a remoção de DQO foi a maior observada, e consumo de peróxido de hidrogênio igual a 90%, configurando uma em razão  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$  de 2.

**Tabela 5.6** - Resultados das eficiências de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido no reagente de Fenton para as condições experimentais testadas no conjunto experimental 1

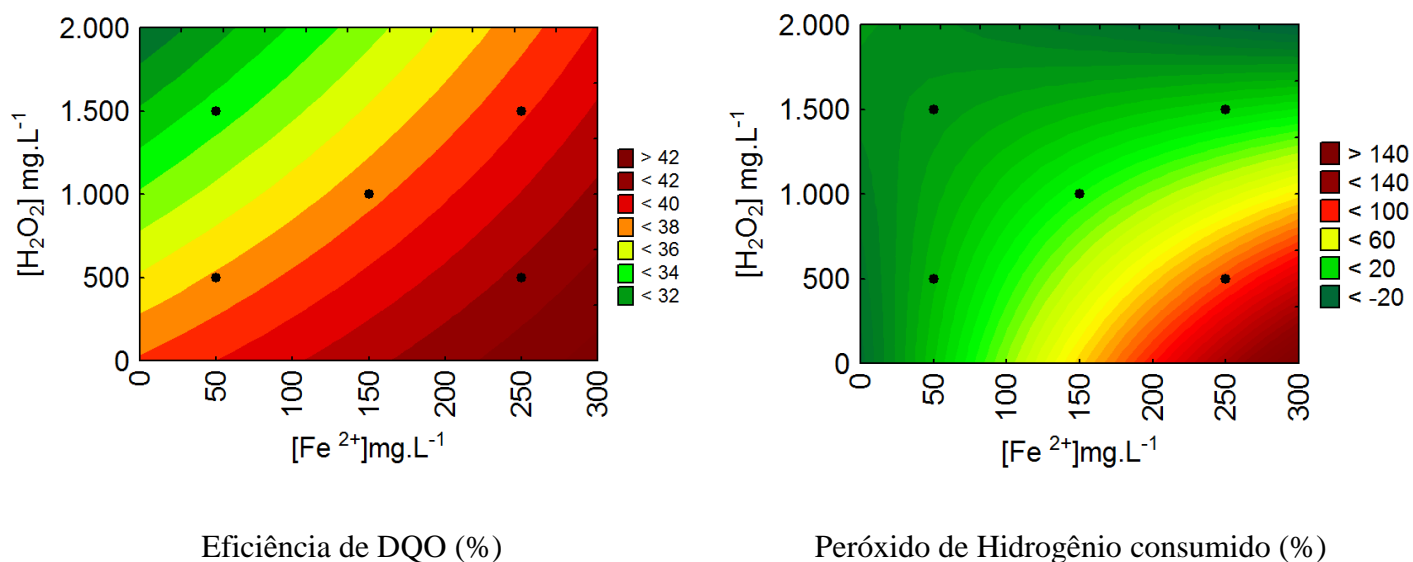
Ensaio	Condições Experimentais			Variáveis Resposta	
	$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mg.L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mg.L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$	DQO%	$\text{H}_2\text{O}_2$ consumido%
1	250	1.500	6	42	15
2	250	500	2	45	90
3	150	1.000	6,67	41	13
4	50	1.500	30	37	0
5	50	500	10	37	7

Nota:  $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 4.200 \text{ mg.L}^{-1}$

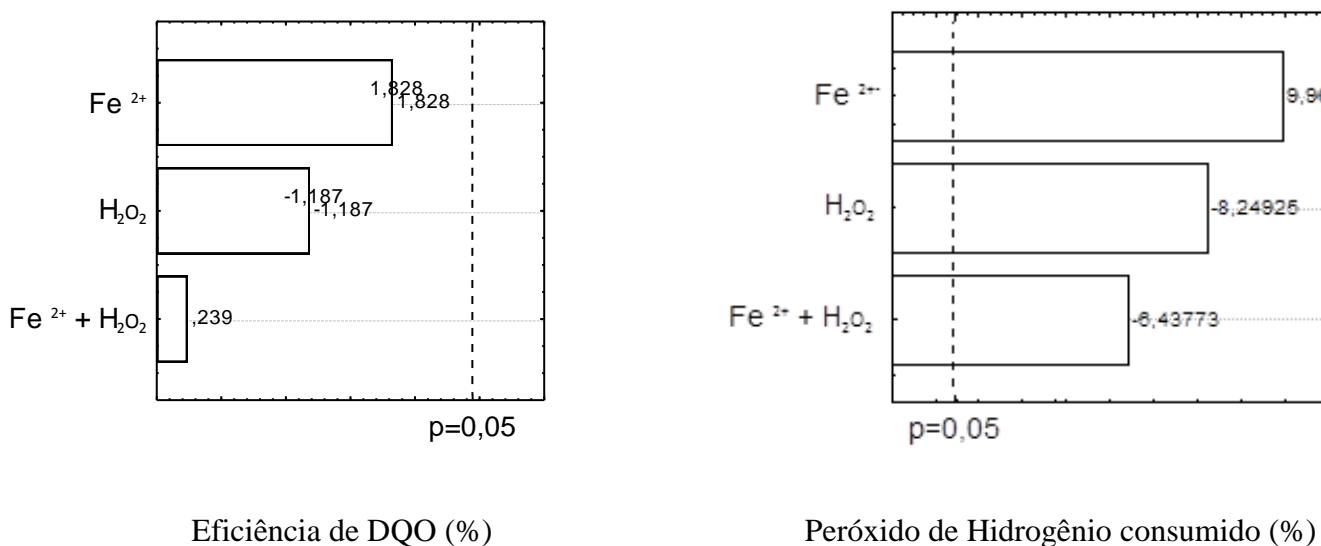
As superfícies de resposta, Figura 5.11, representam a remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido dos ensaios realizados no conjunto de experimentos 1. Os resultados indicam que a eficiência de remoção da DQO variou em função da concentração de íons ferrosos, uma vez que observa-se remoções em torno de 38% quando na concentração de íons ferrosos de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e de 42%, aproximadamente, na concentração de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ . Observou-se, no entanto, que a região de consumo de peróxido de hidrogênio se limitou a condição da razão  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ , nas outras condições foram observadas remoções inferiores a 20%. As concentrações de ferro iniciais ( $50, 150, 250 \text{ mg.L}^{-1}$ )

relativamente baixas, visando a redução do lodo final produzido, podem ser otimizadas visando remoções mais elevadas de DQO. O gráfico de Pareto, indicou que nenhum dos fatores analisados foi estatisticamente significativo para remoção de DQO (Figura 5.12), ao passo que para o consumo de peróxido de hidrogênio todos os fatores foram considerados significativos.

**Figura 5.11 – Superfície de resposta das remoções de DQO e peróxido de hidrogênio consumido**

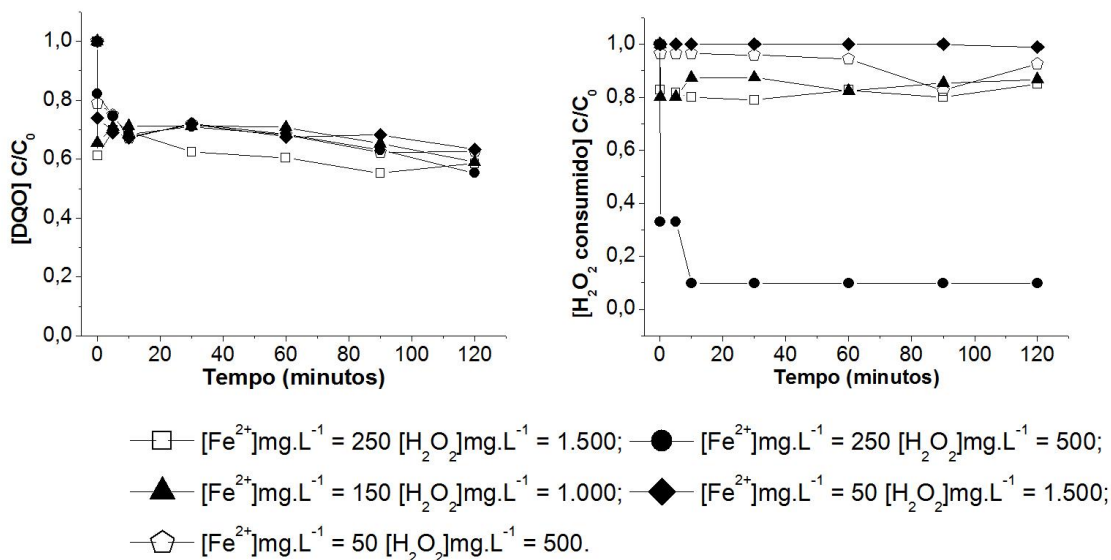


**Figura 5.12 - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores para a resposta de remoção DQO e peróxido de hidrogênio consumido – conjunto de experimento 1 ( $\alpha=0,05$ ), para a amostra B/III**



A cinética de remoção da DQO é apresentada na Figura 5.13. Observa-se que a degradação da carga orgânica do efluente de biodiesel ocorre de forma rápida nos primeiros minutos da reação para todos os ensaios. Em relação ao peróxido de hidrogênio residual, observa-se consumo apenas na relação  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Figura 5.13** - Degradação de DQO e de consumo de peróxido de hidrogênio dos ensaios do conjunto de experimentos 1 do processo Fenton



Com o objetivo de investigar a melhoria na degradação de DQO pelo processo Fenton, foi então adotada a melhor condição do ensaio anterior, com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  e a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  igual a  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ , para a realização de um novo conjunto de experimentos (Efluente D). Observou-se nos resultados apresentados na Tabela 5.7, remoções de DQO entre 37 a 50% para as diferentes condições experimentais testadas. No entanto, tão importante quanto a remoção de DQO observada são os resultados referentes ao consumo de peróxido de hidrogênio na reação, estes foram de 100% na relação de  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 2$ , com remoção de 40% da DQO. A maior remoção de DQO (50%) foi observada para condição central testada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $1.500 \text{ mg.L}^{-1}$  e a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  igual a  $375 \text{ mg.L}^{-1}$ , nessa condição o consumo de peróxido de hidrogênio foi de 79%. O resultado menos satisfatória em termos de consumo de peróxido foi de 25% para a condição de  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 8$ .

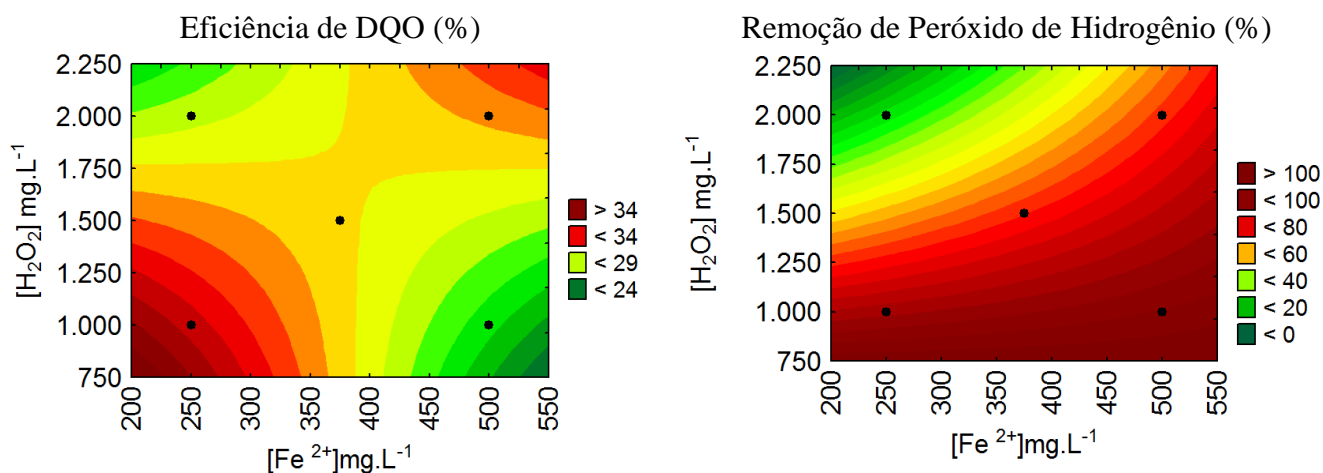
**Tabela 5.7** - Resultados das eficiências de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido no processo Fenton para o conjunto experimental 2

Ensaio	Condições Experimentais			Variáveis Resposta	
	[Fe <sup>2+</sup> ] mg.L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg.L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	DQO%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido%
1	500	2.000	4	46	74
2	500	1.000	2	40	100
3	375	1.500	4	50	79
4	250	2.000	8	37	25
5	250	1.000	4	41	80

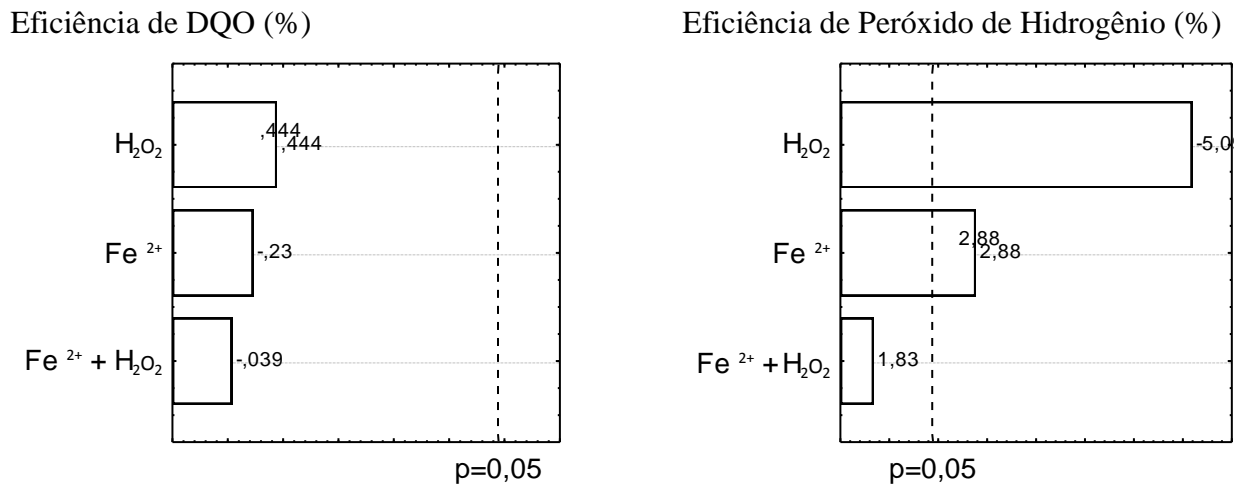
Nota: DQO<sub>inicial</sub> = 5.500 mg.L<sup>-1</sup>

O gráfico de superfície de resposta está apresentado na Figura 5.14. Observou-se a interação dos fatores [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e [Fe<sup>2+</sup>] a partir da disposição das linhas do gráfico de eficiência de remoção de DQO indicando que tanto as concentrações de íons ferrosos empregadas quanto de peróxido de hidrogênio contribuíram para resposta obtida. Comportamento diferente foi observado na eficiência de remoção de peróxido de hidrogênio, no entanto, para este caso a análise de fatores indicou ao nível de significância de 5% que a concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio foram significativas para a resposta obtida.

**Figura 5.14** - Isolinhas de eficiência das remoções de DQO e peróxido de hidrogênio para o conjunto de experimentos 2

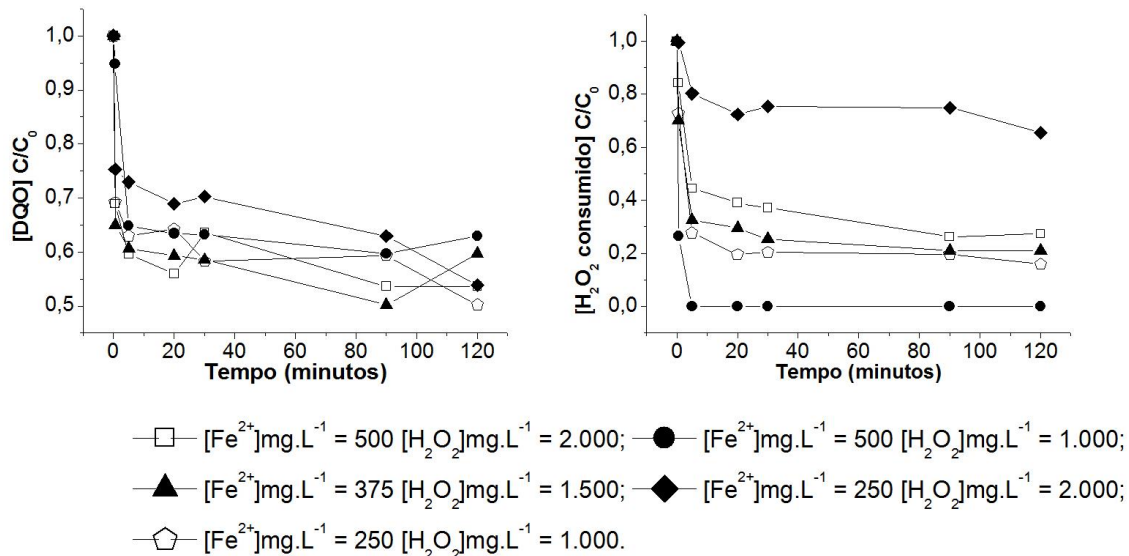


**Figura 5.15** - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores para a resposta de remoção DQO e peróxido de hidrogênio consumido – conjunto de experimento 2 ( $\alpha=0,05$ ), Efluente D



As curvas de degradação de DQO e o peróxido de hidrogênio residual para esses ensaios estão representados nas Figura 5.16. Os ensaios realizados nesse conjunto experimental resultaram em remoções com menos de 10 minutos de reação. Tanto para a remoção de DQO quanto para o peróxido de hidrogênio consumido, não foi observada uma tendência de aumento da remoção de DQO em função da concentração de íons ferrosos, nem o consumo de peróxido de hidrogênio.

**Figura 5.16** - Degradação de DQO e de consumo de peróxido de hidrogênio dos ensaios do conjunto de experimentos 1 no processo Fenton





Para aprofundar a investigação, o delineamento composto central foi desenvolvido no terceiro conjunto de ensaios propostos para avaliar simultaneamente três concentrações de íons ferrosos selecionadas (250, 500 e 750 mg.L<sup>-1</sup>), considerando a razão de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>] = 2. A Tabela 5.8 mostra os valores de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido.

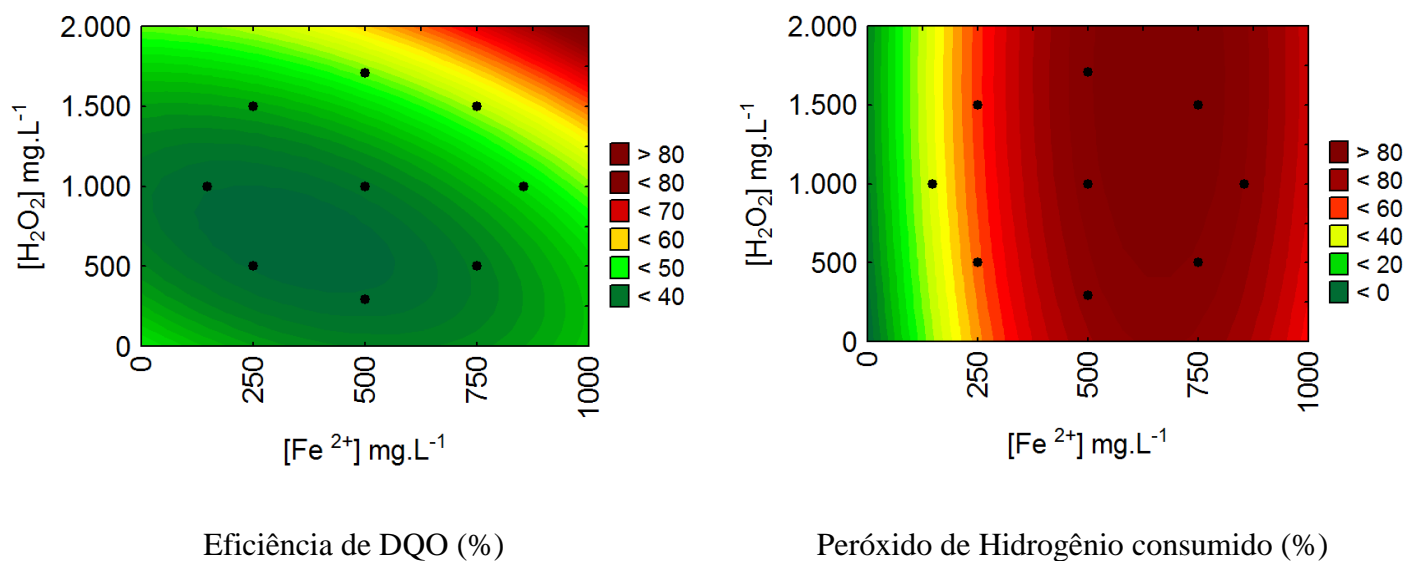
**Tabela 5.8** - Resultados das eficiências de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido no reagente de Fenton para as condições experimentais testadas no conjunto experimental 3

Ensaio	Condições Experimentais			Variáveis Resposta	
	[Fe <sup>2+</sup> ] mg.L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg.L <sup>-1</sup>	[Fe <sup>2+</sup> ]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	DQO%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido%
1	854	1.000	1:1,2	45	92
2	750	1.500	1:2,0	57	91
3	750	500	1:0,7	41	74
4	500	1.707	1:3,4	49	96
5	500	1.000	1:2,0	40	86
6	500	293	1:0,6	39	79
7	250	1.500	1:6,0	44	44
8	250	500	1:2,0	37	70
9	146	1.000	1:6,8	39	35

Para o tratamento do reagente de Fenton na razão [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>] = 2, observa aumento na remoção de DQO em função da concentração dos íons ferrosos (250, 500 e 750 mg.L<sup>-1</sup>), visto que o aumento do peróxido de hidrogênio pouco interfere nas remoções observadas. Porém deve se considerar que, na prática, as concentrações menores mesmo que apresentado remoções inferiores podem ser preferíveis do ponto de vista industrial pois contribuem para redução dos custos com o tratamento.

O gráfico de superfície resposta para remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido, obtido da análise dos resultados ilustra os pontos experimentais e as eficiências determinadas experimentalmente (Figura 5.18). De acordo com o gráfico, a região ótima em relação a resposta de eficiência de remoção de DQO, se encontra além das condições experimentais testadas.

**Figura 5.17** – Superfície de resposta da remoção de DQO e peróxido de hidrogênio consumido para o reagente de Fenton realizado com o Efluente D

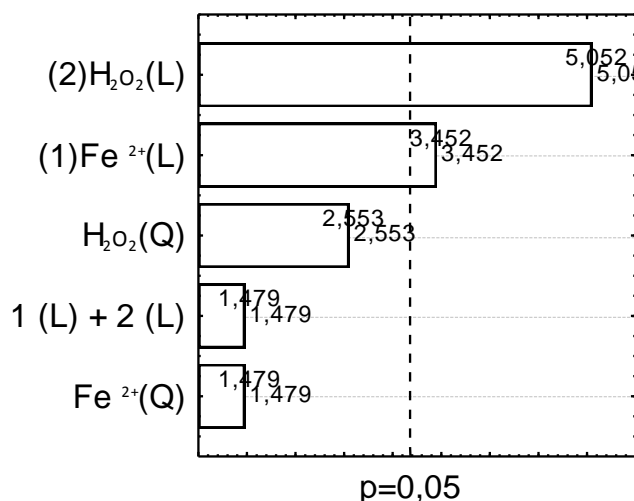


O modelo proposto é:  $DQO (\%) = 26,4908 + 0,0129[Fe^{2+}] + 0,0094[H_2O_2]$ , ou seja, a remoção de DQO pelo reagente de Fenton aumenta com o diretamente proporcional a concentração de íons ferrosos.

Um modelo proposto para investigar as condições nas quais os fatores  $[H_2O_2]$  e  $[Fe^{2+}]$  proporcionam eficiência de remoção de DQO, de acordo com o desejado, apresentou um  $r^2$  de 83%, indicando elevada correlação dos efeitos dos fatores para descrever a eficiência do reagente de Fenton no tratamento do efluente de biodiesel.

Para proposição do modelo os efeitos não significativos foram desconsiderados em razão da significância dos mesmos na resposta obtida, adicionalmente o gráfico de Pareto (Figura 5.19) demonstra que as concentrações de  $[H_2O_2]$  e  $[Fe^{2+}]$  em sua relação linear foram significantes.

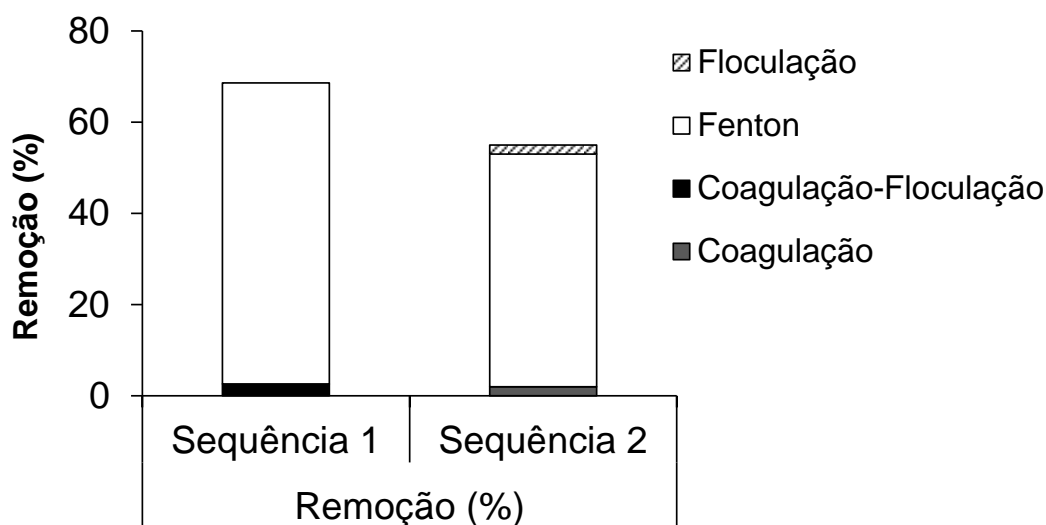
**Figura 5.18** - Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores para a resposta de remoção DQO– conjunto de experimento 3 ( $\alpha=0,05$ ) – Efluente D



#### 5.4 Ensaios Combinados preliminares

Os resultados dos ensaios preliminares apresentado na Figura 5.19 sugerem boa aplicabilidade dos processos para o efluente em questão. Verifica-se a remoção de DQO (aproximadamente 65%) obtidos de ensaios de coagulação-floculação, com PAC e adição de floculante, seguidos de reagente Fenton (Sequência 1). Já no ensaio em que foi realizada coagulação com coagulante PAC seguida de Fenton e posterior floculação, a remoção alcançada foi de 50% (Sequência 2). Deste modo, os experimentos combinados comprovam a elevada capacidade de degradação da matéria orgânica presente neste efluente, e, a sequência coagulação-floculação seguidos de reagente de Fenton foi favorável para a remoção de DQO.

**Figura 5.19-** Eficiências de remoção de DQO dos processos combinados preliminares para as sequências 1) PAC→Floculante→Fenton e 2) PAC→Fenton→Floculante



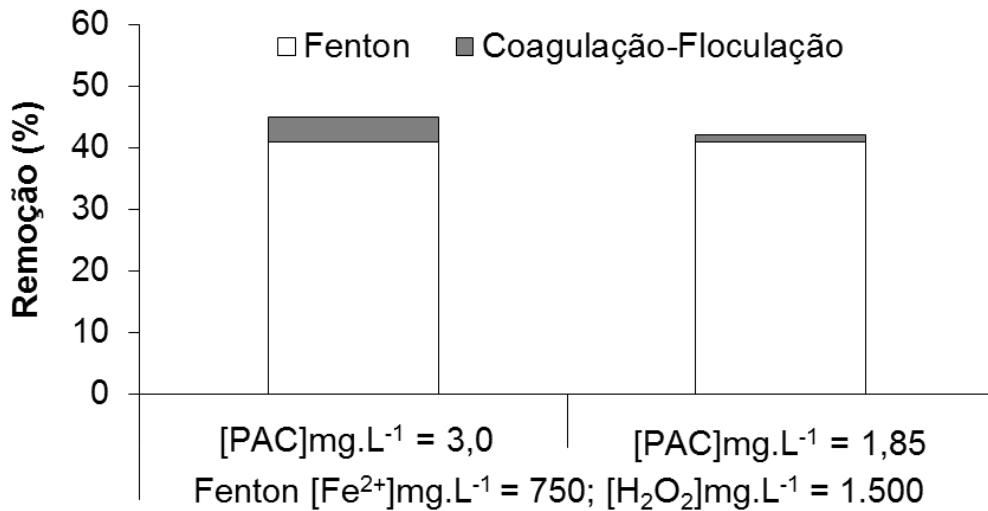
### 5.5 Ensaios Combinados

Inicialmente foram realizados ensaios sem adição de peróxido de hidrogênio e submetidos nas mesmas condições do reagente de Fenton a fim de verificar a eficiência do processo na ausência dos radicais hidroxila. Foram utilizados sulfato de alumínio e cloreto férrico nas doses de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente,  $\text{pH} = 3,0$  e tempo de reação de 120 minutos. Verificaram-se remoções inferiores a 5% para ambos os ensaios, tendo comprovado experimentalmente o processo oxidativo avançado.

Os ensaios realizados com o efluente da indústria B campanha IV, combinando coagulação-floculação e reagente de Fenton tiveram como objetivo investigar o aumento na eficiência de remoção de DQO utilizando as melhores condições definidas nos experimentos anteriores.

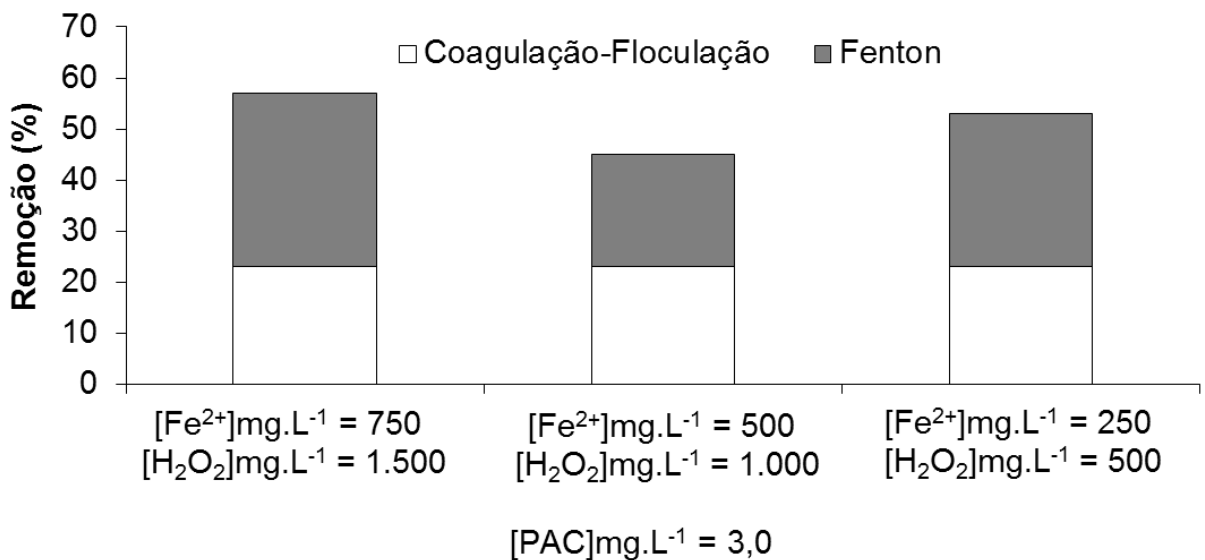
A Figura 5.20 apresenta os resultados de remoção de DQO no tratamento com processo Fenton, seguido pela coagulação-floculação com PAC e floculante poliacrilamida catiônico. Na Figura 5.21 apresenta os resultados da degradação de DQO durante o tratamento de coagulação-floculação seguido por reagente de Fenton.

**Figura 5.20** – Degradação de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) do efluente tratado pelos processos reagente de Fenton e coagulação-floculação empregados sequencialmente



A Figura 5.21 apresenta os resultados da degradação de DQO durante o tratamento de coagulação-floculação ( $\text{PAC} = 3 \text{ mg.L}^{-1}$ ) seguido por reagente de Fenton nas condições de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.500 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 750 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.000 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ ; durante 120 minutos de reação.

**Figura 5.21** - Remoção de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) do efluente tratado pelos processos coagulação-floculação e reagente de Fenton empregados sequencialmente



A melhor sequencia de processos de tratamento em relação a remoção de DQO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) consistiu na coagulação-floculação seguida pelo reagente de Fenton, no qual foram observadas eficiências globais dos tratamentos correspondentes a 57, 45 e 47% respectivamente, com  $[\text{Fe}^{2+}] = 750, 500$  e  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ . Em contrapartida, a sequencia

conduzida inicialmente com reagente de Fenton seguido por coagulação-floculação com 3 e 1,85 mg.L<sup>-1</sup> de PAC, atingiu uma remoção global de 41 e 40%, respectivamente. O reagente de Fenton tendo sido empregado inicialmente, a remoção de DQO atingiu 41%, no entanto, sabe-se que ocorre coagulação da matéria orgânica particulada por íons ferrosos restando assim uma pequena fração a ser removida pelo processo de coagulação-floculação, em que se obteve entre 1 e 4% de eficiência, pós reagente de Fenton. No que diz respeito ao tratamento combinado de coagulação-floculação seguido por reagente de Fenton, observou-se a remoção de 23% no primeiro tratamento de coagulação-floculação com PAC 3mg.L<sup>-1</sup> e remoções de 34, 22 e 30% para o efluente posteriormente tratado por reagente de Fenton nas condições de [Fe<sup>2+</sup>] = 750, 500 e 250 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Embora, o reagente de Fenton em escala industrial possa ser considerados oneroso ao processo, verificou-se a preeminência do tratamento por esse processo para os resultado de eficiência global obtidos.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados pode-se concluir que a tratabilidade de efluentes de biodiesel por processos combinados de coagulação-floculação e processo oxidativos avançados pelo processo Fenton foi considerada eficiente com destaque para os seguintes pontos:

- As características físico-químicas do efluente, tais como elevada carga orgânica (DQO > 4.500 mg.L<sup>-1</sup> em todas as campanhas de amostragem) e a baixa biodegradabilidade (DBO/DQO < 0,4) indicam que o tratamento biológico e processos convencionais podem não ser satisfatórios para o atendimento dos padrões de qualidade requeridos.
- A biodegradabilidade foi verificada nos efluentes, sendo, Efluente C em 95%, Efluente D em 93% e Efluente D sem aplicar a diluição prevista no método em 42% após 28 dias ensaio. O método de Zahn-Wellens amplamente empregado para avaliar a biodegradabilidade de efluentes não se mostrou adequado para o efluente de biodiesel uma vez que as condições requeridas abrandam as características do efluente favorecendo a degradabilidade do mesmo.
- Para os ensaios de coagulação-floculação comparando três coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio as maiores remoções de DQO foram obtidas para o Hidróxicloreto de polialumínio nas condições de dose de coagulante de 4,0 mg.L<sup>-1</sup> e dose de floculante de 40 mg.L<sup>-1</sup> com o efluente tratado apresentando pH final ≈ 3,5; alcançando 90% de remoção de cor, 97% de remoção de turbidez e 30% de remoção de DQO.
- Os ensaios de otimização da dose do coagulante selecionado e do pH inicial da coagulação-floculação com o Hidróxicloreto de polialumínio resultaram em remoções na ordem de 30% com a menor dose de coagulante de 3,0 mg.L<sup>-1</sup>, dose de floculante de 40 mg.L<sup>-1</sup> e pH inicial = 6,0. A possibilidade do tratamento de coagulação-floculação preceder a oxidação avançada por reagente de Fenton (pH = 3,0) mostrou-se favorável.

- No tratamento com o reagente de Fenton a investigação demonstrou que a razão  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$  foi indicada para o tratamento em termos de remoção de DQO e peróxido de hidrogênio residual. Para o Efluente C verificou-se remoção de DQO de 45% e consumo de peróxido de hidrogênio de 90%. No Efluente D houve remoção de DQO de 40% consumo de peróxido de hidrogênio de 100%.
- Em relação ao tratamento do efluente por reagente de Fenton pode-se considerar que a maior parte da reação ocorre em menos de cinco minutos e as dosagens de ferro utilizadas não promoveram a coagulação da amostra diante dos resultados de remoção de DQO, sem adição peróxido de hidrogênio.
- Os processos de tratamento combinados de coagulação-floculação e reagente de Fenton foram capazes de aumentar a remoção de DQO, atingindo uma remoção global de cerca de 60%.



## 7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para a presente pesquisa:

- Realização de ensaios de biodegradabilidade ao final dos ensaios combinados.
- Avaliação técnica-econômica dos processos estudados, considerando os parâmetros operacionais, tais como, tempo de detenção hidráulica, reagentes, quantidade de lodo gerado.
- Determinação experimental dos erros das variáveis  $[H_2O_2]$  e  $[Fe^{2+}]$ .
- Realização de novos experimentos na região experimental de apontada como ótima para o processo Fenton, a fim de aferir os parâmetros do modelo.
- Construção de uma instalação piloto dos processos de coagulação-floculação seguido por processo Fenton nas condições indicadas experimentalmente.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, n. 1–2, p. 99-105, 5/1/ 2006.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- ANP - BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. Rio de Janeiro, Brasil: 14 p. 2013.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF – WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1998. 1.220 p.
- APOSTOLAKOU, A. A.; KOOKOS, I. K.; MARAZIOTI, C.; ANGELOPOULOS, K. C. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 7–8, p. 1023-1031, 7// 2009.
- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, n. 0, p. 276-297, 2// 2014.
- ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; BADRUDDIN, I. A.; FAYAZ, H. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, n. 0, p. 211-245, 2013.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 9, p. 5051-5062, 12// 2011.
- \_\_\_\_\_. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 3275-3285, 2012.
- \_\_\_\_\_. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 1, p. 14-26, 1/25/ 2013.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, v. 36, n. 2, p. 437-443, 2011.
- BADAWY, M. I.; ALI, M. E. M. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 961-966, 2006.

- BADAWY, M. I.; WAHAAB, R. A.; EL-KALLINY, A. S. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1–3, p. 567-574, 8/15/ 2009.
- BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, v. 87, n. 6, p. 1815-1835, 2010.
- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 6–7, p. 1628-1634, 2009/9// 2009.
- BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, n. 3, p. 459-465, 2008.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA. Resolução 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 17 de março de 2005, edição n.53, seção 1, p.58-63.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA. Resolução 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 13 de maio de 2011.
- BOUMECHHOUR, F.; RABAH, K.; LAMINE, C.; SAID, B. M. Treatment of landfill leachate using Fenton process and coagulation/flocculation. *Water and Environment Journal*, v. 27, n. 1, p. 114-119, 2013.
- CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, n. 11, p. 1491-1496, 2009.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009.
- DOMÍNGUEZ, J. R.; GONZÁLEZ, T.; GARCÍA, H. M.; SÁNCHEZ-LAVADO, F.; BELTRÁN DE HEREDIA, J. Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1–2, p. 15-21, 2007.
- EL-GOHARY, F. A.; BADAWY, M. I.; EL-KHATEEB, M. A.; EL-KALLINY, A. S. Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2–3, p. 1536-1541, 2009.

- ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 9, p. 2205-2224, 2009.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, // 1993.
- JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 3, p. 531-537, 2010.
- JUAN, J. C.; KARTIKA, D. A.; WU, T. Y.; HIN, T.-Y. Y. Biodiesel production from jatropa oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 452-460, 2011.
- KAWENTAR, W. A.; BUDIMAN, A. Synthesis of Biodiesel from Second-Used Cooking Oil. *Energy Procedia*, v. 32, n. 0, p. 190-199, 2013.
- KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 3, p. 364-373, 2010.
- KUMAR, A.; SHARMA, S. Potential non-edible oil resources as biodiesel feedstock: An Indian perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 4, p. 1791-1800, 2011.
- KUMJADPAI, S.; NGAMLERDPOKIN, K.; CHATANON, P.; LERTSATHITPHONGS, P.; HUNSOM, M. Management of fatty acid methyl ester (fame) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 89, n. 2, p. 369-376, 2011.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.
- LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; CLAUDIO DI PINTO, A. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, v. 54, n. 7, p. 1005-1010, 2004.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2-3, p. 1253-1259, 2009.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- MA, X.-J.; XIA, H.-L. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 1, p. 386-390, 2009.

- MARTÍN, M. A.; GONZÁLEZ, I.; BERRIOS, M.; SILES, J. A.; MARTÍN, A. Optimization of coagulation–flocculation process for wastewater derived from sauce manufacturing using factorial design of experiments. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 2–3, p. 771-782, 2011.
- METCALF & EDDY, INC. Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse. 4rd ed., McGraw-Hill, 2003.
- MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário do Executivo, Secretaria de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, MG, 05 de Maio de 2005.
- MOFIJUR, M.; ATABANI, A. E.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; MASUM, B. M. A study on the effects of promising edible and non-edible biodiesel feedstocks on engine performance and emissions production: A comparative evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 23, n. 0, p. 391-404, 2013.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1–3, p. 33-50, 3/17/2003.
- NOGUEIRA, R.F.P., OLIVEIRA, M.C., PATERLINI, W.C., 2005, —Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta*, v. 66, pp. 86–91. 2005.
- OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph N° 98, 1995.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.
- PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. *Journal of Environmental Management*, v. 133, n. 0, p. 284-292, 2014.
- RAMÍREZ, X. M. V.; MEJÍA, G. M. H.; LÓPEZ, K. V. P.; VÁSQUEZ, G. R.; SEPÚLVEDA, J. M. M. Wastewater treatment from biodiesel production via a coupled photo-Fenton-aerobic sequential batch reactor (SBR) system. *Water Science and Technology*, v. 66, n. 4, p. 824-830, 2012.
- RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination*, v. 280, n. 1–3, p. 370-377, 2011.
- ROSSINI, M.; GARRIDO, J. G.; GALLUZZO, M. Optimization of the coagulation–flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research*, v. 33, n. 8, p. 1817-1826, 1999.

- SALAZAR, F. N. P. Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluente oleoso industrial por processo oxidativo avançado. (2008). 82f. (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- SAN SEBASTIÁN, M.; AMP; X; NEZ, N.; FERNÁNDEZ, J. F.; GULS; SEGURA, X. F.; FERRER, A. S. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 101, n. 3, p. 315-322, 2003.
- SANTO, C. E.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 117-123, 2012.
- STATISTICA, versão 8.0. Tulsa, USA: Statsoft, Inc., 2007. Programa para análise de dados.
- SHUIT, S. H.; ONG, Y. T.; LEE, K. T.; SUBHASH, B.; TAN, S. H. Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review. *Biotechnology Advances*, v. 30, n. 6, p. 1364-1380, 2012.
- STOJKOVIĆ, I. J.; STAMENKOVIĆ, O. S.; POVRENOVIĆ, D. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, n. 0, p. 1-15, 2014.
- SUEHARA, K.-I.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KOHDA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 100, n. 4, p. 437-442, 2005.
- TALEBIAN-KIAKALAIIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, v. 104, n. 0, p. 683-710, 2013.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, v. 93, n. 1, p. 154-168, 1// 2012.
- WANG, J.-P.; CHEN, Y.-Z.; WANG, Y.; YUAN, S.-J.; YU, H.-Q. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. *Water Research*, v. 45, n. 17, p. 5633-5640, 2011.
- YANG, Z.; GAO, B.; YUE, Q. Coagulation performance and residual aluminum speciation of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 1, p. 122-132, 2010.
- ZHOU, Y.; LIANG, Z.; WANG, Y. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. *Desalination*, v. 225, n. 1-3, p. 301-311, 2008.