

1. INTRODUÇÃO

=====

1.1 - A DEMANDA

Existe uma preocupação mundial relacionada com o fim das reservas de combustíveis fósseis, seu custo, sua sustentabilidade e seu impacto no aquecimento global e a poluição que estes ocasionam HANSEN *et al.* (2005). Como alternativa para a substituição dos combustíveis fósseis, é possível destacar a geração de bicomcombustíveis dentre os quais destaca-se o biodiesel como alternativa promissora e em desenvolvimento em nosso país. O biodiesel é um biofluido que pode ser obtido através do processamento de óleos vegetais ou gordura animal VICENTE *et al.* (2004).

O Brasil está investindo fortemente no biodiesel como uma nova alternativa a ser introduzida em sua matriz energética. Forçado pela promulgação da lei Nº 11.097 de 13.01.2005 que oficializa a inserção do biodiesel na matriz energética, a produção deste produto tem aumentado a cada ano. Segundo o relatório do BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2009, em 2008 houve um relevante aumento na produção de biodiesel no Brasil, o montante fabricado de biodiesel puro (B100 – sem mistura com diesel) atingiu 1.167.128 m³ contra 404.329 m³ do ano de 2007. Com isto, verificou-se aumento de 188,7% na quantidade no biodiesel disponibilizado no mercado interno, já o BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL PARCIAL 2011 reportou que em 2010 foi registrado um aumento de 49%. Na Figura 1.1 é mostrada a projeção da produção de B100 até 2020 para esta data o mercado brasileiro deverá consumir um montante próximo de 16 milhões de m³ de B100.

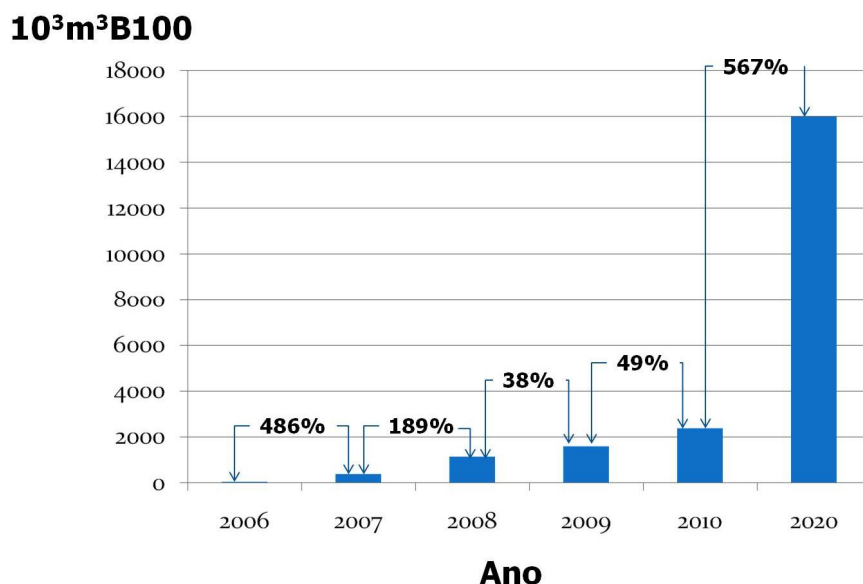


Figura 1.1 - Previsão da produção de B100 (Fonte Balanço Energético Nacional 2010)

Desde o dia 1º de janeiro de 2010, a todo óleo diesel comercializado no Brasil deve ser adicionado 5% de biodiesel, norma estabelecida pela resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE).

O Ministério das Minas e Energia (2008) cita em seu relatório, Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura Soluções Energéticas para a Amazônia, que a região amazônica tem potencial para produzir 6 milhões de barris de biodiesel do óleo extraído do dendê, tal relatório lembra também que Rudolf Diesel desenvolveu o motor a combustão interna baseado no óleo vegetal tropical de amendoim. O Brasil é um país com vocação para o agronegócio devido a sua grande área agricultável, e a fertilidade do seu solo, isto o torna candidato a ser um forte produtor de biomassa, para a produção de óleos vegetais e outros bicomcombustíveis.

Para adequação à crescente demanda de biodiesel, grandes áreas deverão ser plantadas com cultivares para produção de óleo vegetal, como a palma por exemplo. A Companhia Vale do Rio Doce (VALE) anunciou que, em consorcio com a Biopalma da Amazônia S.A. irá plantar inicialmente 12,5 mil hectares de dendê, prevendo uma produção de 500 mil toneladas/ano de óleo, VALE, (2009).

A VALE prevê que a partir 2014, utilizará a mistura B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel comum) na Estrada de Ferro Carajás e em algumas operações de mineração do Sistema Norte. A parceria com a Biopalma vai permitir que a VALE se

torne auto suficiente na produção do B20. Ao mesmo tempo, a empresa irá conseguir se antecipar à regulamentação nº 6/2009 (CNPE) que prevê o uso do B20 para 2020, VALE, (2009).

Em 2008, o consumo de óleo diesel puro da VALE no Brasil foi de 940 milhões de litros, sendo 336 milhões nas unidades do Sistema Norte. O volume de B100 consumido no ano foi 19 milhões de litros, sendo 7 milhões no Sistema Norte, VALE (2009).

A Petrobras colocou em funcionamento sua primeira usina de biodiesel em julho de 2008 em Candeias (BA) a qual pode operar com matéria-prima de origem vegetal (mamona, girassol, soja, algodão, etc.), animal (sebo bovino, suíno ou de frango) ou óleos e gorduras residuais usados em fritura de alimento e em agosto de 2008 colocou em funcionamento a unidade de Quixadá (CE). A terceira usina produtora de biodiesel em Montes Claros (MG) entrou em funcionamento em abril de 2009, esta última, tem grande flexibilidade no processamento de óleos vegetais brutos e de matérias-primas diversas, como sebo bovino e OGR (óleos e gorduras residuais). A produção anual das três usinas está estimada em 434 milhões de litros de biodiesel até 2011. Além destas usinas, a Petrobras Biocombustível adquiriu 50% da BSBIOS Marialva, localizada em Marialva (PR). Esta usina terá capacidade para produzir 120 milhões de litros por ano de biodiesel a partir de óleos extraídos de principalmente: canola, girassol e soja, e entrou em operação em maio de 2011, PETROBRAS, (2010).

1.2 – A GERAÇÃO DE EFLUENTE

O processo de fabricação do biodiesel pode gerar uma grande quantidade de efluente líquido, podendo variar de 20 a 120 L por 100 L de biodiesel produzido, dependendo do método de produção (MARCHETTI *et al.*, 2007, SUEHARA *et al.* 2005) ou 300 L para cada 100 L de biodiesel segundo De BONI *et al.*, 2007. Um dos métodos de purificação do biodiesel é denominada de lavagem com água, em forma de vapor, etapa na qual acontece o maior consumo de água. A purificação é um processo importante, pois elimina impurezas como: glicerol, metanol ou etanol, catalisador, entre outras. Tais impurezas quando não eliminadas podem causar danos nos motores alimentados com biodiesel.

O efluente do biodiesel contém glicerol que encontra-se dissolvido em água e associado à outros produtos como NaOH e metanol (GOLDANI *et al.*, 2008), formando um efluente líquido a ser tratado antes da disposição final.

Visando regulamentar o lançamento de efluentes líquidos o CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE) publicou a resolução 430/2011 que no artigo 3º estabelece:

“Art. 24. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, diretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.”

Segundo o projeto do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel do Governo Federal, a produção do biodiesel pode chegar a dois bilhões de litros, considerando somente o consumo do B5 (BIODIESEL BR, 2010). Diretamente ligado ao processo de purificação serão consumidos até 300 bilhões de litros de água que necessitarão ser adequadamente tratados antes de serem lançados no meio ambiente.

2 – MOTIVAÇÃO

=====

A maior produção de biodiesel em 2008, segundo o BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL de 2009, aconteceu na região Centro-Oeste que lidera a produção nacional, respondendo por 45% do total de biodiesel produzido. Em seguida aparecem as regiões Sul (com 27%), Sudeste (com 16%), Nordeste (com 11%) e Norte (com 1%), de um total 1.167.128 m³. Nos balanços energéticos de 2010 e de 2011 o relatório não estratificou mais a produção por região, informando somente o aumento da produção global em relação ao ano anterior.

Tomando a região Centro-Oeste, como exemplo, a qual produziu 525 mil m³ de biodiesel em 2008, Considerando a quantidade de 3 L de água para cada litro de biodiesel produzido (De BONI *et al.*, 2007) foram necessários cerca de 1.575.mil m³ de água para a produção do mesmo. Esta região do Brasil está localizada na Região Hidrográfica (RH) do Tocantins Araguaia, que apresenta uma vazão média de 13.799 m³/s (7,7% do total do país) e é a segunda região com maior vazão média do país, ficando atrás apenas da RH Amazônica segundo a AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). Assim, torna-se de suma importância que o volume de água extraído da natureza seja tratado e devolvido ao frágil e importante sistema aquático, mantendo o equilíbrio dos mananciais.

Ao estudar a disponibilidade dos mananciais das águas das duas bacias hidrográficas que cerca a usina de produção de biodiesel de Candeias-BA (Figura 2.1) e a região do estado de Sergipe que possui potencial para produção, é possível observar que existem pontos da RH que a oferta de água esta com 21% crítica e 39% esta muito crítica. Para a RH principal do estado de Sergipe (Figura 2.2) a situação também é preocupante pois, a oferta de água esta com 8% crítica e 27% muito crítica, tais informações ilustram a necessidade de atenção na instalação de indústrias que consumam água nos processos produtivos.

RELAÇÃO ENTRE DISPONIBILIDADE E DEMANDA NA REGIÃO HIDROGRÁFICA ATLÂNTICO LESTE

Distribuição % da extensão dos rios principais

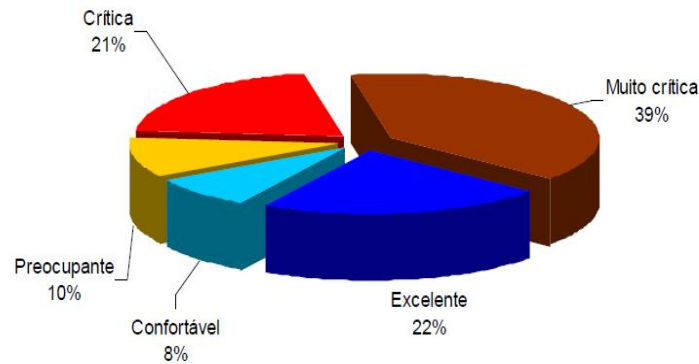


Figura 2.1 – Relação entre a disponibilidade e a demanda na região hidrográfica Atlântico Leste – Fonte ANA

RELAÇÃO ENTRE DISPONIBILIDADE E DEMANDA NA REGIÃO HIDROGRÁFICA SÃO FRANCISCO

Distribuição % da extensão dos rios principais

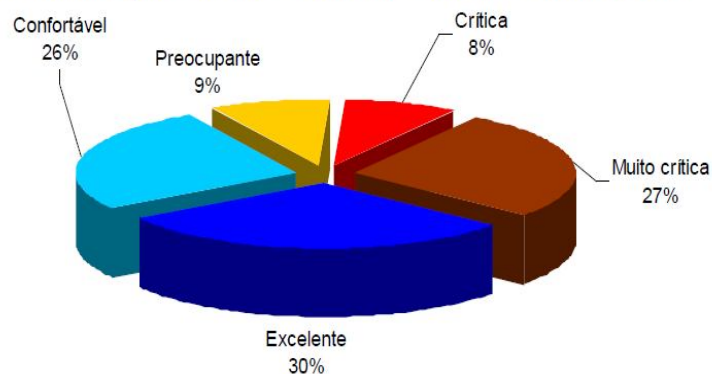


Figura 2.2 – Relação entre a disponibilidade e a demanda na região hidrográfica São Francisco – Fonte ANA

Como mostrado na Figura 2.3 às mesmas regiões hidrográficas citadas acima é possível observar duas realidades quanto à qualidade das águas das duas RHs. Na RH do Atlântico Leste a qualidade da água é melhor que a qualidade da RH do São

Francisco, porem ambas as RH perderam a classificação de ótima, sendo que na RH do São Francisco podem se observar classificações da qualidade como de péssima e ruim (Figura 2.3)

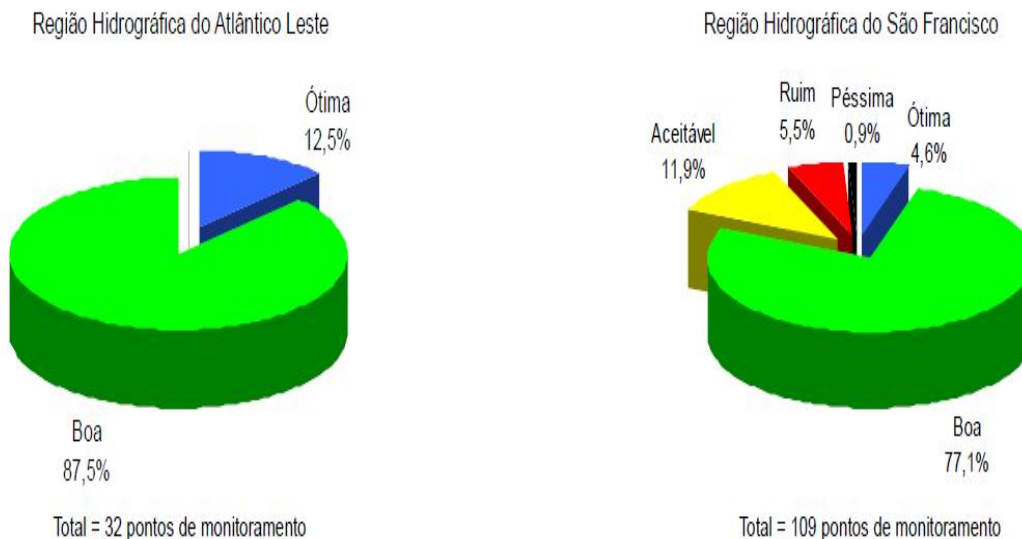


Figura 2.3 – Classificação da qualidade da água das RH do Atlântico Leste e do São Francisco – Fonte ANA

Em 2020 quando o Brasil estiver produzindo 16 milhões de $\text{m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ de biodiesel para atingir a demanda do B20 (Balanço Energético Nacional, 2010) irá consumir, se mantidas as técnicas de produção atuais considerando a necessidade de 3 L para cada litro de B100 produzido, um montante de 42 milhões de $\text{m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ de água, volume suficiente para abastecer uma cidade de 550 mil habitantes, como Aracaju –SE por 186 dias, pois segundo SILVA *et al.* 2010 a grande Aracaju consome $0,226 \text{ milhões } \text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$

Baseado na necessidade de encontrar soluções para as diferentes rotas de produção de biodiesel e para o tratamento correto dos seus efluentes para que sejam mantidas ou melhoradas as condições de qualidade e volume das RH locais, este trabalho visa buscar solução tecnológica em escala laboratorial para os problemas da produção do biodiesel, especificamente no que se refere ao tratamento dos efluentes gerados nesta indústria.

3 – OBJETIVOS

=====

3.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a eficiência da degradação de metanol na presença de glicerol contido no efluente sintético utilizando um reator eletroquímico com escoamento pistão em sistema contínuo de refluxo fechado.

3.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar análise físico-química para caracterizar o efluente proveniente da produção de biodiesel, determinando os valores de pH, turbidez, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e óleos e graxas.
- ✓ Detectar eletroquimicamente o metanol e glicerol existentes num efluente sintético, criando curvas analíticas, para comparação de resultados.
- ✓ Estudar o processo de degradação de metanol em um efluente sintético num sistema de batelada.
- ✓ Fazer o estudo da Distribuição do Tempo de Residência (DTR) para caracterizar o reator eletroquímico.
- ✓ Estudar o processo de degradação do efluente sintético no reator eletroquímico de fluxo contínuo de reciclo fechado.

4 - REFERENCIAL TEÓRICO

=====

4. 1– OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel é obtido principalmente através dos processos de esterificação e de transesterificação (mais utilizada atualmente), AMARAL *et al.* (2011).

4.1.1- Esterificação

O processo de esterificação consiste na reação de condensação de um ácido carboxílico com um álcool para formar um éster (biodiesel). Esta reação é catalisada por ácido, sendo uma reação reversível com eliminação de água, conforme Figura 4.1 CHONGKHONG *et al.* (2007). No processo de esterificação para a produção de biodiesel a principal vantagem é a não formação de sabão e subprodutos, como a glicerina. Por outro lado a geração de efluentes ácidos, assim como a necessidade de reatores mais resistentes e a impossibilidade de reutilização do catalisador, são as principais desvantagens deste processo LOURENÇO *et al.* , (2008)

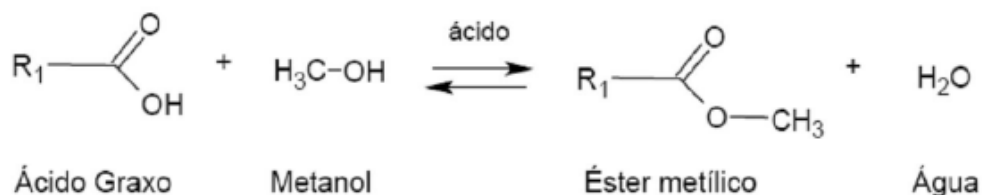


Figura 4.1 – Processo de esterificação do biodiesel; Fonte MBARAKA *et al.* (2003).

4.1.2 - Transesterificação

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

O biodiesel atualmente é geralmente produzido pela reação de transesterificação de diferentes tipos de óleos, que estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com um álcool, geralmente metanol ou etanol, para produzir ésteres (biodiesel) e tendo como subproduto o glicerol, como pode ser observado na Figura 4.2, MARCHETTI *et al.* (2007). A presença de catalisadores na síntese de biodiesel possibilita a redução do tempo de reação, acelerando a cinética reacional.

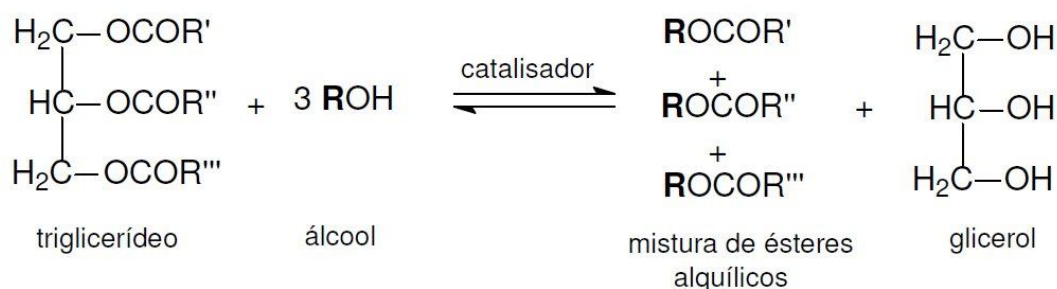


Figura 4.2 – Transesterificação de óleos vegetais, MBARAKA *et al.* (2003.)

Na Figura 4.3 encontra-se um fluxograma típico, simplificado, da produção de biodiesel. Na primeira etapa o catalisador é misturado ao álcool no tanque A, depois é transferido para o reator (1) onde o óleo é misturado, neste reator a uma temperatura de 64° C a mistura é agitada por 25 minutos. Após este período todo líquido é transferido para o decantador (2) onde ocorre a decantação e a retirada da glicerina, no evaporador (3) o biofluido é aquecido até atingir 136° C, nesta etapa é recuperado parte do álcool que não reagiu, no reservatório (5) o biofluido é lavado com água a 70° C por 13 minutos, também no reservatório (5) ocorre a correção do pH, a eliminação dos resíduos do catalisador, resíduos de álcool assim com os subprodutos da reação.

Nos primeiros minutos deste processo a água que sai é enviada para o sistema de tratamento de efluente por estar com uma maior carga de resíduos, na segunda metade do tempo a água retirada é reutilizada. No evaporador (6) ocorre a secagem do biofluido que é aquecido a 101° C, após esta etapa o biofluido já está puro o suficiente para ser chamado de biodiesel e assim é enviado para os tanques de estocagem, MARCINIUK (2007), PETROBRAS (2010).

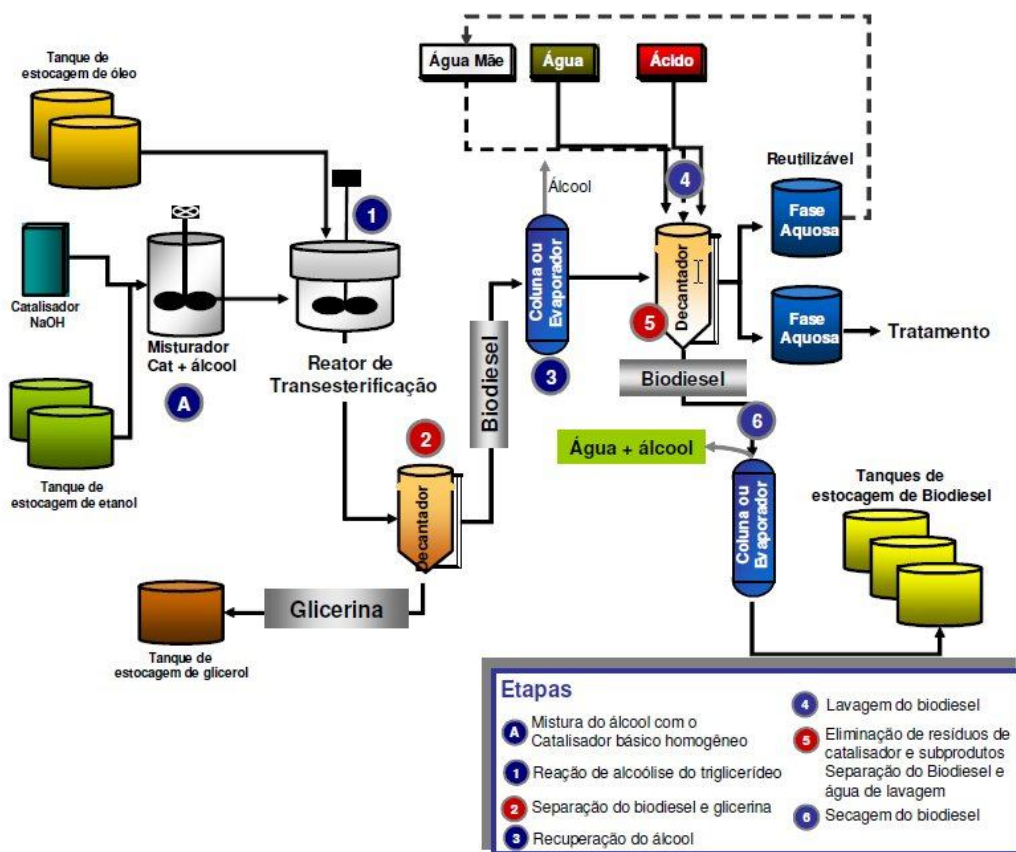


Figura 4.3 – Fluxograma genérico da produção de biodiesel; Fonte MARCINIUK (2007)

4.1.3 - Catálise Homogênea

Sendo o processo de catálise homogênea básica, um dos mais simples, este prevalece como a tecnologia mais empregada pela indústria. Os catalisadores básicos são menos corrosivos às instalações industriais do que os catalisadores ácidos convencionais (H_2SO_4 , HCl , entre outros). Mesmo à temperatura ambiente a reação de transesterificação em meio etílico é mais rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida. Também a catálise homogênea básica proporciona uma conversão em ésteres de 57,26% (FERRARI *et al.* 2005), 69,7 (FERRARI *et al.*, 2006) ou 70% (CATALUÑA *et al.* 2009). Os hidróxidos e os alcóxidos são os catalisadores mais utilizados, sendo o primeiro de baixo custo e, assim, economicamente viável para processo industrial MARCINIUK (2007).

Entretanto, as reações de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados. Essas reações secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação de glicerol e a purificação do biodiesel, VARGAS *et al.* (1998).

4.1.4 -Catálise Heterogênea

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, enquanto que na catálise heterogênea, o catalisador constitui uma fase separada. Neste caso a reação química ocorre na interface entre as duas fases, e a velocidade será a princípio, proporcional à área respectiva.

Em catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases, mas em geral o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas. As reações ocorrem em locais específicos da superfície, chamada de sítios ativos.

A síntese de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos traz uma série de vantagens. Ao contrário da catálise homogênea, o catalisador heterogêneo é mais facilmente separado dos produtos finais da reação, havendo assim uma possibilidade de sua recuperação reutilização, necessária em regimes de produção contínua, além de não favorecer a saponificação nem a corrosão, DI SERIO *et al.* (2008).

Diferentes tipos de catalisadores heterogêneos são utilizados nas pesquisas para a produção de biodiesel entre eles é possível citar: KNO_3 em alumina (Al_2O_3), soluções aquosas de K_2CO_3 , óxido de cálcio, oriundo da calcinação do carbonato de cálcio a 700 °C, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaO , obtido mediante calcinação do carbonato de cálcio a 900 °C, CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 e CaO-CeO_2 , CORDEIRO *et al.* (2011). Em escala industrial a catálise heterogênea ainda possui limitações para produção, pois, necessita de pressões e temperaturas maiores que os processos homogêneos além de maior tempo reacional, DABDOUB & BRONZEL (2009)

Os catalisadores heterogêneos ácidos apresentam um bom rendimento tanto na rota metílica quanto na etílica e podem tornar-se de grande interesse nacional. A vantagem desse processo é a possibilidade de utilizar-se álcool etílico nas reações de

transesterificação de óleos vegetais. Além de apresentarem bons rendimentos em ésteres, o processo de separação das fases éster é efetuado de maneira fácil, já que não ocorre formação de emulsões e sabões após a retirada dos catalisadores sólidos através de filtração, SCHUCHARDT *et al.* (2006).

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

DE BONI *et al.* (2007), caracterizaram o efluente, a água de lavagem da purificação do biodiesel, e encontraram um efluente com as seguintes características: pH: 11; cor: 3000 mg L⁻¹; turbidez: 905 NTU (unidade nefelométrica de turbidez); DQO (demanda química de oxigênio): 16.564 mg L⁻¹. Quando comparado com a resolução CONAMA 357 e 430/2011 este efluente estaria em desacordo com os parâmetros limites conforme Tabela 4.1, estabelecidos para disposição final em corpos aquáticos naturais.

MARCINIUK (2007) comparou o efluente do biodiesel produzido a partir do óleo de soja com o produzido com óleo de fritura, obtendo os resultados apresentados na Tabela 4.1, onde é possível observar que os valores dos parâmetros analisados são maiores que os estabelecidos pelas resoluções do CONAMA 357/2005 e 430/2011, neste efluente existem valores com os níveis de óleos e graxas que estão 28 vezes acima do limite, assim como o DBO que está 24 vezes acima do limite imposto pela norma.

Tabela 4.1 – Comparação do efluente do biodiesel produzido com óleo de soja com o produzido com óleo de fritura. Fonte: MARCINIUK (2007)

Parâmetros	Água de lavagem do biodiesel de soja	Água de lavagem do biodiesel de fritura	Limites das resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011
pH	9,87	10,47	5 a 9
Turbidez (UNT)	595 a 2550		Não estabelece para lançamentos de efluentes valores de turbidez, mas afirma que nos corpos receptores a turbidez não pode ultrapassar 100 UNT
Óleos e graxa (mg L ⁻¹)	1648	1380	20 mg L ⁻¹ para óleos minerais e 50 mg L ⁻¹ para óleos vegetais
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mg L ⁻¹)	2500	2850	120 mg L ⁻¹
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg L ⁻¹)	7500	8450	Não estabelece valores de DQO para lançamentos de efluentes

CHAVALPARIT e ONGWANDEE (2009) em seu trabalho sobre a otimização do processo de eletrocoagulação do efluente do biodiesel oriundo de óleo de palma, encontraram a água de lavagem nas condições apresentadas na Tabela 4.2, onde é possível observar que a demanda química de oxigênio é bastante elevada. A Deliberação Normativa COPAM n° 10 de dezembro de 1998, do estado de Minas Gerais, estabelece normas e padrões para a qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, esta norma impões o limite para a DQO de 90 mg L⁻¹,

assim o nível de DQO 344 vezes acima da resolução COPAM 10/1998. Para este mesmo caso o nível de óleos e graxas esta 120 vezes acima dos parâmetros da resolução CONAMA 430/2011.

Tabela 4.2 – Valores encontrados na caracterização da água de lavagem do biodiesel – Fonte: CHAVALPARIT e ONGWANDEE, (2009)

Parâmetro	Valores
pH	8,9
DQO (mg L ⁻¹)	30.980
Óleos e graxa (mg L ⁻¹)	6.020
Glicerol (mg L ⁻¹)	1.360
Metanol (mg L ⁻¹)	10.667
Sólidos de suspensão (mg L ⁻¹)	340
Condutividade (μS.cm ⁻¹)	350

4.3 - MÉTODOS UTILIZADOS PARA TRATAMENTO DO EFLUENTE ORIUNDO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

4.3.1 - Tratamentos eletroquímicos

SRIRANGSAN *et al.* (2009) pesquisaram a aplicação do processo de eletrocoagulação no tratamento do efluente de uma planta de produção de biodiesel que empregava óleo de fritura e óleo de palma cru como matéria-prima, usando metanol e catalisador básico. Os autores testaram cinco combinações de ânodos e cátodos de diversos materiais: Fe-Fe, Fe-C, Al-Al, Al-C e C-C. Estes eletrodos com forma de placas retangulares tinham uma área de 50 cm². Os testes foram realizados em um reator em batelada com capacidade de 1 L com os eletrodos conectados em paralelo à uma fonte de alimentação de corrente contínua. Foram testadas cinco densidades de corrente que variavam de 3,5 a 11,0 mA cm⁻², assim como também foi observado o efeito do pH

inicial do efluente no desempenho do tratamento. A fim de obter as condições ótimas desta combinação de variáveis, os autores monitoraram as concentrações iniciais e finais relacionados aos teores de óleos e graxas (TOG), sólidos suspensos (SS), concentração de glicerol e metanol, DQO, e valor de pH final do efluente.

Os autores do referido trabalho concluíram que as condições ótimas para o tratamento do efluente foram alcançadas com a combinação de um ânodo de alumínio e um cátodo de grafite (Al-C), aplicando uma densidade de corrente de $8,32 \text{ mA cm}^{-2}$, um tempo de retenção de 25 minutos em pH inicial do efluente de 6. Ainda segundo SRIRANGSAN *et al.*, (2009), com estas condições foram obtida eficiências de remoção da DQO, SS e TOG de 55,7%; 97,5% e 97,8%, respectivamente; enquanto as eficiências de remoção relacionadas aos teores de glicerina e metanol foram inferiores e correspondentes a 3,5% e 16,9%, respectivamente. Este estudo demonstrou que o tratamento por eletrocoagulação pode ser eficiente se usado como tratamento primário para o efluente da produção de biodiesel, necessitando entretanto, de um tratamento secundário para remoção da glicerina e metanol ainda presentes no meio. O consumo dos eletrodos de alumínio foi calculado em $147,45 \text{ mg L}^{-1}$ e a energia requerida foi de $6,92 \text{ kWh m}^{-3}$ de efluente.

CHAVALPARIT e ONGWANDEE, estudaram o tratamento por eletrocoagulação do mesmo efluente estudado por SRIRANGSAN *et al.* (2009), mas otimizaram as variáveis de operação com o uso de um método de planejamento experimental conhecido como metodologia de superfície de resposta (MSR). Neste estudo montaram um ânodo de alumínio e um cátodo de grafite (Al-C) no mesmo reator empregado por SRIRANGSAN *et al.* (2009). Por intermédio da aplicação da MSR desenvolveram um modelo quadrático completo para a predição da eficiência de remoção de contaminantes do efluente, usando como variáveis de controle do modelo o pH inicial do efluente, o potencial aplicado e o tempo de reação. Paralelamente foram feitos diversos testes no reator, alterando as variáveis de controle do modelo para poder comparar os resultados obtidos por estes experimentos com os resultados previstos pela MSR ao se empregarem as variáveis otimizadas. A comparação destes resultados é observada na Tabela 4.3.

A Tabela 4.3 mostra coerência entre os valores das variáveis otimizadas experimentalmente com seus resultados de remoção alcançados e os valores das

variáveis otimizadas pela MSR com seus respectivos valores de remoção. Isto evidencia que o modelo de regressão quadrática determinado, não somente auxilia na diminuição do número de experimentos necessários para otimizar os parâmetros operacionais. Entretanto, este tratamento não se mostra eficiente na remoção de glicerol e metanol, fato evidenciado pela modesta eficiência de remoção de DQO.

Tabela 4.3 – Comparação das condições otimizadas e as eficiências de remoção obtidas a partir dos experimentos e da MSR- Fonte: Adaptada de CHAVALPARIT e ONGWANDEE, (2009).

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

Por outro lado, PATTARALUK *et al.*(2010) estudaram o tratamento por oxidação eletroquímica do efluente de biodiesel proveniente de uma planta que empregava óleo de fritura como matéria prima. O reator de vidro empregado no estudo possuía uma capacidade de 2 L e dentro deste foram alojados os eletrodos constituídos por duas grades de Ti/RuO₂ com uma superfície de área de 816,5 cm⁻² para ambas as grades. A alimentação de corrente contínua foi feita através de uma fonte HY 3020 e as concentrações da DBO, DQO e TOG do efluente foram monitoradas durante todo o processo eletrooxidativo, que teve uma duração de 8 horas.

O efeito da densidade de corrente na oxidação eletroquímica do efluente foi observado no intervalo de 1,84 e 5,51 mA cm⁻² em um pH inicial de 2,5 (pH do efluente bruto: pH=9,25-10,76). Os resultados obtidos mostraram que um incremento na densidade de corrente conduz a um incremento na diminuição das concentrações da DBO, DQO e TOG do efluente. Aplicando uma densidade de corrente de 5,51 mA cm⁻²

conseguiu-se remover, após 7 horas de eletrólise, valores correspondentes a 67% e 84% da DBO e DQO, respectivamente, enquanto a remoção completa do TOG é alcançada após 5 horas. Esta diminuição nas concentrações destes parâmetros é atribuída à oxidação eletroquímica dos poluentes orgânicos presentes no efluente que ocorre devido à interação com radicais hidroxila ou oxigênio ativo quimissorvido gerados no ânodo.

PATTARALUK *et al.* (2010) ainda determinaram a densidade de corrente ótima em termos das eficiências de corrente instantâneas, calculadas a partir dos dados da DQO. A densidade de corrente de $4,28 \text{ mA m}^{-2}$ foi a que mostrou melhor desempenho.

Para melhorar a eficiência na remoção dos poluentes, os autores adicionaram ao efluente NaCl com variação de concentração entre 0,015 a 0,092 M. Os resultados mostraram que a adição de NaCl promove uma diminuição mais eficiente das concentrações da DBO, DQO e TOG no efluente. Após 7 horas de eletrólise obteve-se uma remoção da DBO e DQO de aproximadamente 90% e 100%, enquanto que a remoção completa do TOG foi alcançada após 2 horas. A diminuição nas concentrações destes parâmetros foi atribuída à oxidação eletroquímica dos poluentes orgânicos presentes no efluente que ocorre devido à interação com espécies de cloro ativo (Cl_2/OCl^-), geradas eletroquimicamente no reator, PATTARALUK *et al.* (2010).

A concentração ótima de NaCl também foi determinada em função da análise das eficiências de corrente instantâneas. As melhores eficiências foram obtidas ao adicionarem-se concentrações de NaCl acima de 0,061 M, conseguindo diminuir as concentrações da DBO e DQO em 84% e 90% respectivamente após 5 horas de eletrólise e removendo completamente o TOG após 2 horas.

4.3.2 - Tratamentos biológicos

SUEHARA *et al.* (2005) estudaram a aplicação do processo de tratamento biológico em águas de lavagem da purificação de biodiesel oriundo do óleo de soja. Estas águas foram obtidas diretamente de uma planta de produção em pequena escala que empregava o processo de transesterificação por catálise básica como método para a obtenção do biodiesel.

Este efluente possui altas concentrações de óleo e sólidos dissolvidos, pH alto e baixas concentrações de nitrogênio e os nutrientes requeridos para o crescimento microbiano não são abundantes, exceto pelas fontes de carbono. Para evitar a

eutrofização do efluente tratado, foram adicionadas pequenas quantidades de fontes de nitrogênio (sulfato de amônio, cloreto de amônio ou uréia), extrato de levedura, KH_2PO_4 e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Os pesquisadores empregaram a *Rhodotorula mucilaginosa* como a levedura encarregada de degradar o óleo e, após diversos testes determinaram as condições ótimas para a cultura e o crescimento da levedura, sendo estas: pH = 6,8, concentração inicial da levedura de 1 g.L^{-1} , o emprego de uréia como fonte de nitrogênio em vez de sulfato de amônio ou cloreto de amônio e, uma relação de C/N entre 17 e 68; sendo esta relação o peso do carbono presente no óleo extraído com hexano e o peso do nitrogênio na fonte de nitrogênio, neste caso a uréia.

Os testes conduzidos por estes autores os levaram a perceber que quanto maior era a concentração de sólidos presentes no efluente, menor era a taxa de crescimento específica máxima dos microorganismos. Observaram que estes não conseguiam crescer se a concentração de sólidos presentes no efluente estivesse acima de $2,14 \text{ g L}^{-1}$. Para evitar a inibição do crescimento microbiano, o efluente bruto teve de ser diluído com o mesmo volume de água e depois adicionados a este os nutrientes necessários (0,46 g de uréia, 1,0 g de levedura, 0,2 g de KH_2PO_4 e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ por litro). Assim, foram feitos os ensaios de biodegradação com o efluente bruto e diluído (cada um com suas respectivas dosagens de nutrientes) por 66 horas e estes mostraram que embora a degradação do óleo não tenha acontecido no efluente bruto, no efluente diluído esta alcançou uma eficiência superior a 98%.

SELMA *et al.* (2010) estudaram o efeito da carga orgânica e do tempo de alimentação na eficiência de um reator anaeróbio em batelada sequencial (em inglês: *Anaerobic Sequential Batch Reactor – ASBR*) aplicado ao tratamento de um efluente da produção de biodiesel. O reator empregado com 5,0 L de capacidade foi o modelo BIOFLO III da *New Brunswick Scientific*, o qual continha lodo granulado e possuía dois impulsores do tipo de turbina cada um com seis lâminas planas. A temperatura foi mantida a 30°C por um banho termostático e o inóculo usado nos experimentos foi oriundo de um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo que tratava efluentes de um abatedouro de aves.

A alimentação do reator foi feita em batelada com uma concentração de 500, 1000 e 2000 mg DQO L^{-1} e as porcentagens de remoção da matéria orgânica alcançadas foram de 93%, 81% e 66%, respectivamente. Os autores testaram também uma

concentração de alimentação de 3000 mg DQO L⁻¹, mas sob estas condições a estabilidade operacional não foi alcançada.

Os autores perceberam que o aumento no tempo de reação do reator, refletia em um aumento na remoção da DQO, assim quando a alimentação foi feita no modo de batelada com uma concentração de entrada de 1000 mg DQO L⁻¹ e tempos de preenchimento de 2 e 4 horas, a remoção de matéria orgânica alcançada foi de 85% em ambos os casos. Mas, quando a concentração foi de 2000 mg DQO L⁻¹ com tempos de preenchimento de 2 e 4 horas, as remoções de matéria orgânica alcançadas foram de 77% e 80%, respectivamente.

4.3.3 - Tratamentos físico-químicos

GOLDANI *et al.* (2008) realizaram uma pesquisa envolvendo diversos métodos para tratar o efluente proveniente da lavagem do biodiesel. Para a obtenção das amostras (água de lavagem) produziram biodiesel a partir de óleo de soja usado, ao qual foi adicionado hidróxido de sódio, como catalisador, e metanol; este biodiesel passou pelo processo de lavagem de onde foram extraídas as amostras de estudo. Os cinco métodos de tratamento avaliados pelos pesquisadores foram:

- a) Tratamento com uma solução de ácido acético 0,01% (método 1);
- b) Tratamento com uma solução de ácido acético 0,01% seguido de uma filtração em filtro de britas e areia (método 2);
- c) Tratamento com uma solução de ácido acético 0,01% seguido de uma filtração em filtro de britas e areia, e com uma membrana filtrante entre camadas (método 3);
- d) Tratamento em *Jar Test* com adição de sulfato ferroso como floculante (método 4);
- e) Tratamento em *Jar Test*, com adição de sulfato de alumínio como floculante (método 5).

A Tabela 4.4 mostra as eficiências de remoção de cor, turbidez, DQO, hidrocarbonetos, TOG e no aumento da quantidade de oxigênio dissolvido alcançadas pelos diversos métodos aplicados ao tratamento do efluente de lavagem de biodiesel. Como pode ser observado, as eficiências de remoção mais significativas para a maioria

dos parâmetros analisados, foram alcançadas pelos tratamentos químicos com agentes floculantes (FeSO_4 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); isto foi devido ao fato que estes agentes conseguem remover eficientemente as partículas em suspensão no efluente, mas por outro lado, componentes presentes neste tipo de efluente em concentrações significativas, como metanol e glicerol, não conseguiram ser removidas em sua totalidade, fato evidenciado na modesta remoção de DQO.

No entanto os métodos que envolvem adição de agentes floculantes mostram-se economicamente viáveis, tendo em vista que, para uma indústria de porte médio com produção diária de 100 000 L de biodiesel, o custo do tratamento da água de lavagem não chega a 0,7% do faturamento anual da empresa, além da possibilidade de reuso da água tratada no próprio processo.

Tabela 4.4 – Eficiência de remoção dos métodos aplicados ao tratamento de efluente proveniente da lavagem do biodiesel . Fonte GOLDANI *et al*, (2008)

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

Considerando que as eficiências da remoção dos poluentes dos efluentes da produção de biodiesel atingem raramente de 100% usando os diversos tratamentos descritos acima, alguns grupos de pesquisa (SILES *et al*. (2010); NGAMLERDPOKIN *et al*. (2011); SUKKASEM *et al*. (2011)) estudaram a viabilidade do uso de tratamentos combinados para atingir eficiências de degradação superiores. Estes estudos serão descritos a seguir.

4.3.4 - Tratamentos combinados

SILES *et al.* (2010) estudaram a combinação de duas técnicas de tratamento de efluentes. Estes autores empregaram a eletrocoagulação como pré-tratamento e a co-digestão anaeróbia para o tratamento de efluente derivado da produção do biodiesel e com a adição de glicerol.

O efluente estudado foi de uma indústria que empregava óleo de fritura como matéria prima para a fabricação de biodiesel. O efluente gerado da lavagem do biodiesel era rico em biodiesel, glicerol, ácidos graxos livres e metanol e possuía um DQO total de 253.000 mg L⁻¹ e uma DQO solúvel de 213.000 mg L⁻¹. O efluente foi acidificado com ácido sulfúrico e depois centrifugado para poder recuperar a fase oleosa (óleo e biodiesel) e separar a fase aquosa. O pH desta fase aquosa foi neutralizado e, posteriormente submetido a eletrocoagulação em um reator com agitação de 5 L de capacidade, no qual foram alojados oito eletrodos de alumínio com área superficial de 80,5 cm² e através dos quais foi aplicada uma corrente de 1,5 A (12 V) por 30 minutos.

Após este tempo a DQO total diminuiu em 6,25% enquanto a DQO solúvel diminuiu em 13,60% logo após 20 minutos de eletrocoagulação. A diminuição de DQO total após pré-tratamento por acidificação-centrifugação e eletrocoagulação foi de 45%. Depois deste pré-tratamento a fase sobrenadante contendo sólidos dissolvidos foi separada da fase aquosa. Esta fase aquosa foi caracterizada e misturada com glicerol em uma proporção de 85–15 (DQO), até obter um DQO solúvel final de 300 g L⁻¹. Posteriormente o efluente foi neutralizado com hidróxido de sódio para prepará-lo para a etapa de co-digestão.

O tratamento por co-digestão foi realizado em três reatores Pyrex de 1 L de capacidade os quais possuíam quatro conexões para realizar a alimentação, injetar o gás inerte (nitrogênio) para manter as condições anaeróbias e para saída do efluente. Os reatores foram inoculados com biomassa obtida de um reator anaeróbio empregado para tratar efluente de cervejaria. Durante cada experimento a carga orgânica adicionada ao reator foi gradualmente aumentada de 1,0 a 2,0 e 3,0 g de DQO L⁻¹. Em todos os casos o volume de metano foi medido em função do tempo e amostras foram tomadas e analisadas antes e depois da alimentação. A duração de cada experimento foi igual ao intervalo de tempo requerido para a máxima produção de gás e remoção de DQO, a qual variou entre 18–45 horas.

Os autores observaram que a maior parte da DQO removida era empregada na produção de metano e o metabolismo microbiano era principalmente orientado para a geração de gás. Também foi observada a biodegradabilidade do efluente, a qual foi calculada pelo ajuste da curva da quantidade de substrato removido em função da concentração de substrato inicial para cada experimento. O resultado deste ajuste foi uma reta, cuja inclinação denotou a porcentagem de biodegradabilidade do efluente, a qual foi próxima de 100%.

4.4 - ELETRÓLISE

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

O entendimento da eletrólise só é possível se conhecermos o comportamento de todas as substâncias envolvidas no processo, pois cada substância se comporta de determinada maneira quando em solução e, em especial, quando uma corrente elétrica atravessa essa solução. Largamente utilizada em processos industriais a eletrólise é utilizada na produção de algumas substâncias como: soda cáustica, cloro, assim como na produção de cobre, alumínio, níquel, além de galvanoplastia de ouro e prata, CISCATO (1988), BARD e FAULKNER (2001).

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

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

Segundo SCIALDONE *et al.* (2008) e ALVES *et al.* (2000), podem ser utilizados como materiais eletródicos em células de eletrólise, Ti/RuO_2 , Ti/IrO_2 , Pt , SnO_2 , PbO_2 , IrO_2 . SCIALDONE *et al.* (2008) demonstraram que a oxidação eletroquímica pode ser utilizada para a combustão de resíduos de 1,2-dicloreto (EDC). Por outro lado, tem sido demonstrado que o desempenho do processo para degradar, as substâncias estudadas e eficiência da corrente elétrica aplicada dependem da natureza do material anódico, SILVA *et al.* (2000).

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

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

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

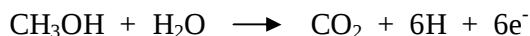
A produção comercial dos eletrodos do tipo $\text{DSA}^{\text{®}}$, viabilizou novas formas de eletrodos, como no formato de telas e grades, estas formatos tornam possível a redução nas distâncias entre o ânodo e o cátodo, havendo assim uma diminuição na queda ôhmica do sistema o que implica em um menor consumo de energia elétrica. Além da diminuição do consumo de energia, a estabilidade dos óxidos que revestem o titânio aumentou a vida útil desses eletrodos. Na produção de cloro, um desses eletrodos pode ter vida superior a dez anos. Os fatos descritos acima tornaram os eletrodos do tipo $\text{DSA}^{\text{®}}$ um grande aliado na produção das indústrias eletroquímicas. Para os estudos

acadêmicos, os eletrodos DSA[®] representam uma opção viável para o desenvolvimento de aplicação em processos de tratamento eletroquímico de efluentes, TRASATTI (2000).

4.4.1 - A oxidação de metanol e de glicerol

KIM *et al.* (2008) em seus estudos concluíram que, o metanol, é o álcool que possui a cadeia mais simples, envolve seis elétrons, IWASITA (2002) durante sua oxidação completa a CO₂, enquanto alcoóis superiores e poliálcoois que possuem ligações C–C envolvem reações muito mais complexas e um número maior de elétrons, e assim é necessária uma energia de ativação maior para quebrar as ligações entre os carbonos da cadeia e dar início ao processo de oxidação destes alcoóis superiores. A formação de intermediários como ácido fórmico foi observado por BARD e FAULKNER (2001).

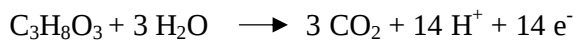
Segundo IWASITA (2002) a oxidação completa de metanol produz uma molécula de CO₂ gerando assim seis elétrons por cada molécula consumida, conforme equação 4.1.



4.1

Nos estudos efetuados por ROQUET *et al.* (1994) permitiram verificar que, em meio ácido, a oxidação de glicerol, sobre eletrodos de Pt, levou à formação de ácido fórmico, ácido oxálico e ácido glicólico. Em meio alcalino poucos produtos oriundos da dissociação de glicerol foram detectados, sendo o gliceraldeído o composto encontrado em maior quantidade. Também foi observado que, a velocidade da reação de oxidação de glicerol é sensivelmente mais rápida em meio alcalino.

Também segundo ROQUET *et al.* (1994), a oxidação direta de glicerol a CO₂ libera um total de quatorze elétrons por molécula, como segue na equação abaixo.



4.2

Conforme descrito por BIANCHI *et al.* (2005), a reação de oxidação de glicerol descrita acima pode ocorrer por vias paralelas de reação, o que pode gerar diversos produtos intermediários, conforme pode ser observado no esquema de reações da Figura 4.4. Também descrito por ZHEN *et al.*, (2010) tais intermediários podem ser utilizados como matéria prima para as indústrias químicas sendo considerados como commodity em vários casos.

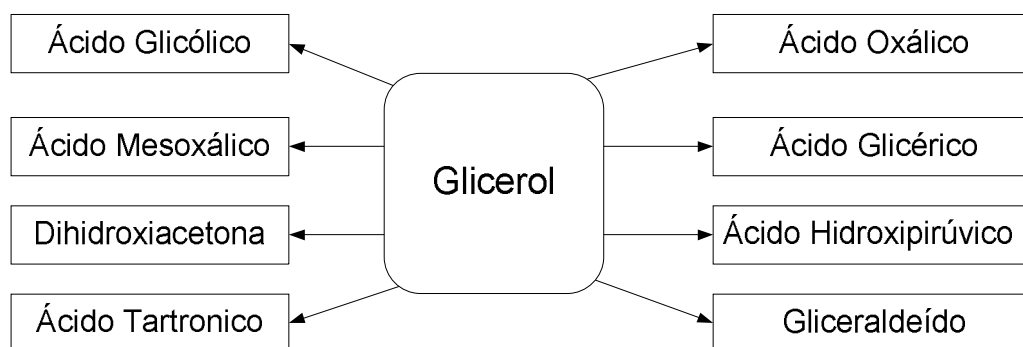


Figura 4.4 – Produtos principais formados a partir da eletro-oxidação de glicerol –
Fonte ZHEN *et al.* (2010)

4.5 Determinação do Tempo de Residência

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

Os reatores de batelada são reatores que não admitem entrada e saída de reagentes durante o processo de reação. Já os reatores de escoamento contínuo permitem o fluxo contínuo, durante a reação, de reagentes e produtos. Dentre os reatores de escoamento contínuo temos três divisões: o reator tanque-agitado, o reator tubular e o reator de leito fixo (FOGLER, 2009).

O reator tanque-agitado é muito utilizado nos processos industriais, normalmente possuem formato cilíndrico e sistema de homogeneização por hélices ou pás motorizadas que tem como objetivo manter idênticas as concentrações e

temperatura em todas as partes do reator. Normalmente denominado na literatura com reator perfeitamente agitado (RPA) ou *continuous stirred-tank reactor* (CSTR) (FOGLER,2009).

Os reatores tubulares podem ser classificados como, reatores de fluxo laminar e fluxo turbulento, onde os reagentes são consumidos ao longo do comprimento, normalmente o fluxo é impelido por um sistema de bombeio. Denominado como *plug flow reactor* (PFR) ou reator de fluxo pistão (RFP) (FOGLER, 2009).

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

O objetivo deste estudo é analisar e caracterizar o comportamento hidrodinâmico de reatores contribuindo assim para o aumento da eficiência desses sistemas. É comum na engenharia química avaliar quantitativamente os parâmetros cinéticos e o transporte em seus reatores. Com a evolução das técnicas de avaliação as indústrias de transformação como as petrolíferas, petroquímicas, mineração entre outras passaram a utilizar este método visando à otimização de processos, economia de insumos e matéria prima (COKER e KAYODE, 2001).

Os reatores reais possuem desvios da idealidade devido à formação de regiões estagnantes ou zonas mortas, canais preferências ou caminhos preferências e curto circuito do fluido. Especificamente em um reator RPA, formação de vortex, turbulência e falha dos impelidores ou outros dispositivos de mistura, também geram distúrbios que desviam os retores da idealidade, formando acúmulo de material nas bordas inferiores do vaso e na proximidade dos defletores. Já nos reatores RFP espera-se que as moléculas dos reagentes e dos produtos formados, estejam na mesma direção e mantenham o mesmo fluxo, durante todo o percurso dentro do reator, porém nos reatores reais o perfil de velocidade, a mistura turbulenta e a difusão molecular fazem com que as moléculas movam-se em direção e velocidade diferentes. No projeto de um reator é necessário conhecer o que ocorre dentro do mesmo, como se comporta o fluido, qual a distribuição das concentrações, entre outras características. Visualizar o que

ocorre dentro do reator é em muitos casos impossível, na literatura é possível encontrar o desenvolvimento de técnicas para conhecer o comportamento do reator e quanto o reator esta fora da idealidade (COKER e KAYODE, 2001), (LEVENSPIEL, 2000).

Os reatores ideais comportam-se de acordo com as equações matemáticas que os descrevem, nos reatores tubulares todas as moléculas permanecem no sistema o mesmo intervalo de tempo desde o instante de entrada até a saída, ou seja, todas tem o mesmo tempo de residência, assim não existe acúmulo no interior do vaso (LEVENSPIEL, 2000).

É possível determinar as características de escoamento de um reator conhecendo a DTR do fluido que escoar pelo vaso do reator. A DTR é sempre obtida por meio de técnica experimental, onde o fluxo que entra no vaso recebe um estímulo e a resposta a este estímulo é medida na saída do fluxo. A utilização do método estímulo-resposta exige a injeção de traçador dinâmico, que pode ser de diversos tipos de materiais inertes com: corantes, sais, materiais radioativos, fosforescentes e magnéticos, bolas de isopor ou até frutas como morangos. O material traçador dependerá do tipo do reator, das características do fluido e das características da medição na saída do vaso (FOGLER, 2009).

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

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

LEVENSPIEL (2000) descreve que, para a caracterização hidrodinâmica de reatores são considerados dois tipos de escoamento: pistonado e de mistura completa, na maioria dos casos os dois escoamentos resultam em cálculos simplificados e adaptam-se

aos reatores reais a serem estudados. O escoamento pistonado ocorre normalmente nos reatores tubulares onde o fluxo de reagentes é bombeado para o interior do vaso, já o escoamento de mistura completa ocorre nos reatores não tubulares onde existem dispositivos rotativos que fazem a homogeneização dos reagentes no interior do vaso, em ambos os casos é possível notar regiões estagnantes ou zonas mortas, canais preferências ou caminhos preferências e curto circuito do fluido como ilustrado na Figura 4.5.

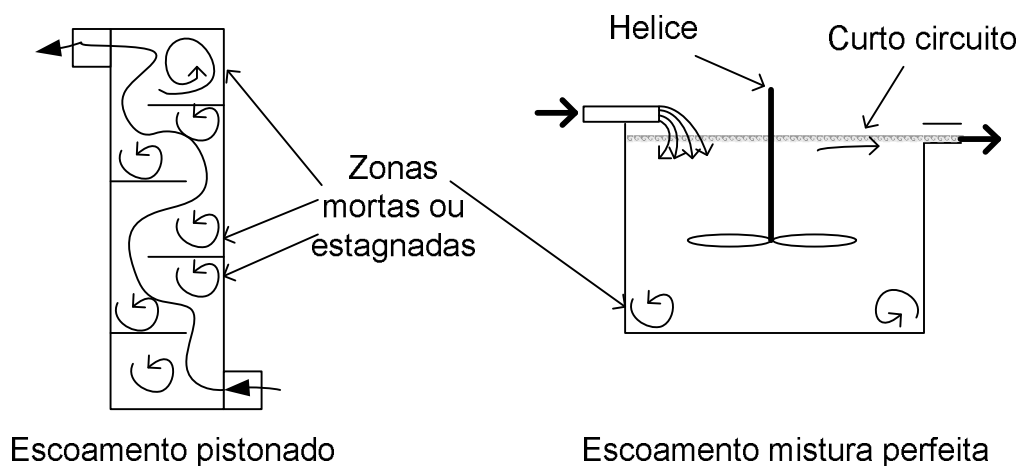


Figura 4.5 – Tipos de escoamento e regiões de desvio do fluído como as zonas mortas e curto circuito; Fonte: adaptado do LEVENSPIEL (2000).

4.6 - Balanço de massa

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

4.6.1 Modelo da Variação da Concentração em Função do Tempo em um sistema de reciclo fechado.

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

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

O modelo de recirculação é definido pelo esquema abaixo:

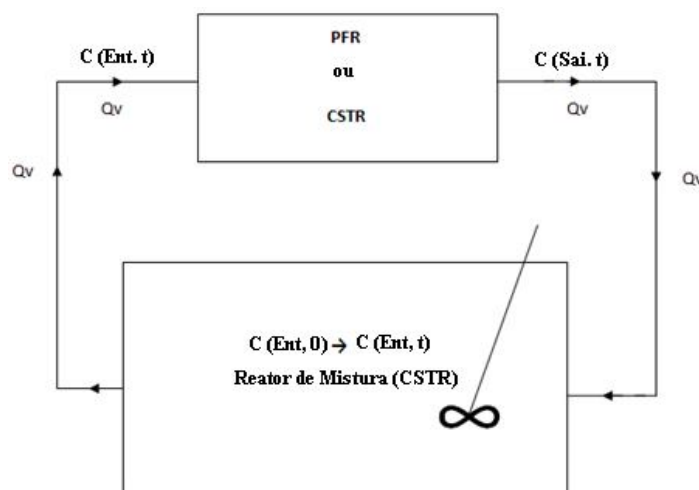


Figura 4.6: Esquema de recirculação do efluente no reator eletroquímico. Fonte: WALSH (1993).

O balanço de massa na caixa de mistura, (CSTR):

$$V_T \frac{dC(ent.)}{dt} = Q_U C(sai.) - Q_U C(ent.) \quad 4.3$$

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

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

$$Q_U C(ent.) - Q_U C(sai.) = \frac{I}{nF} \quad 4.4$$

$$C(sai.) = C(ent.) \exp\left(\frac{-K_m A}{Q_U}\right) \quad 4.5$$

Onde K_m é o coeficiente médio de transferência de massa

$$V_T \frac{dC(ent.)}{dt} = Q_U \left[C(ent.) \exp\left(\frac{-K_m A}{Q_U}\right) \right] - Q_U C(ent.) \quad 4.6$$

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

$$\tau_t = \frac{V_T}{Q_U} \quad 4.7$$

Resultando em:

$$\frac{d C (\text{ent.})}{d t} = - \frac{1}{\tau_T} C (\text{ent.}) \left[1 - \exp \left(- \frac{k_m A}{Q_U} \right) \right] \quad 4.8$$

$$C(\text{ent}, t) = C (\text{ent}, 0) \exp = \left\{ - \frac{t}{\tau_T} \left[1 - \exp \left(- \frac{k_m A}{Q_U} \right) \right] \right\} \quad 4.9$$

Onde: $C(\text{ent}, 0)$ e $C(\text{ent}, t)$ = concentrações de entrada do reator inicialmente;

t = tempo.

Para simplificar, esta equação pode ser escrita:

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

4.10

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

$$X_A^{\text{PFR}} = 1 - \exp \left(- \frac{K_m A}{Q} \right) \quad 4.11$$

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

$$X_{A,\tau}^{\text{PFR}} = 1 - \left(\frac{C_{\text{ent},t}}{C_{\text{ent},0}} \right) \quad 4.12$$

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

$$X_{A,\tau}^{\text{PFR}} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_T}\right) X_A^{\text{PFR}} \quad 4.13$$

A equação simplificada mostra que a taxa de conversão depende somente do tempo adimensional $\frac{t}{\tau_T}$ e da conversão obtida por uma passagem do reator. A razão

$\frac{t}{\tau_T}$ é efetivamente o número de reciclo do efluente que passa no reator de mistura.

4.7 - Planejamento e Otimização de Experimentos

É importante o estudo das variáveis em um processo, as quais podem ser conseguidas através de um método de planejamento experimental capaz de ser executado ordenadamente com um número de ensaios reduzidos. Esta metodologia mostra ainda a verificação dos efeitos individuais e de todas as interações possíveis das variáveis e suas respostas, a definição das variáveis mais importantes para o processo e as melhores faixas de operação de processos, à observação dos erros experimentais e de regressão, bem como a modelagem empírica dos resultados em função das variáveis escolhidas, através de programas estatísticos de regressão.

4.7.1 - Metodologia de Superfície de Resposta.

A metodologia de superfície de resposta, empregada desde a década de 1950, é uma técnica baseada no emprego de planejamentos fatoriais e que até hoje tem sido largamente utilizada com bastante sucesso na modelagem de diversos processos industriais, BARROS NETO *et al.* (1996).

De acordo com BARROS NETO *et al.* (1996), a metodologia de superfície de resposta é composta de duas etapas diversificadas: a modelagem e o deslocamento. Ambas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, até que se atinja uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície estudada. A primeira geralmente é conseguida ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. A segunda ocorre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada.

O método do planejamento experimental é baseado na seleção de dois níveis (nível +1 e nível -1) para cada variável de entrada (variável independente) e na execução de experimentos para todas as possíveis combinações. Se n fatores (variáveis controladas pelo experimentador) estão envolvidos no estudo de um sistema, o planejamento necessita de 2^n ensaios diferentes, que é o número mínimo para obtenção de um planejamento fatorial completo, CALADO e MONTGOMERY (2003).

Outros ensaios podem ser adicionados quando são realizadas algumas repetições para o cálculo do erro experimental. A partir daí, pode-se considerar terminado o método de planejamento fatorial. Com os resultados conseguidos, podem-se calcular os efeitos simples e de interação das variáveis sobre as respostas, determinando quais os efeitos mais significativos e comparando-os com o valor do efeito e o erro experimental estimado, obtenção de um modelo de primeira ordem para correlacionarem variáveis e respostas. Quando o modelo de primeira ordem não for eficiente, pode-se completar o planejamento realizando ensaios nos pontos axiais para um modelo de segunda ordem, CALADO e MONTGOMERY (2003).

Para verificação dos modelos empíricos através de regressão de primeira ou segunda ordem, BARROS NETO *et al.* (1996), afirmam que é necessária uma análise estatística, utilizando dois parâmetros muito importantes: coeficiente de correlação da regressão e o valor estimado para o teste F.

O coeficiente de correlação (R^2) é um parâmetro estatístico que relaciona a variância dos pontos experimentais em relação ao modelo proposto com a variância da própria população de pontos experimentais. Se a correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais for igual a unidade diz-se que esta é perfeita, e, caso contrário, quando este valor for nulo não existe correlação nenhuma entre eles. Pode-se afirmar que, quanto mais próximo este valor estiver de um, melhor será o ajuste do modelo com os pontos experimentais BARROS NETO *et al.* (1996).

A base do teste F consiste em verificar se existe relação entre as variáveis e a resposta. Quando não existe correlação entre a resposta e a variável, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (MQ_R/MQ_r) segue uma distribuição F (hipótese nula). Neste caso, a variação nos valores dos resultados foi

devida exclusivamente a fatores aleatórios. A hipótese nula pode ser testada usando o valor efetivamente calculado para MQ_R/MQ_r e para isto basta compará-lo com o valor de F tabelado. Se as variações nas respostas experimentais apresentarem alta probabilidade de pertencerem a essa distribuição, não há motivos para se questionar a hipótese nula BARROS NETO *et al.* (1996).

Então, pode-se dizer que a equação de regressão não é significativa. Se a razão MQ_R/MQ_r for maior que o valor de F tabelado, pode-se dizer que a equação é estatisticamente significativa e os dados experimentais são representados pelo modelo proposto. A análise dos resíduos é de importância fundamental ao se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo. Uma vez que este deixe resíduos consideráveis pode se dizer que é um modelo ruim. O bom desempenho começa pela análise dos desvios das observações em relação a média global BARROS NETO *et al.* (1996).

É possível verificar a relevância estatística dos fatores experimentais no valor das respostas, através da realização do teste F, isto é, comparando-se o valor estimado para F, a partir dos dados experimentais, com o valor tabelado para uma distribuição de referência. Porém, às vezes, uma regressão pode ser significativa do ponto de vista do teste F e não ser útil para realizar previsões por se tratar de uma pequena variação de fatores analisados. Por esta razão BOX e WETZ (1993) citado em BARROS NETO *et al.* (1996) sugerem que o valor da razão MQ_R/MQ_r deve ser no mínimo quatro a cinco vezes maior que o valor de F tabelado. A partir das variáveis de entrada e das variáveis de respostas obtidas experimentalmente, com o programa STATISTICA versão 5.0 podemos calcular os seguintes parâmetros:

- Coeficiente de correlação: mede a associação linear existente entre duas variáveis;
- % variância explicada: é o parâmetro que indica o ajuste do modelo aos resultados experimentais;
- O teste F é utilizado para investigar se o modelo explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais e, quando o valor de $F_{\text{calculado}}$ é quatro vezes maior que o valor de F_{tabelado} , o modelo empírico é considerado altamente preditivo;
- Erro puro: medida do erro aleatório afetando nossa resposta;
- Falta de ajuste: medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas.

5 – METODOLOGIA

=====

5.1 – Caracterização do efluente real:

Com o intuito de conhecer as características do efluente da indústria do biodiesel, foi solicitada uma amostra deste efluente à Petrobras S.A a qual forneceu um volume de 150 litros da Unidade de Biodiesel de Candeias situada na cidade de Candeias/BA. O ponto de coleta está marcado na Figura 5.1, que mostra de forma simplificada o processo da produção de biodiesel da planta de Candeias, em destaque as caixas em amarelo que representam as entradas e as verdes que representam as saídas dos produtos. Após coleta a amostra foi armazenada em refrigeração de 4°C e foram determinados os seguintes parâmetros: pH, turbidez (NTU), condutividade (mS cm^{-1}), sólidos totais (mg L^{-1}), cor verdadeira (PtCo), TOG (mg L^{-1}), DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), salinidade (mg NaCl L^{-1}) e OD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), a metodologia empregada está descrita no ANEXO I.

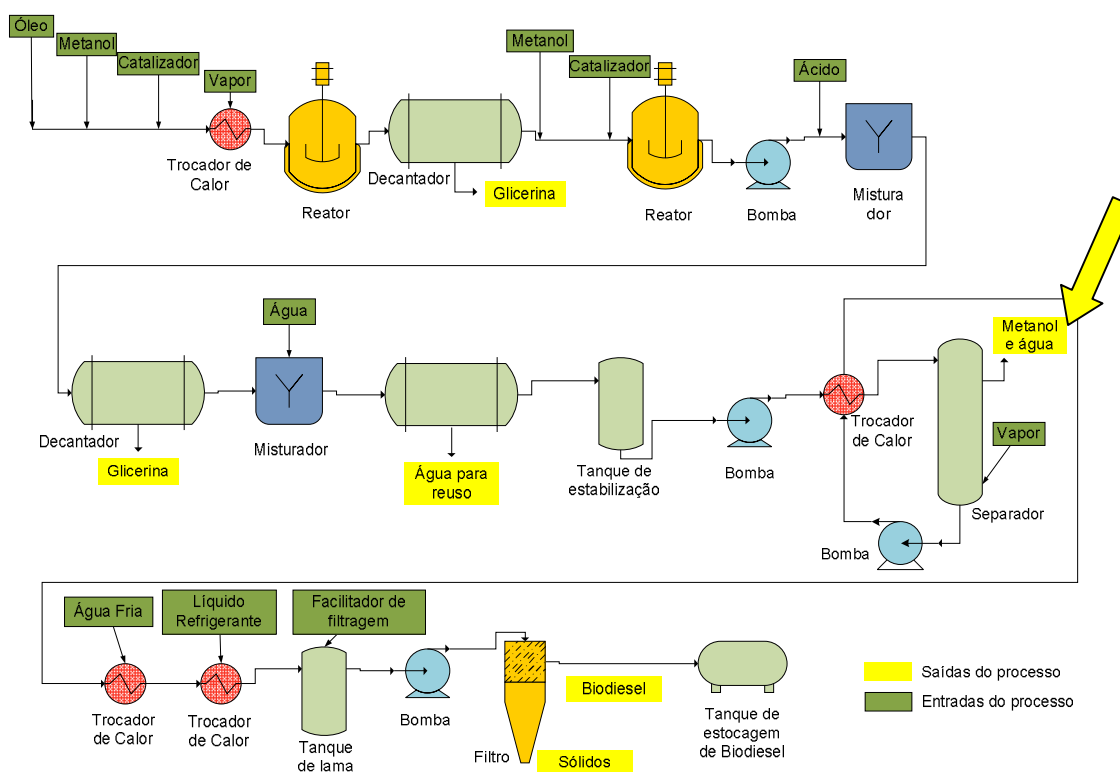


Figura 5.1 – Representação esquemática da planta de UBC, destaque do ponto de coleta do efluente – Fonte Petrobras AS

5.2- – Degradação por eletrólise em um reator batelada com mistura perfeita

Com a intenção de obter e analisar os dados cinéticos da reação de oxidação do metanol, foi feito um planejamento de experimentos, com variação de três parâmetros, em um reator batelada, utilizando como técnica de aquisição de dados a medição de concentração-tempo.

5.2.1 - Materiais:

Eletrodos: como eletrodos foram utilizados um *Ânodo* expandido DSA[®] DeNora, constituído por um substrato de titânio e revestido com 36% de RuO₂ e 64% de TiO₂ e um *Cátodo* perfurado de aço inox 316, Figura 5.2. Ambos com área superficial de 100 cm², a área ativa do ânodo foi 214,95 cm² e do cátodo foi 200,21 cm².

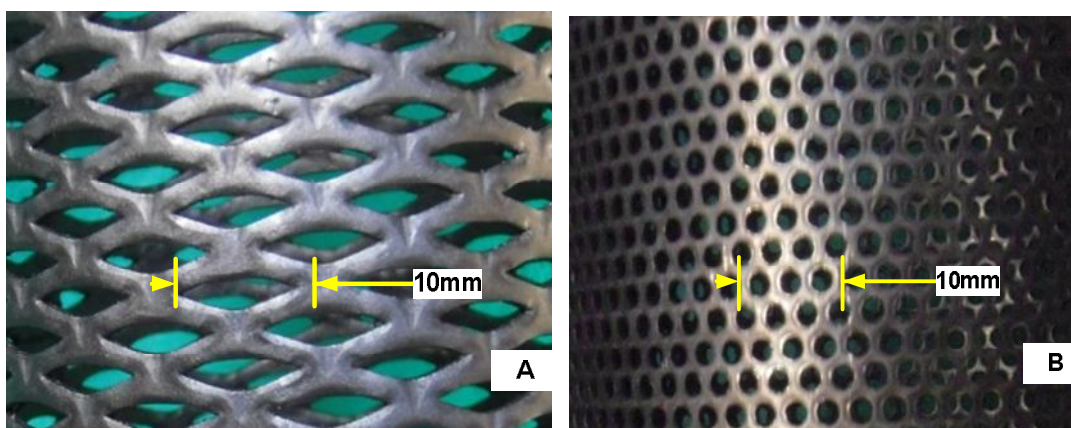


Figura 5.2 – Fotos dos eletrodos utilizados. (A) ânodo DSA[®] e (B) cátodo aço inox 316.

Solução eletrolítica:

Foi preparada a solução eletrolítica de 500 mL em função do planejamento de experimentos com relação à concentração de metanol (Nuclear, 98,99%) e o pH do meio. Porém foram mantidos constantes as concentrações tanto do eletrólito suporte, 0,01 mol L⁻¹ de NaCl (Synth, 99%) , quanto do glicerol (0,02 mol L⁻¹) (Synth, 98%).

Reator eletrolítico de batelada:

Foi utilizado um reator de vidro com capacidade volumétrica de 500 mL, composto por um par eletródico no centro do reator, distanciados entre si em 10 mm. O sistema de mistura foi mantido através do bombeamento do eletrólito, para promover a recirculação e turbulência do mesmo.

Fonte de alimentação elétrica:

O fornecimento de energia para o par de eletrodos foi feito por uma fonte de alimentação marca ICEL, modelo PS5000, com ajuste de tensão e corrente.

5.2.2– Metodologia

Foi utilizado um planejamento fatorial completo do tipo 2^3 com realização de mais quatro experimentos no ponto central. Planejamento desse tipo é de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se as variáveis controláveis pelo sistema têm ou não influência sobre a resposta. É um planejamento muito simples de executar e pode ser ampliado para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se quer conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores (BARROS NETO *et al*, 1996). Havendo 3 variáveis controladas (variáveis de entrada), intensidade de corrente (i), concentração inicial do metanol, $[C_0]$ e o pH e como variável dependente, ou seja como resposta, o percentual de degradação. Os valores codificados e reais empregados no planejamento experimental estão representados na Tabela 5.1 os valores da concentração de metanol foram baseados nos artigos lidos ao longo do trabalho de pesquisa.

Tabela 5.1 – Características dos experimentos

	-1	0	+1
i (mA cm ⁻²)	15	20	25
pH	6	7	8
[C] Metanol (mol L ⁻¹)	0,056	0,1125	0,225

O planejamento dos experimentos foi executado segundo a Tabela 5.2 onde a sequência de execução foi definida através de uma escolha aleatória. Para a medição do

pH utilizou-se um pHmetro HANNA, modelo HAP21. Durante os experimentos o controle do pH foi efetuado com adição de soluções de ácido sulfúrico ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e de hidróxido de sódio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Alíquotas de 1 mL foram recolhidas nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120 min.

Tabela 5.2 – Planejamento de execução dos experimentos com as respectivas condições de trabalho

Experimentos	i	[C]	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

Para calcular o percentual de degradação da variável resposta, a concentração de metanol foi analisada no cromatógrafo gasoso CG THERMO QUEST TRACED GC2000 Coluna Porapak® N de 3m, forno operando a 150°C isoterma, tempo de leitura: 6 min, gás de arraste: argônio 30 mL min^{-1} , gases do FID (flame ionization detector), hidrogênio 30 mL min^{-1} ar sintético 300 mL min^{-1} , nitrogênio 20 mL min^{-1} , volume de amostra $1,0 \text{ uL}$.

A concentração de glicerol foi analisada pelo cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC do inglês High-performance liquid chromatography) marca Shimadzu modelo Prominence, desgazeificador DGU-20A, auto-injetor SIL-10A e detector de espalhamento de luz (ELSD-LT II Shimadzu), coluna analítica da Varian, fase ciano

propil (250 mm x 4,6 mm X 5 um), a separação deu-se no modo isocrático com proporção de 60% de acetonitrila e 40% de água, tempo de leitura de 10 min, fluxo de 0,6 mL/min, volume de amostra 10 uL.

5.3- Estudo do DTR no reator eletroquímico de reciclo total

Com o objetivo de caracterizar os dois reatores PFER (Plug Flow Electrochemical Reactor), com configurações internas distintas, projetados e construídos no Laboratório de Tratamentos de Resíduos e Efluentes (LTRE/ITP), e conhecer qual a proximidade com a idealidade descrita na literatura (LEVENSPIEL, 2000; FOGLER 2009), foi realizado o estudo de DTR visando conhecer qual dos dois reatores possui o melhor rendimento e o modelo de escoamento.

5.3.1- Materiais:

Reatores:

A Figura 5.3 ilustra de forma simplificada a diferença entre os dois reatores 1 e 2, onde é possível observar o caminho do fluído representado pelas curvas cinza claro. No reator 1, os anteparos existentes no mesmo fazem o fluído passar pelos eletrodos no sentido transversal, já no reator 2 o fluido passa no sentido longitudinal entre os eletrodos, este ultimo sentido do fluido é teórico e pode ser provocado pela diferença de pressão provocada pela turbulência do fluido. O volume do reator 1 é de 3,37 L e do reator 2 é de 2,45 L, em ambos os reatores a distância entre os eletrodos é de 10mm, a parede externa é de PCV com 100mm de diâmetro interno, a parede interna é de vidro de quartzo, os componentes do reator possuem altura aproximada de 480 mm.

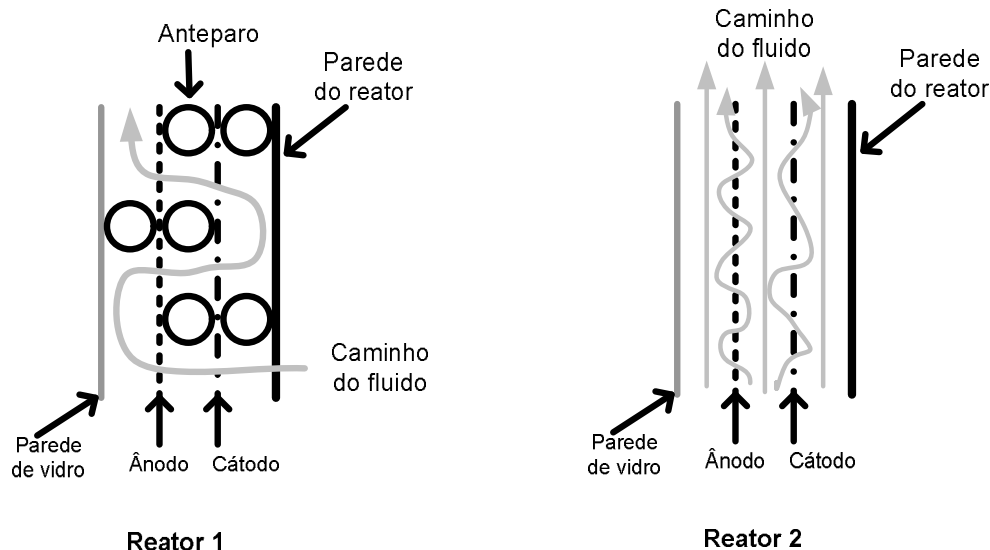


Figura 5.3 – Esquema do escoamento no interior dos reatores 1 e 2

Solução:

O traçador escolhido foi o cloreto de potássio (KCl), com uma concentração de 3 mol L⁻¹, e volume injetado de 3 mL.

Parâmetro resposta:

A condutividade foi medida utilizando um condutivímetro Lutron, modelo CD-4301.

5.3.2- Metodologia

O método de estímulo escolhido foi o de pulso, onde o traçador foi injetado o mais rapidamente possível a concentração do mesmo foi registrada na saída em função do tempo. O registro foi efetuado através de câmera filmadora e os dados registrados na saída deram origem a uma curva de concentração em função do tempo que na metodologia do DTR é chamada de curva C, FOGLER (2009). Na Figura 5.4, o desenho do sistema simplificado ilustra o método DTR.

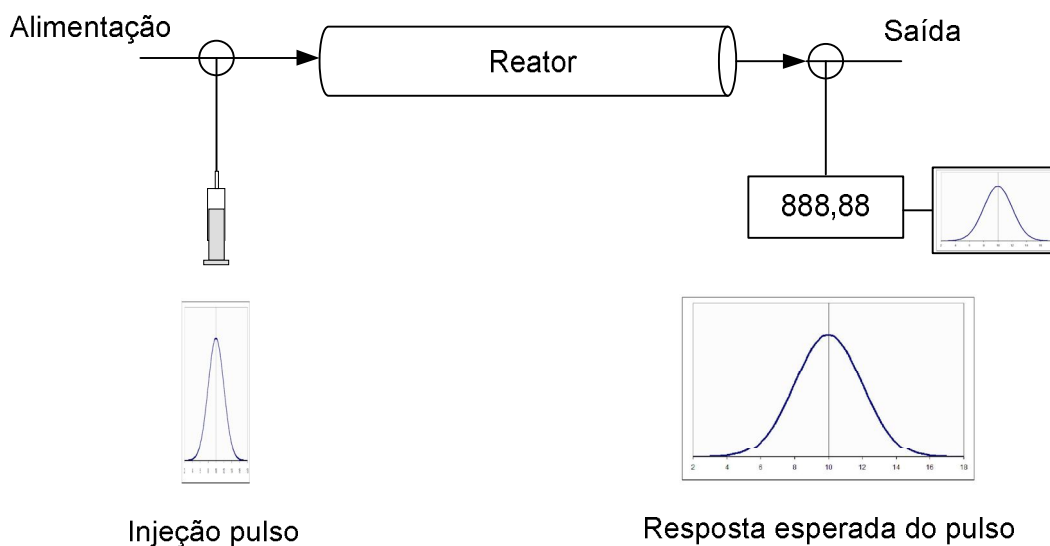


Figura 5.4 – Esquema simplificado do método DTR – Fonte: FOGLER (2009)

A alimentação do sistema foi feita com água, de forma que fosse possível variar a vazão volumétrica que era monitorada por um rotâmetro, da marca Conaut (50 a 500 Lh⁻¹; modelo 440RN). O traçador escolhido foi o cloreto de potássio (KCl), com uma concentração de 3 mol L⁻¹.

O pulso de cloreto de potássio tinha um volume de 3 m L por injeção, totalizando uma massa injetada de $m = 671$ mg, e a variação da condutividade foi registrada na saída do reator. A vazão volumétrica do fluido foi de 200 e 400 L.h⁻¹ e os reatores foram nomeados como reator 1 e reator 2 conforme descrito anteriormente.

5.4- Degradação por eletrólise no sistema de reciclo fechado

5.4.1 - Materiais:

Para a realização deste experimento foram utilizados:

Um ânodo expandido DSA[®] DeNora, com substrato de titânio e revestido com de 36% de RuO₂ e 64% de TiO₂, com uma área superficial igual a 1792,71 cm², diâmetro externo de 60mm, comprimento de 480 mm. A área ativa do ânodo foi 2151,25 cm²

Um cátodo perfurado de aço inox 316, com uma área superficial igual a 2305,17 cm², com diâmetro externo de 80 mm e comprimento de 480 mm. e do cátodo foi 2881,46 cm²,

Solução eletrolítica:

Foram preparados 8000 mL de uma solução eletrolítica tomando como base o melhor resultado obtido no planejamento experimental com relação à concentração de metanol e do pH do meio. Porém foram mantidas constantes as concentrações tanto de eletrólito suporte—NaCl (0,01 mol L⁻¹), quanto a do glicerol (0,02 mol L⁻¹).

Fonte de alimentação elétrica:

O fornecimento de energia para o par de eletrodos foi feito por uma fonte de alimentação marca TECTROL, modelo TCSF com ajuste de tensão e corrente.

Sistema batelada de fluxo contínuo:

O sistema é composto por um tanque de mistura perfeita, uma bomba centrífuga de recirculação, JACUZZI 1/3 CV, um rotâmetro Conaut (50 a 500 L h⁻¹; modelo 440RN), uma fonte de alimentação TECTROL, modelo TCSF e o reator eletroquímico (PFER). Na Figura 5.5 é possível observar o esquema macro do sistema utilizado.

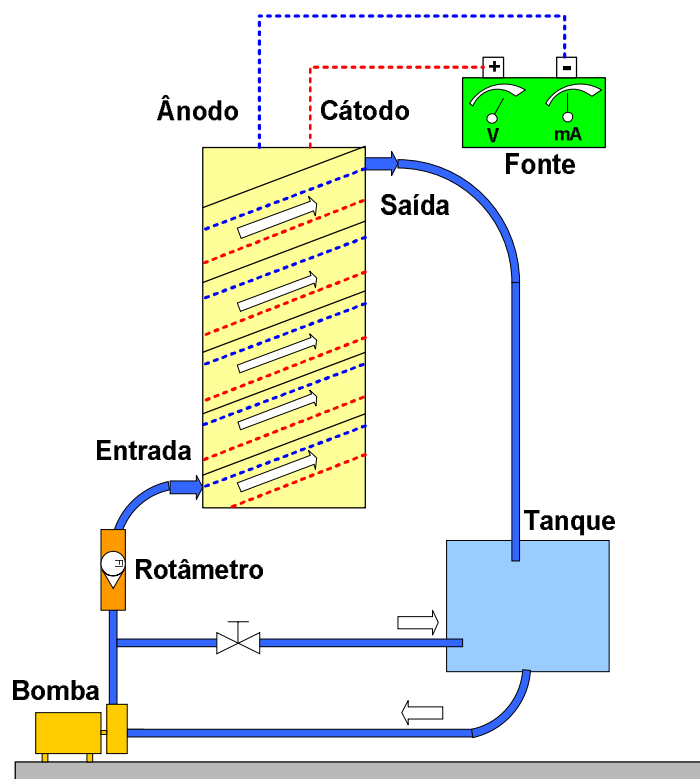


Figura 5.5 – Esquema do sistema em batelada de fluxo contínuo e reciclo fechado

5.4.2 Metodologia

Após análises dos resultados do planejamento de experimentos e do estudo da DTR, foram fixados os parâmetros que apresentaram melhores resultados: Tipo do reator, vazão volumétrica, pH, concentração inicial de metanol e densidade de corrente.

Após estabilização hidrodinâmica do meio, com o controle da vazão volumétrica, ligou-se a fonte de alimentação para obter a densidade de corrente ótima, manualmente foi controlado e mantido o pH ótimo constante em toda a corrida, com a adição H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) ou NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) dependendo da necessidade de correção. A coleta das alíquotas foi efetuada no tanque de mistura em diferentes intervalos de tempo, para quantificação das concentrações de metanol e posterior aplicação no balanço de massa efetuado no sistema.

6- RESULTADOS:

=====

Neste tópico serão apresentados os resultados e discussão dos mesmos para cada etapa desenvolvida descrita no capítulo anterior.

6.1- Caracterização do efluente real

Na Tabela 6.1 estão mencionadas as características do efluente real, advindo da Unidade de Produção de Biodiesel de Candeias-BA.

Tabela 6.1 – Caracterização do efluente real da água de lavagem do biodiesel

Parâmetro	Valor
pH	7,5
Turbidez (NTU)	84,80
Condutividade (mS cm ⁻¹)	1,128
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	745
Cor verdadeira (PtCo)	1900
TOG (mg L ⁻¹)	190.000
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	122.778
Salinidade (mg NaCl L ⁻¹)	0,72
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	4,51

A partir dos dados obtidos (Tabela 6.1) podemos concluir que o meio é ligeiramente alcalino, porém dentro do padrão do CONAMA nº 357/2005 e 430/2010, o teor de óleos e graxas se encontra muito acima do permitido ($\text{TOG} \leq 50 \text{ mg L}^{-1}$), e apresenta uma demanda química orgânica muito elevada. Necessitando assim de um tratamento que reduza esta carga orgânica, por este motivo estamos propondo um processo que atenda a uma redução deste parâmetro de uma forma mais expressiva.

6.2 – Degradação por eletrólise em um reator eletroquímico de batelada com mistura perfeita

Foi realizada a análise estatística dos resultados obtidos pelo planejamento de experimentos em um reator eletroquímico de batelada com mistura perfeita na degradação do metanol, em um eletrólito salino na presença do glicerol.

A análise estatística avalia quantitativamente a influência das variáveis importantes do sistema sobre a resposta de interesse. Esta análise foi realizada através do programa STATISTICA 5.0 e sua resposta é dada na forma de coeficiente de correlação, falta de ajuste, % de variância explicada entre as respostas obtidas e os parâmetros variados, e se o modelo é ou não preditivo.

Seguindo as condições da matriz de planejamento os experimentos foram realizados de forma aleatória. Na Tabela 6.2 estão apresentados os parâmetros operacionais do planejamento experimental, e os resultados das percentagens de degradação de metanol obtidas experimentalmente.

Tabela 6.2 – Resultados experimentais do planejamento de experimentos

Experimento	I (mA/cm ²)	[C] Mol/L	pH	% degradação Metanol
1	-	-	-	42,22%
2	+	-	-	39,59%
3	-	+	-	43,18%
4	+	+	-	44,03%
5	-	-	+	24,61%
6	+	-	+	16,38%
7	-	+	+	27,29%
8	+	+	+	29,58%
9	0	0	0	31,17%
10	0	0	0	32,34%
11	0	0	0	31,74%
12	0	0	0	33,39%

A Tabela 6.3 mostra os resultados da análise estatística dos dados obtidos através planejamento experimental.

Tabela 6.3 - Análise da variância (ANOVA) para a degradação de metanol em um CSTER.

Análise Estatística	% degradação do metanol
% de variância explicada	98,30
Coef. de Correlação	0,96
F _{Calculado}	48,25
F _{Tabelado} (95% de confiança)	4,95
F _{Calculado} /F _{Tabelado}	9,75
Erro puro	2,7018
Falta de ajuste	10,0352

Através do programa STATISTICA 5.0 foi encontrada a equação descodificada do processo degradativo estudado, esta equação pode ser observada na Equação 6.1. De posse dessa equação pode-se encontrar os valores das porcentagens de degradação do metanol, mesmo para valores que não foram analisados experimentalmente, dentro do intervalo de trabalho.

$$\% \text{ degradação} = \mathbf{106,98} - 0,047 \cdot i - \mathbf{159,88} \cdot [\mathbf{M}] - \mathbf{8,993} \cdot \mathbf{pH} + 4,142 \cdot i \cdot [\mathbf{M}] - \mathbf{0,104} \cdot i \cdot \mathbf{pH} + 15,5 [\mathbf{M}] \cdot \mathbf{pH}$$

[6.1]

Onde: i = corrente; M = concentração de metanol;

Os parâmetros em negrito são os valores significativos das equações. Pelos resultados obtidos estatisticamente podemos concluir que o modelo determinado é estatisticamente significativo com fins de previsão. Esta afirmação pode ser comprovada através do teste F, $F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$, que foi igual a 9,75 e observado na

Figura 6.1, onde estão plotados os valores preditos pelo modelo versus valores observados experimentalmente, os dados estão muito próximos da reta vermelha que representa os valores teóricos preditos pelo modelo matemático, caracterizando um excelente ajuste.

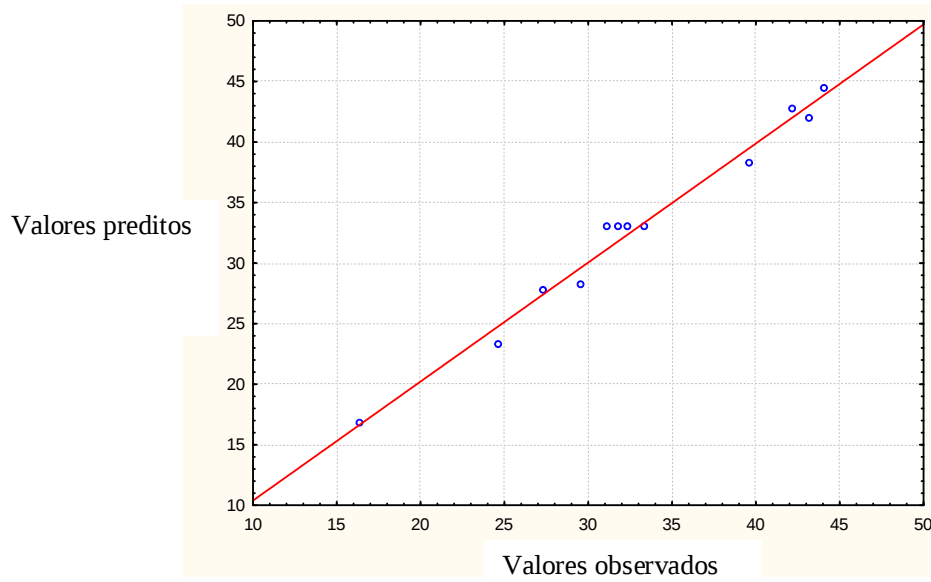


Figura 6.1 - valores preditos pelo modelo descrito (linha em vermelho) na Equação 6.1 versus valores observados experimentalmente (pontos azuis).

Como a intenção de um planejamento fracionário também é de detectar a importância relativa dos efeitos e verificar a possibilidade de eliminar os fatores que sejam bem menos importantes, observa-se através do gráfico de Pareto claramente quais são os efeitos que são mais relevantes, Figura 6.2.

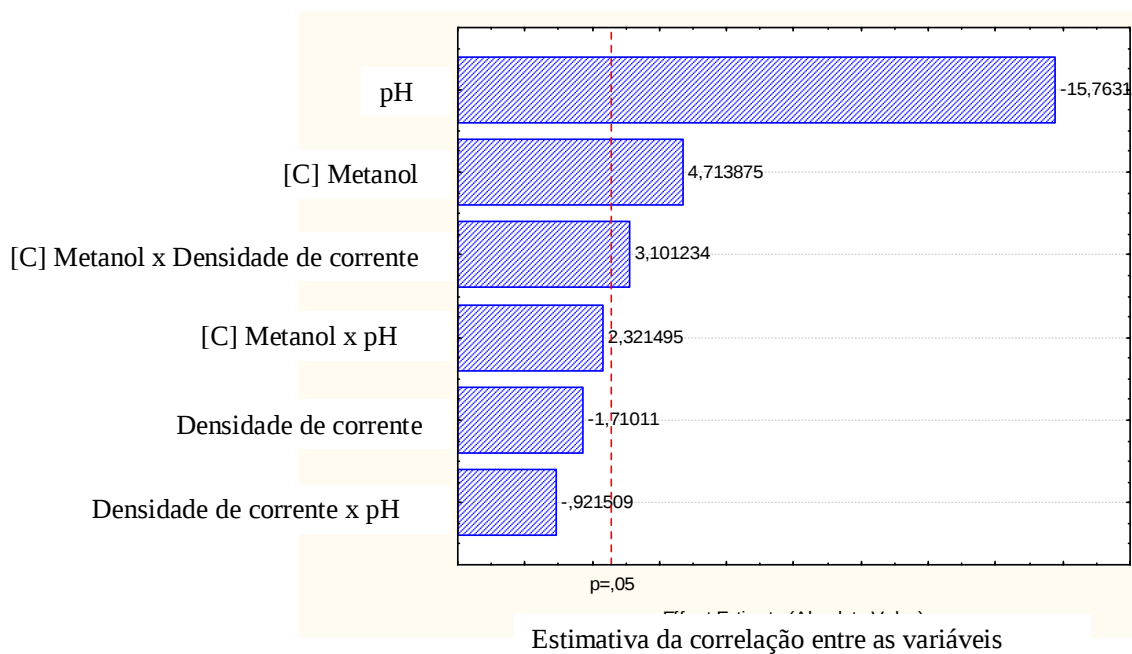


Figura 6.2 – Gráfico de Pareto em função dos valores da estatística de teste t.

Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha vermelha pontilhada ($p=0,05$) são estatisticamente significativos e devem ser considerados no modelo matemático. Pode-se observar que o pH, a concentração de metanol representada por [M] na equação do modelo e a interação dos parâmetros intensidade de corrente e a [M], com menor intensidade. Os valores ao lado dos retângulos representam os valores da estatística de teste t, são os efeitos principais.

Os resultados apresentados podem também ser visualizados através de uma superfície de resposta, que no caso terá a forma de um plano, visto que o modelo matemático é linear. Na Figura 6.3, pode-se observar o comportamento do percentual de degradação de metanol em função da concentração do mesmo e do pH do meio eletrolítico, mantendo a intensidade de corrente constante na condição do ponto central, $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

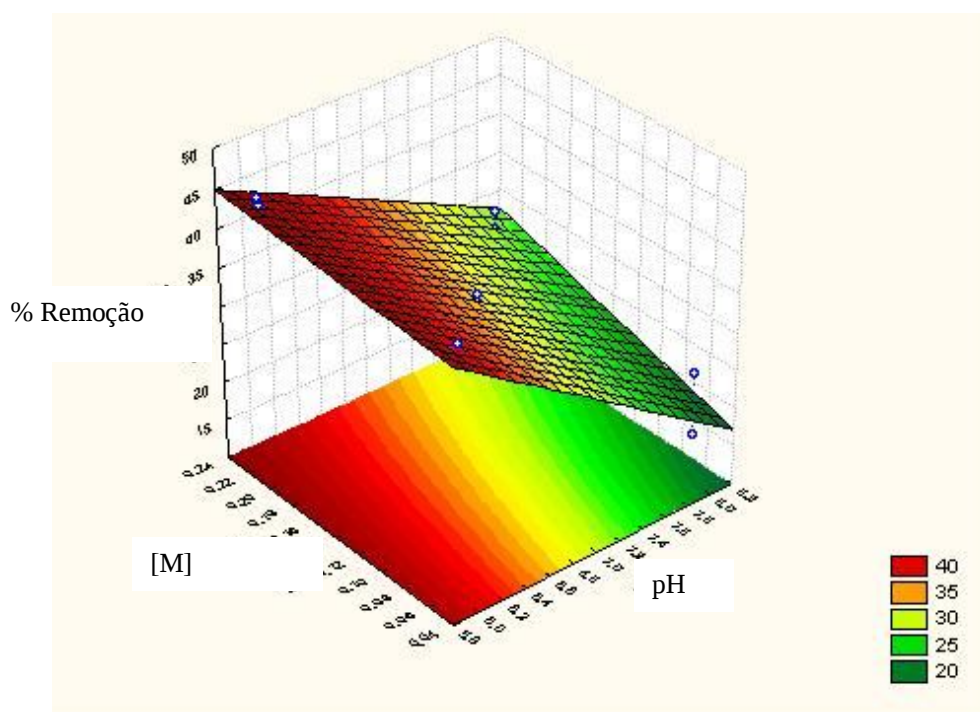


Figura 6.3: Superfície de resposta para a intensidade de corrente constante, na condição do ponto central, variando o pH e a concentração de metanol [M].

Pode-se observar que o processo de degradação aumenta quando a solução se torna mais ácida e a degradação acontece com maior intensidade com o aumento da concentração do metanol, chegando à uma degradação máxima em torno de 45 % de degradação. Na Figura 6.4, temos a superfície de resposta da variação da concentração de metanol e da intensidade de corrente, com $\text{pH} = 6$. Observa-se que o ponto de máxima degradação está na condição de maior densidade de corrente, e maior concentração de metanol.

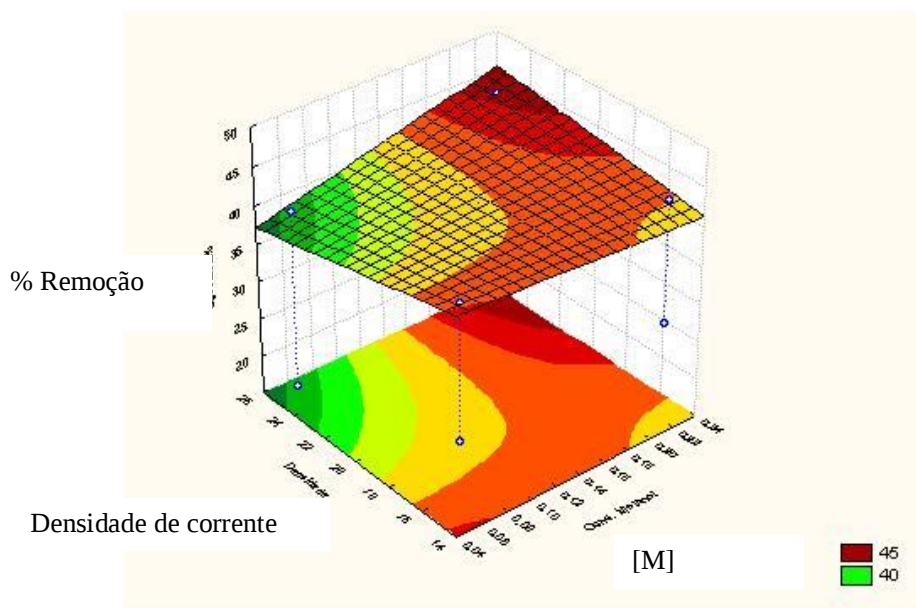


Figura 6.4: Superfície de resposta da % de degradação do metanol, para $\text{pH} = 6$, variando a densidade de corrente e a $[M]$.

Com as condições do melhor resultado no processo de degradação do metanol, através do planejamento de experimentos, $\text{pH} = 6$; $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[M] = 0,225 \text{ mol L}^{-1}$, foi plotado a variação da concentração normalizada em função do tempo, como pode ser observado na Figura 6.5. Como esta condição foi possível chegar a uma degradação de 44,03% de metanol, nota-se também que o decaimento da concentração de metanol não está descrito em forma de uma curva exponencial como esperado, provavelmente por conta da geração de substâncias intermediárias oriundas da degradação do metanol.

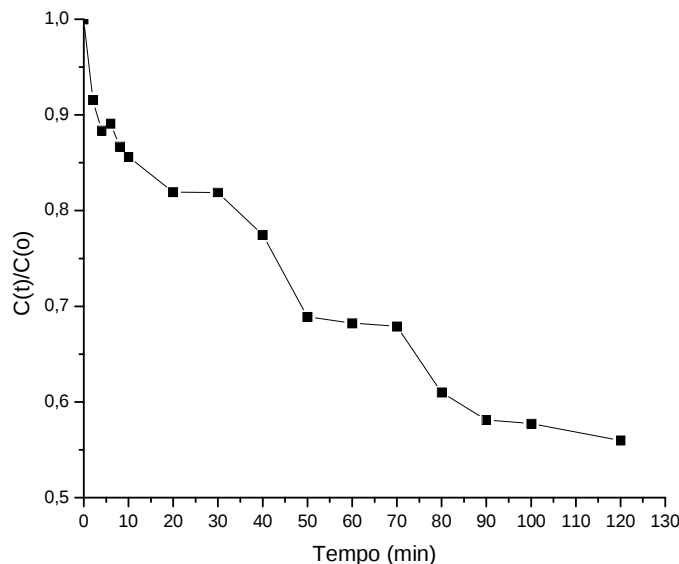


Figura 6.5: Variação da concentração normalizada de metanol em função do tempo, em um reator eletroquímico de mistura perfeita, pH = 6, densidade de corrente, $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[M] = 0,225 \text{ mol L}^{-1}$, volume constante do reator = 500 mL.

6.3 - Método integral em um reator batelada com volume constante

A taxa de reação do processo de em reatores eletroquímicos é muito complexa devido às reações químicas e na superfície, troca de elétrons, adsorção e transporte de massa. Ela não depende apenas da temperatura, pressão, concentração do reagente, característica da superfície (catalítica) e pH, mas também do potencial na interface solução-sólido. Como o estudo é uma reação específica de oxidação de metanol em meio aquoso salino na presença de glicerol, foi assumido que a taxa de reação homogênea é:

$$R_j = \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} \text{ (moles de j formado } \text{m}^{-3} \text{s}^{-1} \text{); onde } V = \text{volume}$$

6.2

Para reação heterogênea, a taxa de reação, por unidade de área, S, é:

$$R_{js} = \frac{1}{S} \frac{dN_j}{dt} \quad (\text{moles de j formado m}^{-2}\text{s}^{-1})$$

6.3

Assumindo que $R_A = -k' C_A^a$, onde k' é a interação entre as constantes cinéticas, dada por:

$$k'V = k_s S$$

6.4

Sendo S/V a superfície específica, σ , parâmetro importante que expressa a capacidade de produção do reator.

Pode-se assim assumir que o modelo da lei de potência para esta reação é:

$$-R_A = k' C_A^a$$

6.5

O balanço molar para o reator batelada é:

$$-R_A = -\frac{dC}{dt}$$

6.6

Assim, foi determinada a ordem da reação através do método de tentativa e erro. Na Figura 6.6 é possível observar que a velocidade de reação próxima da ordem dois.

Integrando a Equação 6.6 com $C_A = C_{A0}$ em $t = 0$, temos:

$C_A = C_{A0} - k \cdot t$, que é equação de uma reta, onde podemos determinar a constante cinética pela inclinação da curva.

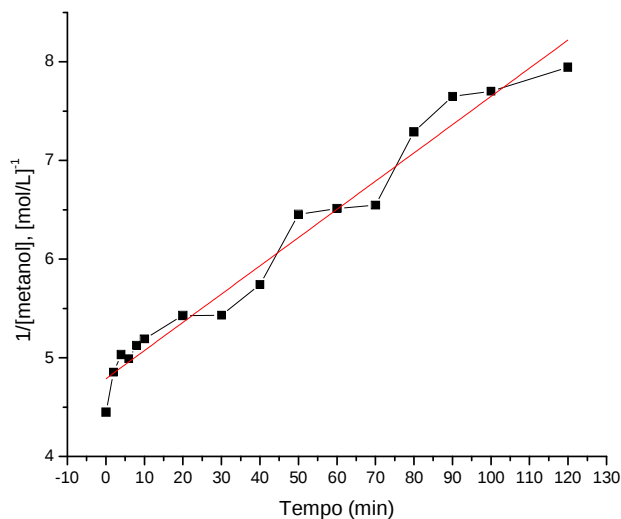


Figura 6.6 – Estudo da ordem da reação.

Uma vez que o coeficiente de correlação (R^2) foi próximo à 1 igual ($R^2=0,93$) é possível determinar a constante cinética $k' = 4,7872 \text{ mol L min}^{-1}$ e concentração inicial igual a $C_{A0} = 0,2046 \text{ mol L}^{-1}$.

A área ativa do ânodo (reação de oxidação) é $216,20 \text{ cm}^2$ e volume do reator igual a 500 mL, podemos determinar pela Equação 6.4 a constante cinética na superfície do eletrodo, k_s , igual a $147,75 \text{ mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

6.4- Estudo do DTR

Para se determinar a curva C para a análise da DTR, foi necessário conhecermos o comportamento da quantidade de traçador (N_0) no sistema descrito na Figura 5.3 (vide página 56) onde somente existe apenas uma entrada e uma saída, e o fluxo transporta o material (traçador) para as fronteiras do sistema. Foi escolhido primeiro um incremento de tempo Δt suficientemente pequeno tal que a concentração do traçador $C(t)$, entre os tempos t e $(t+\Delta t)$ seja essencialmente constante. A quantidade do traçador ΔN , que sai do sistema entre t e $(t+\Delta t)$ é então:

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

6.7

$$N_0 = \int_0^{\infty} v.C(t).dt$$

6.8

Sendo v a vazão volumétrica em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

Ao serem tratados os dados dos reatores 1 e 2, registrados durante o experimento foi possível traçar as curvas apresentadas na Figura 6.7 (a-d), as quais mostram a variação da concentração do traçador em função do tempo. Com a determinação da área da curva e multiplicando pela vazão correspondente, foi calculada a massa do traçador inserido no sistema. Os valores das massas estão apresentados na Tabela 6.4, não houve variação na massa do traçador injetado.

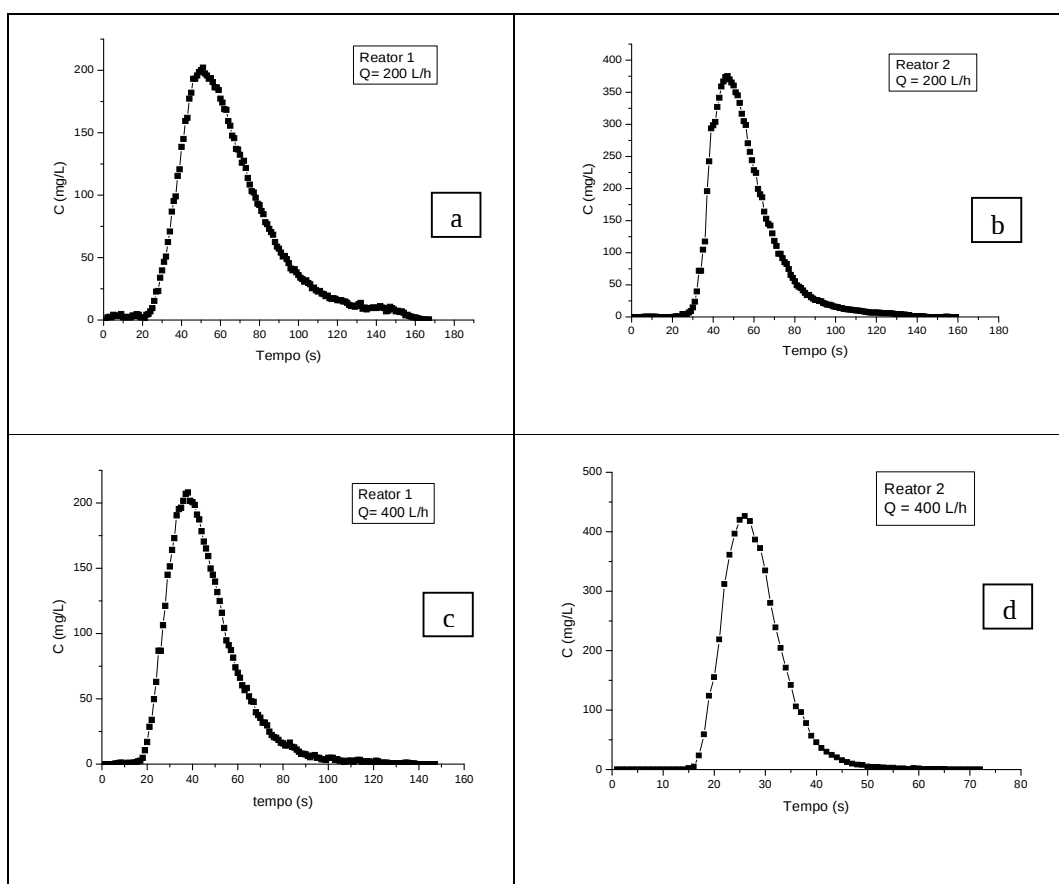


Figura 6.7 – Variação da concentração do traçador $[\text{KCl}] = 3 \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo, curva C, para diferentes configurações de reatores e vazão volumétrica: (a) Reator 1, $Q = 200 \text{ L-1h}$; (b) Reator 2, $Q = 200 \text{ L-1h}$; (c) Reator 1, $Q = 400 \text{ L-1h}$ e (d) Reator 2, $Q = 400 \text{ L-1h}$.

Tabela 6.4 – Valores calculados da massa do traçador introduzida no sistema DTR.

	Reator 1		Reator 2		Valor teórico
Q (L-1h)	200	400	200	400	
Valores medidos (m _{KCl} (mg))	524,55	720,42	630,64	625,00	671,00

Calculando o erro relativo, temos que o experimento no reator 1 e vazão volumétrica de 200 L-1h apresentou um erro de 21,82% enquanto que para os outros casos, o erro foi menor que 7%. O cálculo do erro foi efetuado comparando o valor medido em cada experimento em relação ao valor teórico 671 mg.

Ao dividirmos a equação 6.7 pela quantidade total do material injetado N_0 , obtém-se:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = \frac{v.C(t)}{N_0} \Delta t \quad 6.9$$

Para a injeção de um pulso, é possível definir:

$$E(t) = \frac{v.C(t)}{N_0} \quad 6.10$$

De forma que:

$$\frac{\Delta N}{N_0} = E(t). \Delta t \quad 6.11$$

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

Calculando agora a função de distribuição de tempo de residência, $E(t)$, para cada condição descrita anteriormente, podemos comprovar que $E(t) = 1$, para todas as

situações. As curvas de $E(t)$ em função do tempo estão representadas na Figura 6.8.a-d. Os valores representados descrevem de maneira quantitativa quanto tempo diferentes elementos do fluido permanecem no interior do reator, FOGLER (2009).

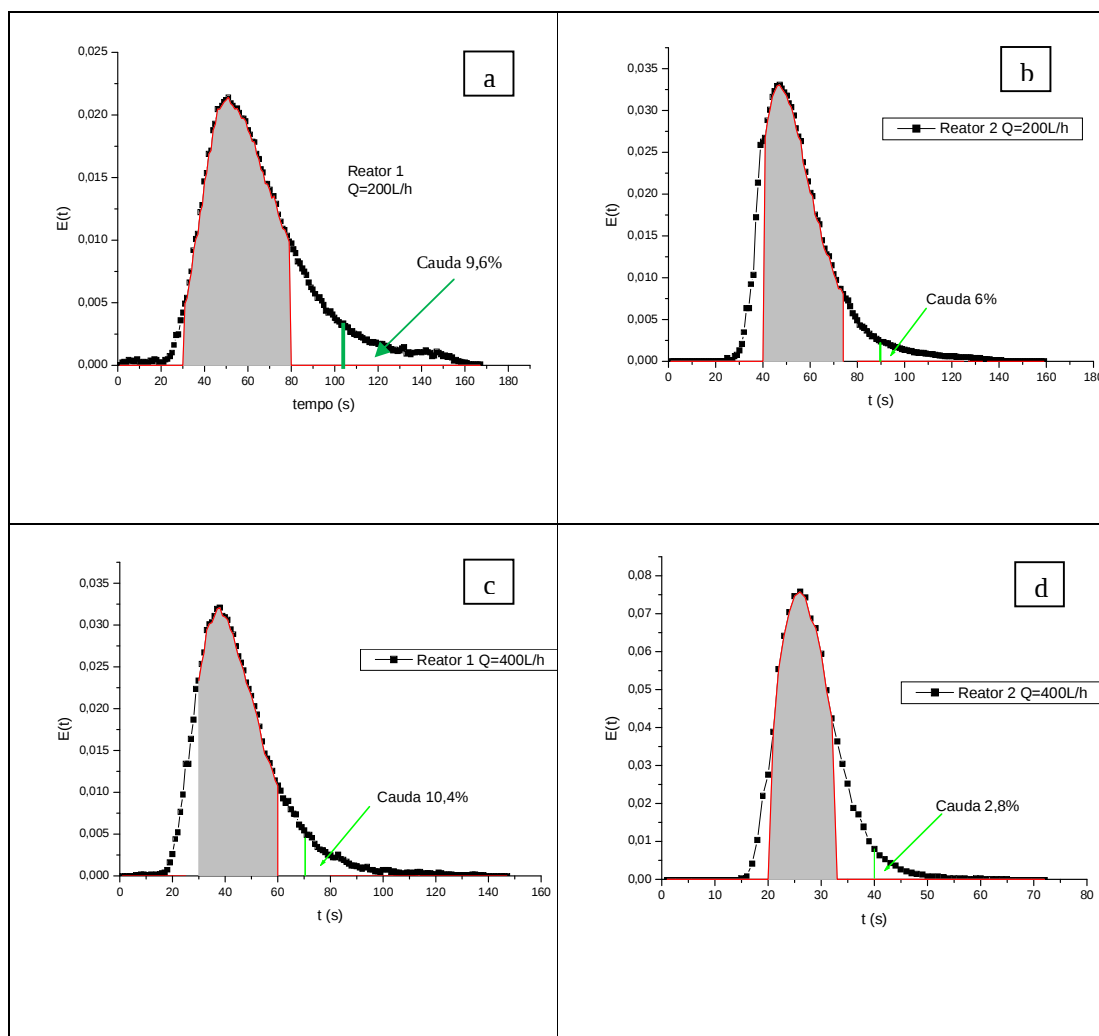


Figura 6.8 – Variação da função de distribuição de tempo de residência em função do tempo, $E(t)$, para diferentes configurações de reatores e vazão volumétrica: (a) Reator 1, $Q = 200\text{ L}^{-1}\text{h}$; (b) Reator 2, $Q = 200\text{ L}^{-1}\text{h}$; (c) Reator 1, $Q = 400\text{ L}^{-1}\text{h}$ e (d) Reator 2, $Q = 400\text{ L}^{-1}\text{h}$.

Para o reator 2, com vazão de $400\text{ L}^{-1}\text{h}$, a área marcada representa a fração de material que sai do reator, e permaneceu entre 21 e 33 s. A determinação desta área nos

informa que 75% do material que sai do reator permanecem nele no intervalo já definido. A porção de tempos longos da curva $E(t)$ é chamada de cauda que está compreendida entre 40 e 70 s, a qual representa 2,8 % do material retido no reator neste intervalo de tempo. Analisando os dados do reator 1 com a vazão de $400\text{L}^{-1}\text{h}$ observou-se que 75% do material permaneceu no reator entre o intervalo de 30 e 60 s, em quanto que a cauda reteve 10,4% do material. Ao compararmos a fração de 75% do material que saiu do reator 1 com vazão de $200\text{L}^{-1}\text{h}$ é possível notar que tal porção permaneceu de 30 a 80 s no interior do reator, assim como sua cauda mais longa reteve 9,6% do material. Já o reator 2 com vazão de $200\text{L}^{-1}\text{h}$ reteve 75% do material no intervalo de 40 a 75 s, e sua cauda reteve 6% do material.

Para fazer a caracterização de DTRs é comum utilizar 02 momentos: tempo médio de residência e a variância. Com o cálculo do tempo médio de residência, t_m , é possível ser realizada, a partir da Equação 6.12,

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t.E(t).dt}{\int_0^{\infty} E(t).dt} = \int_0^{\infty} t.E(t).dt \quad 6.12$$

A área sob a curva do gráfico de $tE(t)$ em função de t resultará em t_m . Nas Figuras 6.9.(a-d) podemos observar estas curvas para diferentes configurações.

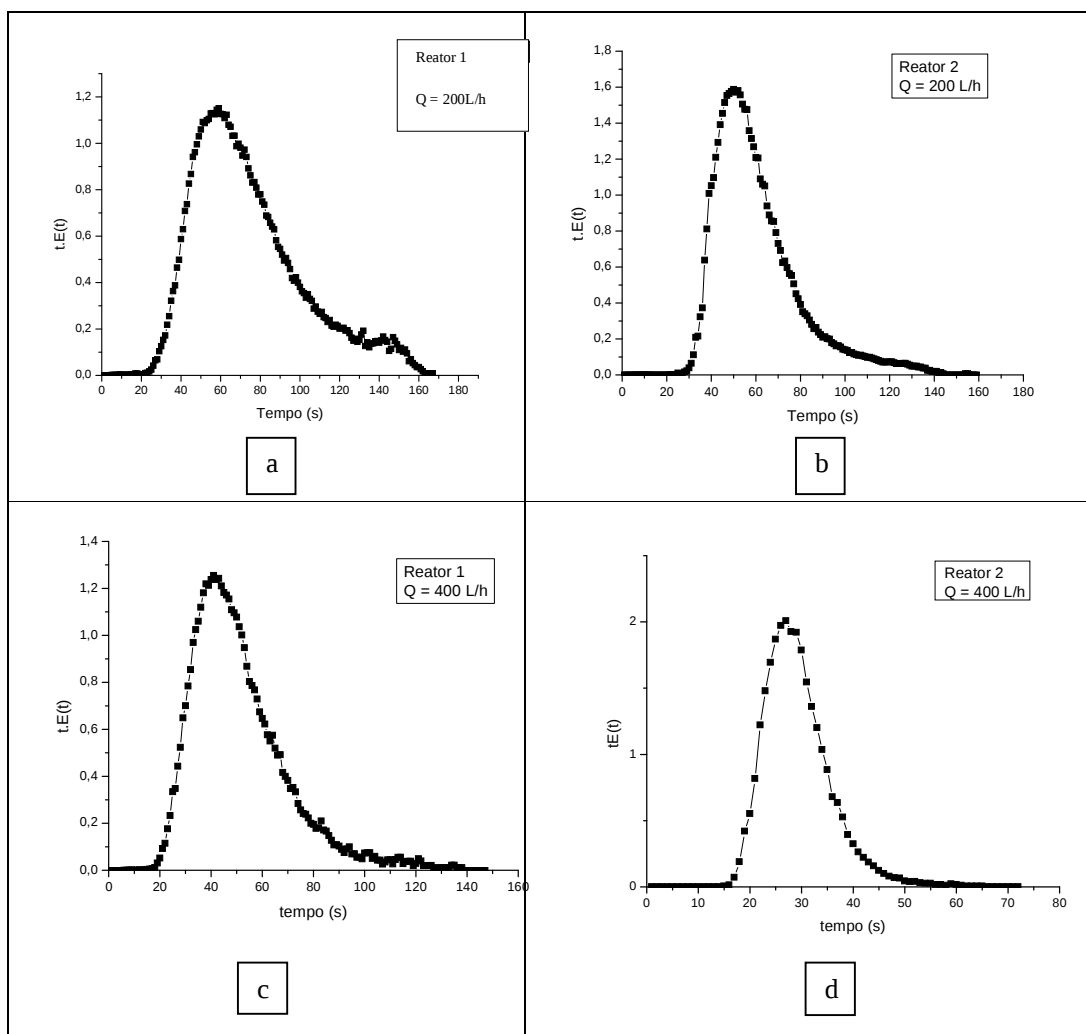


Figura 6.9 – Variação de (tempo x função de distribuição de tempo de residência), $t.E(t)$, em função do tempo, para diferentes configurações de reatores e vazão volumétrica: (a) Reator 1, $Q = 200 \text{ L}^{-1}\text{h}$; (b) Reator 2, $Q = 200 \text{ L}^{-1}\text{h}$; (c) Reator 1, $Q = 400 \text{ L}^{-1}\text{h}$ e (d) Reator 2, $Q = 400 \text{ L}^{-1}\text{h}$.

Com a determinação dos valores de t_m de cada condição, pode se determinar o volume do reator, $t_m = V_R/Q_v$, onde V é o volume do reator em m^3 e Q_v a a vazão volumétrica em $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$.

O segundo momento a ser avaliado é a variância a qual foi determinada utilizando a Equação 6.13,

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t) dt \quad 6.13$$

Onde a área total foi determinada através das curvas apresentadas nas Figuras 6.10(a-d) para cada condição. O estudo da variância determina a dispersão longitudinal da distribuição em torno da média quanto maior for o valor deste momento maior será a dispersão e consequentemente mais longe da idealidade estará o reator, FLOGER (2009).

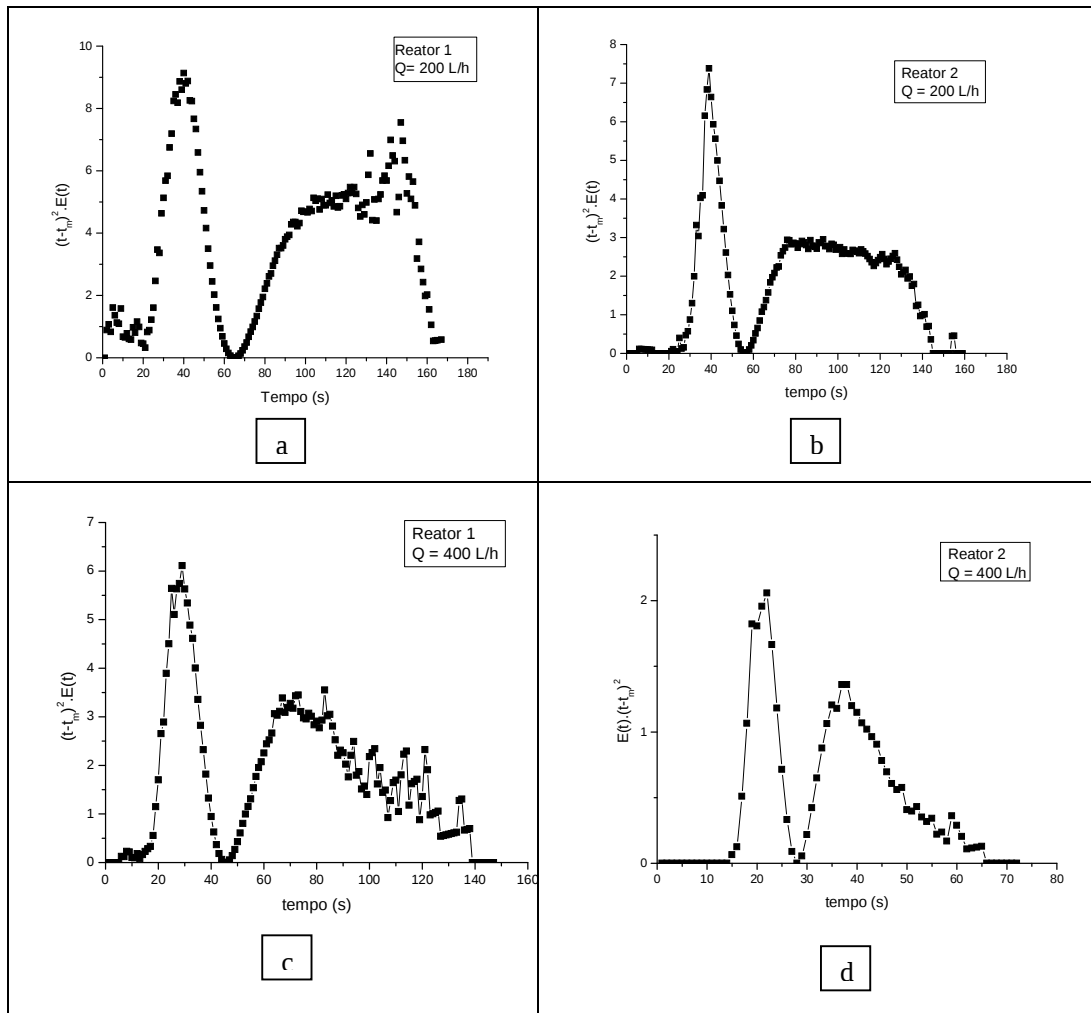


Figura 6.10 – Variação de $(\text{tempo})^2 \times$ função de distribuição de tempo de residência em função do tempo, $t^2.E(t)$, para diferentes configuração de reatores e vazão volumétrica: (a) Reator 1, $Q = 200 \text{ L}^{-1}\text{h}$; (b) Reator 2, $Q = 200 \text{ L}^{-1}\text{h}$; (c) Reator 1, $Q = 400 \text{ L}^{-1}\text{h}$ e (d) Reator 2, $Q = 400 \text{ L}^{-1}\text{h}$.

Todos os valores dos momentos: t_m e σ^2 estão resumidas na Tabela 6.5.

Tabela 6.5: Valores determinados dos momentos: t_m , t , σ^2 e σ .

		t_m (s)	t (s)	σ^2 (s ²)	σ (s)
Reator 1	Q=200L ⁻¹ h	64,94	60,66	607,85	24,65
	Q=400L ⁻¹ h	45,53	30,33	257,95	16,06
Reator 2	Q=200L ⁻¹ h	55,89	44,10	276,86	16,63
	Q=400L ⁻¹ h	28,09	22,05	35,48	5,95

A interpretação dos dados de variância (Tabela 6.5) mostra que o reator 2 possui o menor desvio da média indicando assim um menor espalhamento da concentração do traçador ao longo do tempo. Foi possível observar que a melhor condição de trabalho do reator 2 acontece com o fluxo de 400L⁻¹h. Podemos afirmar que a dispersão no reator 1, $\sigma^2 = 24,65$ é maior que no reator 2, $\sigma^2 = 5,95$, o que era de se esperar devido à geometria dos mesmos, apresentadas na Figura 5.2 (vide página 53). Já o tempo médio de residência foram muito próximo do valor real.

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

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

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{\mu L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad 6.14$$

Sendo $z = (ut + x)/L$ e $\theta = t/\tau = tu/L$

As condições de contorno utilizadas foram do escoamento pistonado, pois segundo LEVENSPIEL (2000) quando $D = 0$ significa que o espalhamento é inexistente, logo o escoamento é pistonado. Não há uma expressão analítica para a curva E nesta condição. Foi utilizadas então as curvas teóricas encontradas na literatura, LEVENSPIEL (2000). Através do software Digitize-Pro, obteve-se os valores de (x,y) da curva digitalizada em diferentes condições de escoamento para fazer uma comparação com os dados experimentais.

Inicialmente, determinou-se por métodos numéricos o valor do n° adimensional ($D/(\mu L)$) das curvas obtidas experimentalmente através da Equação 6.15, LEVENSPIEL (2000):

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{t^2} = 2 \left(\frac{D}{\mu L} \right) - 2 \left(\frac{D}{\mu L} \right)^2 \left[1 - e^{-\mu L / D} \right] \quad 6.15$$

Foram então plotadas todas as curvas e analisadas individualmente. Na Figura 6.11(a-d) estão apresentadas as funções de distribuição normalizada, em função do tempo adimensional, Θ , onde $\Theta = t/t_m$, para todas as condições de trabalho.

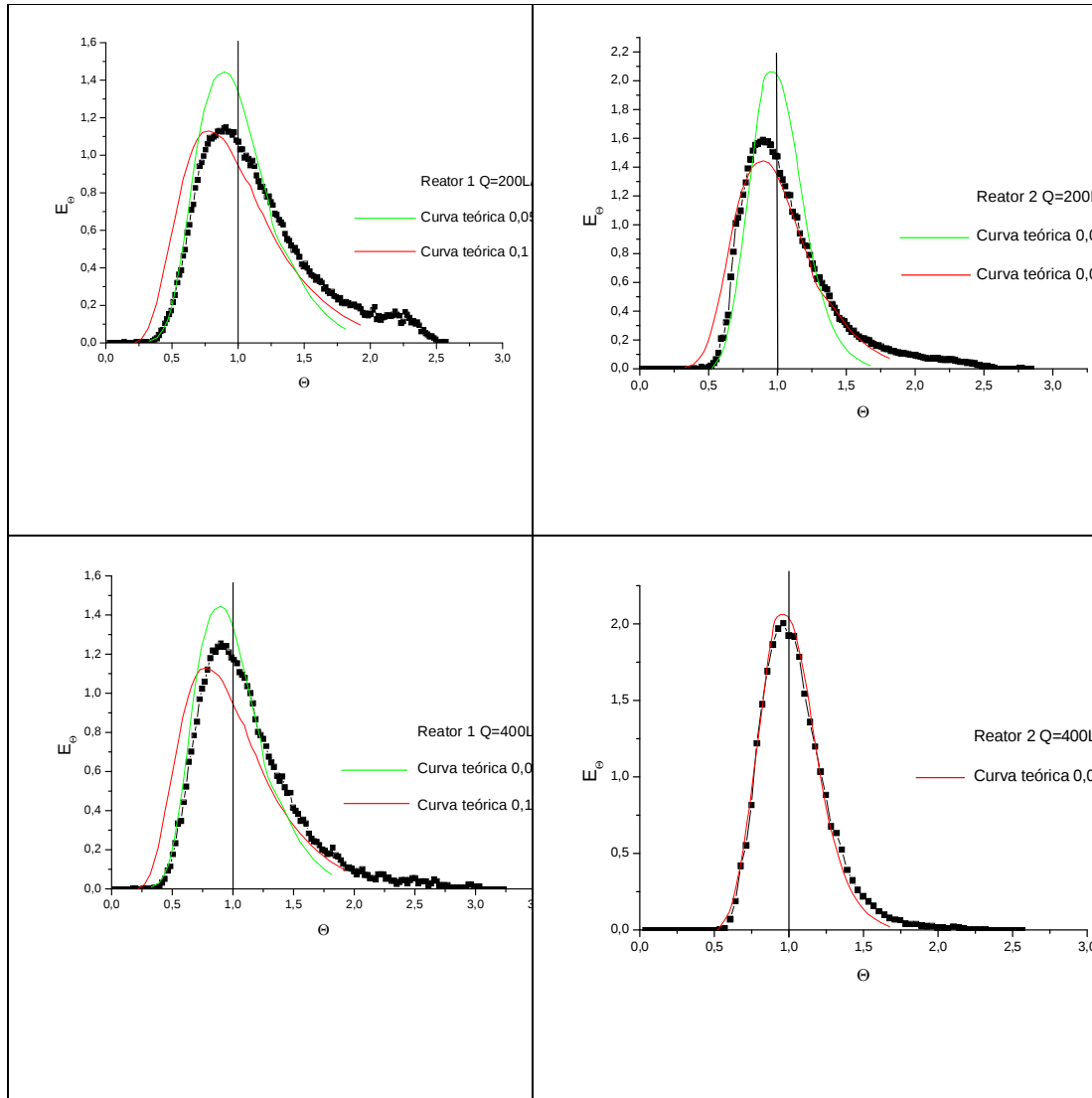


Figura 6.11 – Variação da função de distribuição normalizada em função do tempo adimensional, tendo como parâmetro o n^0 adimensional ($D/\mu L$) para diferentes configurações de reatores e vazão volumétrica: (a) Reator 1, $Q = 200 \text{ L}^{-1}\text{h}$; (b) Reator 2, $Q = 200 \text{ L}^{-1}\text{h}$; (c) Reator 1, $Q = 400 \text{ L}^{-1}\text{h}$ e (d) Reator 2, $Q = 400 \text{ L}^{-1}\text{h}$.

Tabela 6.6 – Valores determinados de: $E(\Theta)_{\text{máx}}$, Pe e $D/(\mu L)$.

		$E(\Theta)_{\text{máx}}$	Pe	$D/(\mu L)$
Reator 1	Q=200L-1h	1,144	12,79	0,078
	Q=400L-1h	1,255	15,15	0,066
Reator 2	Q=200L-1h	1,579	21,74	0,046
	Q=400L-1h	2,000	43,92	0,022

Conforme descrito na Tabela 6.6, quanto maior o valor de $D/(\mu L)$, maior será a dispersão, todas as condições estudadas estão em torno da condição de dispersão intermediária, FLOGGER (2009), apresentando uma menor dispersão entre os casos, o reator 2 com vazão volumétrica de 400 L¹h. O escoamento está entre a mistura perfeita ($D/(\mu L)=\infty$) e o pistonado ($D/(\mu L)=0$). O número adimensional de Peclet (Pe) esta diretamente relacionado com o comportamento mecânico do fluido sendo determinado por $(\mu L)/D$ podendo também ser considerado como a razão: velocidade de transporte por convecção/velocidade de transporte por difusão ou dispersão, LEVENSPIEL (2000).

Podemos concluir então que o reator 2, a uma vazão de 400 L¹h, apresentou uma dispersão com características muito próximo do que demonstrou LEVENSPIEL (2000). Isto significa que o reator obedece a suposição do modelo proposto por LEVENSPIEL (2000), apesar da resposta ao desvio ser grande $\left(\frac{D}{\mu L}\right) > 0,01$.

6.5 – Balanço de massa

Após concluída as análises do estudo da DTR e das condições cinéticas de reação, foi feito o experimento para aplicar a equação do balanço de massa no sistema contínuo de refluxo fechado. Observa-se na Figura 6.12 a variação da remoção de metanol em função do tempo no tanque de mistura, conforme Figura 5.3. , onde foi obtida uma taxa de remoção de 50,42% do metanol.

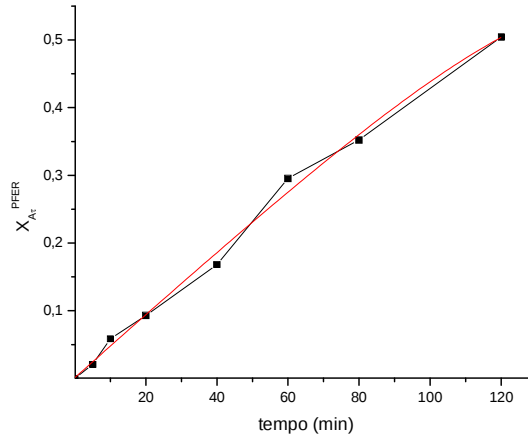


Figura 6.12 – Variação da degradação de metanol em função do tempo no sistema de fluxo contínuo e reciclo fechado, nas seguintes condições: Reator 2, $Q_v = 400 \text{ L}^{-1}\text{h}$, $[\text{Metanol}] = 0,225 \text{ mol}^{-1}\text{L}$, $\text{pH} = 6$ e densidade de corrente igual a 20 mA cm^{-2} .

Fazendo a comparação da curva obtida com os valores experimentais (pontos pretos da figura 6.12) com a Equação 6.16 , podemos observar que a curva não obedece um comportamento exponencial, tornando-se assim impossível de determinar os parâmetros da curva de transferência de massa.

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

6.16

Podemos analisar a não conformidade das curvas pelas condições assumidas no balanço de massa aplicado ao sistema tais como: o reator possui um escoamento pistonado ideal, fato este verificado que há um grande desvio da idealidade, $D/(\mu L) = 0,022 > 0,01$. Assumimos também que a temperatura foi mantida constante, onde houve uma variação da temperatura, variando assim as propriedades do fluido em função do tempo.

7 - CONCLUSÕES

=====

- ✓ Pela caracterização do efluente real, foi observado podemos analisar o alto grau de carga orgânica, mostrando a necessidade de um estudo mais aprofundado sobre a degradação destes compostos. Ao final das análises físico-químicas realizadas para caracterizar o efluente proveniente da produção de biodiesel, foi possível notar que suas características são similares às características encontradas na literatura. Sendo as divergências atribuídas às variações da matéria prima processada pelas usinas.
- ✓ Não foi possível detectar eletroquimicamente de forma isolada, o metanol e glicerol existentes num efluente sintético, pois, ambos os alcoóis possuem comportamentos eletroquímicos muito similares, quando utilizada a voltametria cíclica como método de detecção criando curvas de calibração, para comparação de resultados. Conforme ANEXO III.
- ✓ Verificou-se que a concentração do H^+ tem uma contribuição importante no processo de degradação de metanol, pois o processo de degradação aumentou quando a solução se tornou mais ácida.
- ✓ Através do estudo de distribuição d^o tempo de residência, concluiu-se que o reator 2 apresentou um escoamento com menor desvio das características de idealidade quando comparado ao reator pistonado ideal.
- ✓ Ao final deste trabalho pode-se concluir que é possível efetuar a degradação de metanol aplicando a metodologia descrita, onde foi possível remover até 50% do metanol, contido no efluente sintético testado através do processo eletroquímico no sistema de fluxo contínuo de reciclo fechado.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

=====

ALEIXO, L. M. - VOLTAMETRIA: CONCEITOS E TÉCNICAS; Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, 13084-862 Campinas, São Paulo – Brasil

ALVES, V. A.; SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; Análise por difração de raios x de filmes de óxidos cerâmicos compostos por $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$; - Química nova; pp 608 – 613 – 2000.

AMARAL, A. R.; LIMA, C. L.; AMORIM, J. S.; MOTA, S. A. P.; MACHADO, N. T.; Estudo da transesterificação do blend do óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq) com óleo residual de fritura; 4º Simpósio Nacional de Biocombustíveis; Rio de Janeiro; RJ 2011.

ANGELIS, D. F.; CORSO, C.R; BIDOIA, E.D; MORAES, P.B.; DOMINGOS, R.N.; ROCHA FILHO, R.C; Eletrolise de resíduos poluidores. I – Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. Química Nova volume 21, número 1, pp 21-24, 1998

ÁLVAREZ, J. A.; OTERO, L.; LEMA, J. M.; A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes Bioresource Technol, vol 101, pp 1153, 2010.

ANA- Agencia Nacional das Águas: <http://conjuntura.ana.gov.br/>, acesso em 26 junho 2010.

BALAGOPAL, S. H.; PENDLETON, J. K.; JOSHI, A. V.; Synthesis of biodiesel using alkali cation conductive ceramic membranes ; US pat. 46,784 2007.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2009

<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal2009.aspx>

- BARBIRATO, F., HIMMI, E.H., CONTE, T., BORIES, A., 1998. 1,3-Propanediol production by fermentation: an interesting way to valorise glycerine from the ester and ethanol industries. *Ind. Crops Prod.* 7, pp 281–289.
- BARD, A.J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications* – 2nd edition; JOHN WILEY & SONS, INC; New York, 2001.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E.; *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Editora da Unicamp, São Paulo, 1996.
- BIEBL, H., 2001. Fermentation of glycerol by *Clostridium pasteurianum* – batch and continuous culture studies. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* Vol 27, pp 18–26.
- BIODIESELBR; <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>
- BIANCHI, C.L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L. Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis Today*. vol.204, pp.102-103. 2005.
- BODÍK, I.; BLŠŤÁKOVÁ, A.; SEDLÁČEK, S.; HUTŇAN, M.; Biodiesel waste as source of organic carbon for municipal WWTP denitrification; *Bioresource Technol.* 2009, vol.100, pp 2452.
- BOX, G. E. P.; & WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. *University of Wisconsin Tec. Report.* n.9, 1993.
- BRADY, S. TAM, K.. *Zero Waste Biodiesel: Using Glycerin And Biomass To Create Renewable Energy*. U C R Undergraduate Research Journal, 2008.
- CALADO, V.M.A.; MONTGOMERY, D.C.; *Planejamento de Experimentos Usando o Statistica*. 01 ed Rio de Janeiro: e-papers, 2003 vol 01 pp 260

CARMONA, M., KHEMIS, M., LECLERC, J.-P., LAPICQUE, F., “A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique”, Chemical Engineering Science, Vol. 61, 2006.

CATALUÑA, R. ; SILVA, R. ; WAGNER, R.R. ; STOBBE, A.Q. ; LENGLER, H.;
Produção de biodiesel etílico com catálise heterogênea e análise da conversão por RMN 1H e índice de refração; 49º Congresso Brasileiro de Química; Outubro 2009.

CHAVALPARIT, O; ONGWANDEE, M.; Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. Journal of Environmental Science; vol 21, pp 1491-1496, 2009.

CHIU, C.W., DASARI, M.A., SUTTERLIN, W.R., SUPPES, G.J. Removal of residual catalyst from simulated biodiesel's crude glycerol for glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. Industrial Engineering Chemistry . Res. 45, pp 791–795, 2006.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, Biomass and Bioenergy, vol. 31, nº 8, pp. 563-568, 2007.

CORDEIRO, CS; SILVA, FC; WYPYCH F; RAMOS, PL; Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel); Química. Nova vol.34 nº3 São Paulo, 2011.

COKER, A. K & KAYODE C A; Residence Time Distributions in Flow Reactors; Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, 2001, pp 663-761.

CISCATO, C A M; Aplicações da Eletrólise – FUBEC- 1988.

- DABDOUB, J M; BRONZEL, J L ; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria; Química Nova, Vol. 32, No. 3, 776-792, 2009.
- DASARI, M.A., KIATSIMKUL, P.P., SUTTERLIN, W.R., SUPPES, G.J., 2005. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Appl. Catal. A-Gen. 281, 225– 231.
- DE BONI, L.A.B, GOLDANI, E.,MILCHAREK, C.D, SANTOS F.A.DOS; Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel; Periódico Tchê Química. Vol 4 nº 7 janeiro 2007, Porto Alegre, Brasil.
- DEGANI, A. L. G., CASS, Q. B., VIEIRA, P. C. Cromatografia um breve ensaio, Química nova na escola, cromatografia, maio 1998.
- DI SERIO, M; TESSER, R; PENGMEI, L; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. Energy & Fuels. V. 22, p. 207–217, 2008.
- DOBROTH, Z. T.; HU, S.; COATS, E. R.; MCDONALD, A. G.; Polyhydroxybutyrate Synthesis on biodiesel production waste stream using Mixed Microbial Consortia. Bioresource Technology, 2011, 102, 3352.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO A; Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia; Química Nova, Vol. 28, Nº. 1, 19-23, 2005.
- FIGUEIREDO, R. F. , FADINI, P. S. , NETO, N. L. C. A Eletrólise e o Tratamento de Esgotos. Bio, v.5, n. 4, p. 59-63, 1993.
- FOGLER, H. Scott; Elementos de Engenharia das Reações Químicas - 4ª Ed. 2009, cap 13 pp 748 a 802, Editora LTC, Rio de Janeiro.

GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v.86, n.2, pp. 1097 -1107, 2005.

GOLDANI E. BONI, L. A. B. DE, FRANKENBERG C. L. C, CANTELLI M. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel .; *Anais do II Simpósio Estadual de Agroenergia – II Reunião Técnica Anual de Agroenergia*, Porto Alegre, Brasil, 2008.

HANSEN, A.C., ZHANG, Q., LYNE, P.W.L., 2005. Ethanol-diesel fuel blends – a review. *Bioresource Technology*. Vol 96, pp 277–285.

HWAN, R. D.; JIN, E. Y.; EUN, L. Y.; Jpn. Method for treating waste water when biodiesel fuel is washed JP2008023411 (A) 2009.

ITO, T., NAKASHIMADA, Y., SENBA, K., MATSUI, T., NISHIO, N., 2005. Hydrogen and Ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. Vol 100 (3), pp 260–265.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation; *Electrochimica Acta* vol 47, pp 3663-3674, 2002

KARINEN, R.S., KRAUSE, A.O.I., 2006. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*. Vol 306, pp 128–133.

KIM, J.H.; CHOI, S.M.; NAM, S.H.; SEO, M.H.; CHOI, S.H.; KIM, W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. vol.82, pp 89-102, 2008.

KRAEMER, M. E. P. TINOCO, J. E. P. *Contabilidade e gestão ambiental*. São Paulo: Atlas, 2004.

- LI, M., PENG, S., LU, G., LI, Shuben, Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂, Higher Education Press and Springer-Verlag pp32-38, 2009.
- LÓPEZ, J. A. S., SANTOS, M. L. A. M., PÉREZ, A. F. C., MARTÍN, A. M. Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing Bioresource Technology. pp5609–5615, 2009.
- LOURENÇO, H.E.C.; LANGONE, M.A.P.; ZOTIN, F.M.Z.; PORTILHO, M.F.; MONTANI, S.M.; Produção de ésteres a partir da esterificação catalítica de rejeito industrial ácido; 48º Congresso Brasileiro de Química ; Rio de Janeiro; RJ ; 2008.
- LEVENSPIEL, OCTAVE; Engenharia das Reações Químicas 3ª Ed 2000, cap 11 pp 214 a 236. Editora Blücher , São Paulo.
- MAFFEI D F; NOGUEIRA A A R; BRONDI S H G; Determinação de resíduos de pesticidas em plasma bovino por cromatografia gasosa-espectrometria de massas; Química Nova, vol.32 nº7 São Paulo 2009
- MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F., Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol 11, pp 1300-1311, 2007.
- MARCINIUK, L.L – Catalisadores heterogeneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais – Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas; 27 fevereiro 2007.
- MBARAKA, I. K.; RADU, D. R.; LIN, V. S.-Y.; SHANKS, B.; Organosulfonic acidfunctionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid, J. Catal., 25 October 2003, Pages 329-336

MÉLO, T.J.A., CANEVAROLO JR, S V., Determinação da Distribuição de Tempos de Residência em Tempo Real no Processamento Reativo de Blendas Poliméricas. *Polímeros*, vol.12, nº4, pp.255-264, 2002.

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

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

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA - Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura Soluções Energéticas para a Amazônia – Novembro 2008.

MALISZEWSKI, T. A.; BUNNING, D. L.; SCHRECK, D. J.; KAPICAK, L. A.; BALMER, N. L.; US pat. 0126060A1 2010.

NAHUI, F. N. B.; M. R. NASCIMENTO; E. B. CAVALCANTI; E. O. VILAR; Electroflotation Of Emulsified Oil In Industrial Wastes Evaluated With a Full Factorial Design; *Brazilian Journal of Chemical Engineering*; Vol. 25, No. 03, pp. 435 - 442, July - September, 2008

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

NGO, T. A.; KIM, M-S.; SIM, S. J.; Dark fermentation of hydrogen from waste glycerol using hyperthermophilic eubacterium *Thermotoga neapolitana*; *Environmental Progress & Sustainable Energy*. Vol. 10, pp 10578

PATTARALUK, J.; SANGKORN, K.; MALI, H.; 531Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment; *Energy Conversion Management*, vol. 51, pp 531-537, 2010

PETROBRAS;[http://www.petrobras.com.br/rs2009/pt/relatorio-de-](http://www.petrobras.com.br/rs2009/pt/relatorio-de-sustentabilidade/desempenho-operacional/bicombustiveis-e-energias-renovaveis/biodiesel/default.aspx)

[sustentabilidade/desempenho-operacional/bicombustiveis-e-energias-renovaveis/biodiesel/default.aspx](http://www.petrobras.com.br/rs2009/pt/relatorio-de-sustentabilidade/desempenho-operacional/bicombustiveis-e-energias-renovaveis/biodiesel/default.aspx)

ROQUET, L.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. *Electrochimica Acta*. Vol. 39, pp 2387-2394, 1994.

SELMA, V. C.; COTRIM, L. H. B.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; ZAIAT, M.; Applied to the Treatment of Biodiesel Production Effluent: Effect of Organic Load and Fill Time on Performance and Methane Production Foresti, E.; *Biotechnology and Applied Biochemistry*, vol. 162, pp 2365, 2010.

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

SILVA, J. A. B; SANTOS, S. J; RODRIGUES, M. R. R; BRITO, P. O. Abastecimento versus desabastecimento: análise e mapeamento da distribuição de água em Aracaju; ANAIS do III Encontro de Recursos Hídricos em Sergipe (III ENREHSE); Março de 2010.

SILVA, A. S.; FAGUNDES, F. P.; COSTA M.; GARCIA B. G.; Avaliação da taxa de conversão na transesterificação do óleo de mamona em diferentes proporções álcool/óleo. 25a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ – Maio 2006.

SILVA, J. B. B.; SOUZA, I. G.; GERVASIO, A. P. G.; Eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo: uma alternativa rápida e eficiente para dissolução de ligas metálicas; *Química Nova*, pp 244-250 , 2000.

SRIRANGSAN, A.; ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O.; Treatment of Biodiesel Wastewater by Electrocoagulation Process, Environment Asia, Vol. 2, pp 15-19, 2009

SCIALDONE O., GALIA A., FILARDO G., Electrochemical incineration of 1,2-dichloroethane: Effect of the electrode material, Electrochimica Acta 53, 2008.

SUEHARA, K.; KAWAMOTO Y.; FUJII, E.; KOHDA, J.; NAKANO Y.; YANO T.; Biological Treatment of Wastewater Discharged from Biodiesel Fuel Production Plant with Alkali-Catalyzed Transesterification. JOURNAL OF BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING Vol. 100, N°. 4, pp 437–442, 2005.

SCHUCHARDT, A, GARCIA, CAMILA M.A, TEIXEIRA, SERGIO A, MARCINIUK, LETÍCIA L.A.; Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida; Congresso Produção de Biodiesel ; 2006

SUKKASEM C., LAEHLAH S., HNIMAN, A., O'THONG S., BOONSAWANG P.,
RARNGNARONG A, NISOA M., KIRDTONGMEE, P., Upflow bio-filter
circuit (UBFC): Biocatalyst microbial fuel cell (MFC) configuration and
application to biodiesel wastewater treatment, [Bioresource Technology](#) 102
(2011) 10363–10370.

TRASATTI, SERGIO ; Electrodes of conductive metallic oxides; Elsevier Scientific
Pub. Co., 1981

VARGAS, R. M; SERCHELI, R; U.SCHUCHARDT; Transesterification of Vegetable
Oils: a Review Journal of Brazilian Chemical Society. Vol. 9, pp 199–206,
1998.

VALE - COMPANHIA VALE DO RIO DOCE; www.vale.com,

VICENTE, G., MARTINEZ, M., ARACIL, J., 2004. Integrated biodiesel production: a
comparison of different homogeneous catalyst systems. *Bioresource Technology*.
Vol.92, pp 297–305.

WALSH, F. C., A First Course in Electrochemical Engineering. The Electrochemical
Consultancy, Chicago, 1993

ZHENG, Y ; CHEN; X; SHEN Y; Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an
Important Biorefinery Feedstock; *Chemistry Reviews*, vol. 108, pp 5253–5277,
2008.

ANEXOS

=====

ANEXO I

Tabela A1: Métodos para caracterização do efluente real obtidas experimentalmente, advindo da estação Candeias-BA

Parâmetro	Métodos
pH	Condutivímetro Hanna - HI 2300
Turbidez (NTU)	Turbidímetro MS Tecnozon - TB100P
Condutividade (mS cm ⁻¹)	Condutivímetro Hanna - HI 2300
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	Condutivímetro Hanna - HI 2300
Cor verdadeira (PtCo)	Espectrofotômetro HACH UV DR2500
TOG (mg L ⁻¹)	Analisador de TOG Infracal
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	US EPA Method 410.4
Salinidade (mg L ⁻¹)	Condutivímetro Hanna HI 2300
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	Medidor de Oxigênio dissolvido Hanna - HI 9146

ANEXO II

DETERMINAÇÃO DA ÁREA EFETIVA DO ÂNODO DE DSA[®] E DO CÁTODO DE AÇO INOX 316.

A.1- Cálculo da área efetiva do ânodo (DSA[®])

Para o cálculo da área do eletrodo de DSA[®] foi utilizado um programa chamado Image Tool versão 3.00. Primeiramente o eletrodo foi digitalizado, onde cada mm deste equivale a 7,976424 pxls e cada mm² equivale a 63,6233 pxls². Com isso, a área de cada orifício do eletrodo (A_0) é igual 507 pxls² que corresponde a 7,968 mm².

Tomando-se uma área de referência do eletrodo DSA[®], com mostra a Figura A.1:

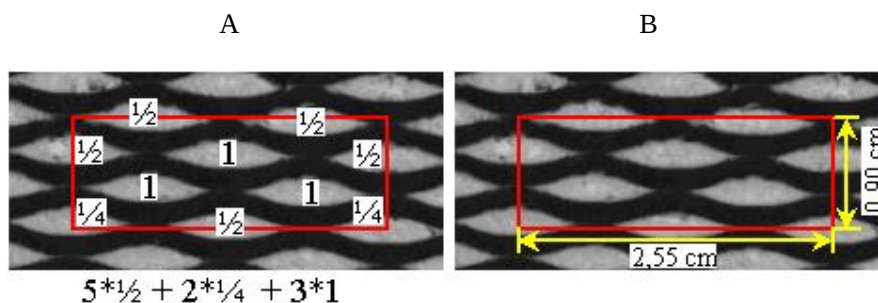


Figura A. 1 - Área de referência do eletrodo de DSA[®].

Foram contabilizadas as quantidades de orifícios existentes nesta área de referência, mostrada na Fig. A.1. Com isso, foi obtida uma densidade de orifício por área (G) igual a $(6 \text{ orifícios}) / (2,295 \text{ cm}^2) = (2,614 \text{ orifícios/cm}^2)$. Considerando a área total superficial do anodo (A_g) como sendo $A_g = 100 \text{ cm}^2$, temos então 261,4 orifícios. Como cada orifício tem 0,07968 cm², a área dos orifícios em uma placa de 100 cm² será igual a 20,83 cm².

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

A área interna (A_i) de um orifício é dada por:

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

A área total interna (A_{it}) dos orifícios é dada por:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Para 100 cm^2 da placa, temos uma área ativa total dada por:

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

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

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

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

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

ANEXO III

1--Método eletroquímico de detecção de metanol e glicerol utilizando voltametria cíclica

1.1 - Materiais:

Para a realização deste experimento foram utilizados:

Uma célula eletroquímica (Figura A1) com volume de 40 mL, um eletrodo de trabalho o de disco de platina com área de $19,63\text{mm}^2$, um eletrodo auxiliar de placa de platina com área de 200 mm^2 , eletrodo de referência do tipo calomelano saturado, conforme detalhes da Figura A1.

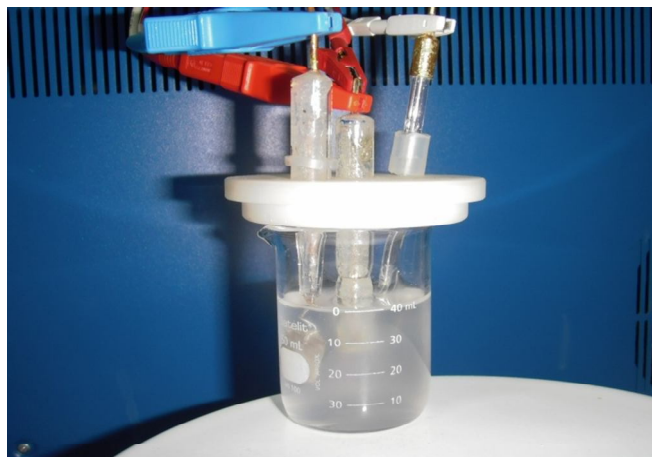


Figura A1 – Fotografia mostrando a célula eletroquímica utilizada

Figura A2 mostra a configuração ou o detalhe dos eletrodos utilizados para a detecção eletroquímica onde é possível notar que os mesmos estavam fixados em uma tampa confeccionada em Teflon[®].

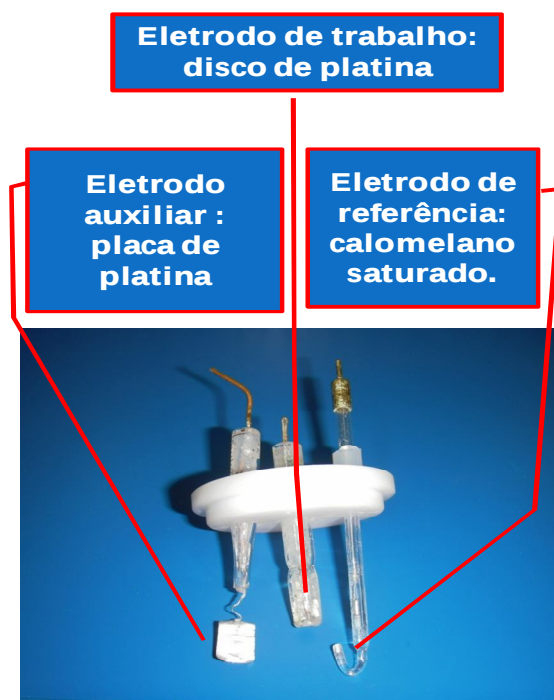


Figura A2 – Detalhes dos eletrodos utilizados nos experimentos

O arranjo em bloco da célula eletroquímica e potenciostato esta descrito na Figura A3

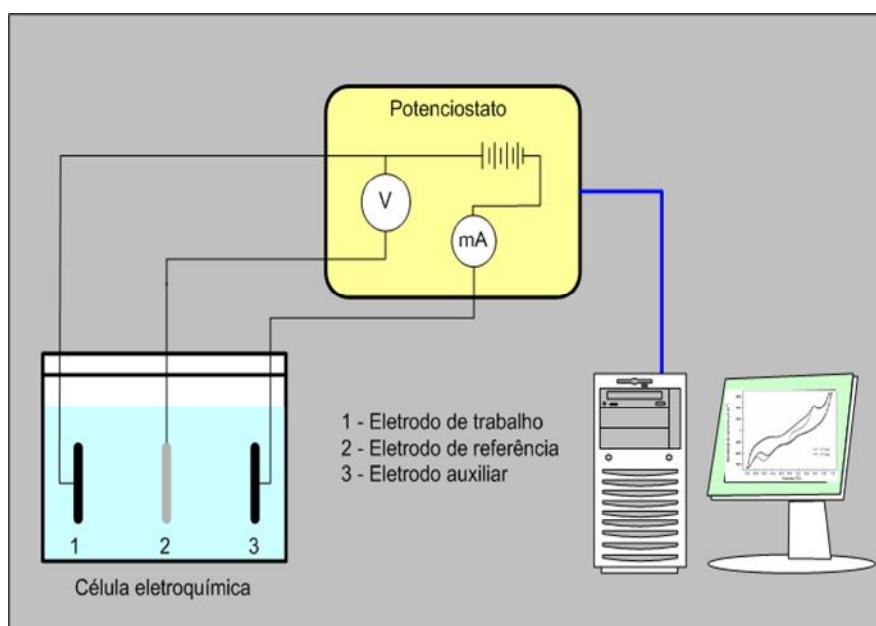


Figura A3 – Diagrama em bloco da célula eletroquímica e do potenciostato.

Solução eletrolítica para limpeza e ativação do eletrodo de trabalho:

Foram preparados 1000 mL de uma solução eletrolítica de ácido sulfúrico) 0,5 mol L⁻¹, para executar a limpeza e ativação dos sítios ativos, do eletrodo de disco de platina.

Para a ativação do eletrodo de disco de platina foi realizada uma seqüência de voltametrias cíclicas com diferentes velocidades de varredura, conforme observado no fluxograma da Figura A4.

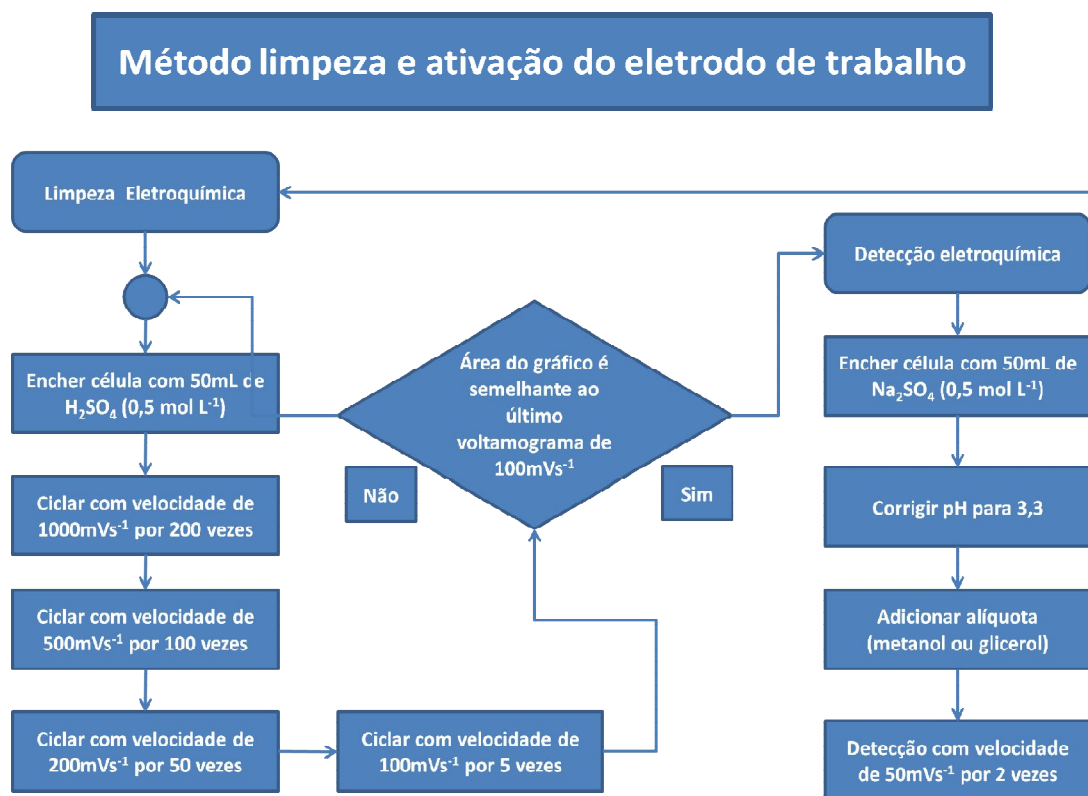


Figura A4 – Fluxograma para ativação do eletrodo de trabalho

Solução eletrolítica para detecção eletroquímica de alcoóis:

Para a detecção dos alcoóis foi utilizada uma solução de Na_2SO_4 (Sigma-Aldrich, 98%) (sulfato de sódio) com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl (Synth, 99%).

Solução eletrolítica para a curva de calibração:

Para a detecção foi utilizada uma solução de Na_2SO_4 com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl (Synth, 99%) (cloreto de sódio) com concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, o NaCl foi adicionado devido sua existência no efluente real assim como no efluente sintético.

Solução eletrolítica para a degradação dos alcoóis no reator em batelada de 500 mL:

Foram preparados 500 mL de uma solução eletrolítica contendo metanol (Nuclear, 99%) com concentração inicial de $0,225 \text{ mol L}^{-1}$ e glicerol (Synth, 98%) com concentração de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e adicionado também ao eletrólito suporte (NaCl). A concentração de glicerol foi mantida constante devido à dificuldade de separa nos voltamogramas os picos do metano e do glicerol conforme descrito nos próximos parágrafos.

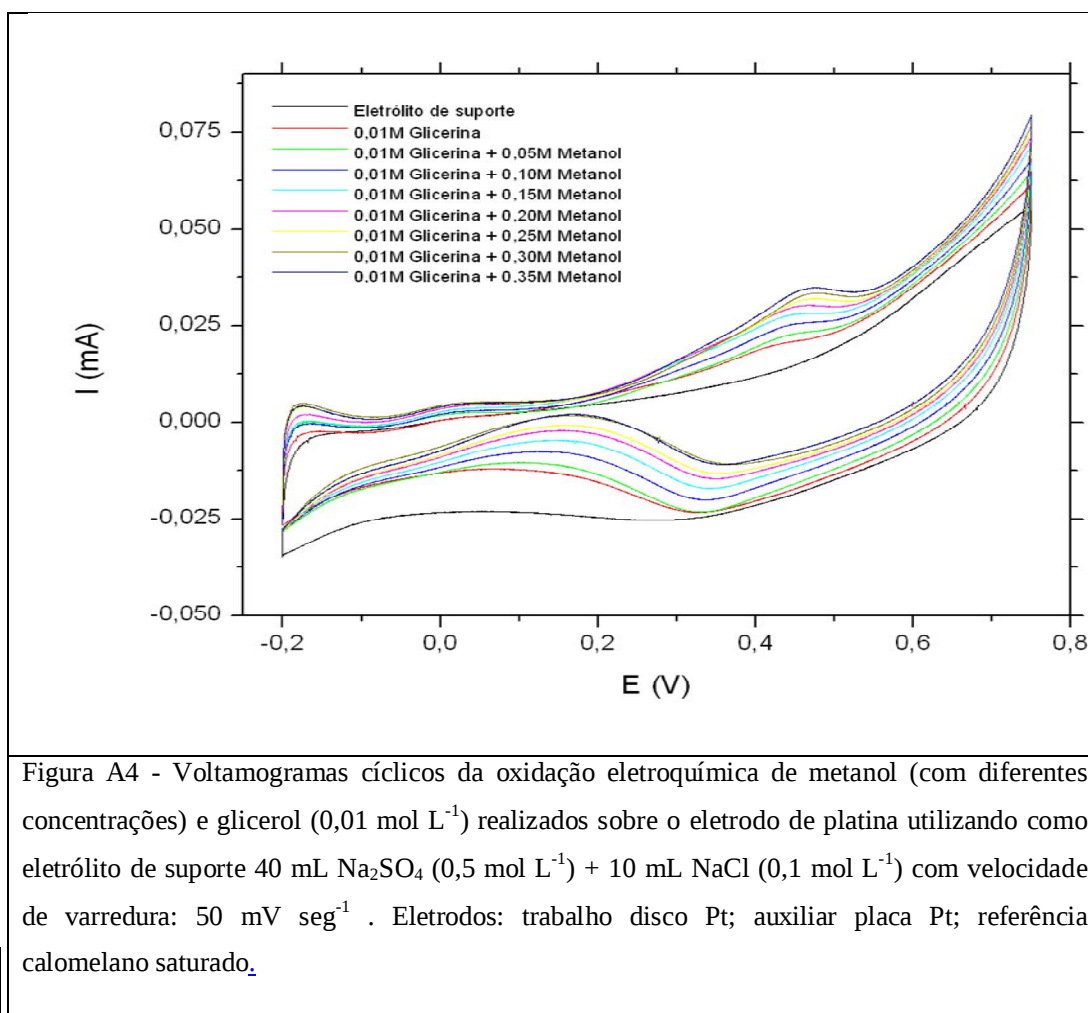
Para a detecção eletroquímica foi utilizado o potenciostato galvanostato do fabricante BIOLOGIC modelo VMP3.

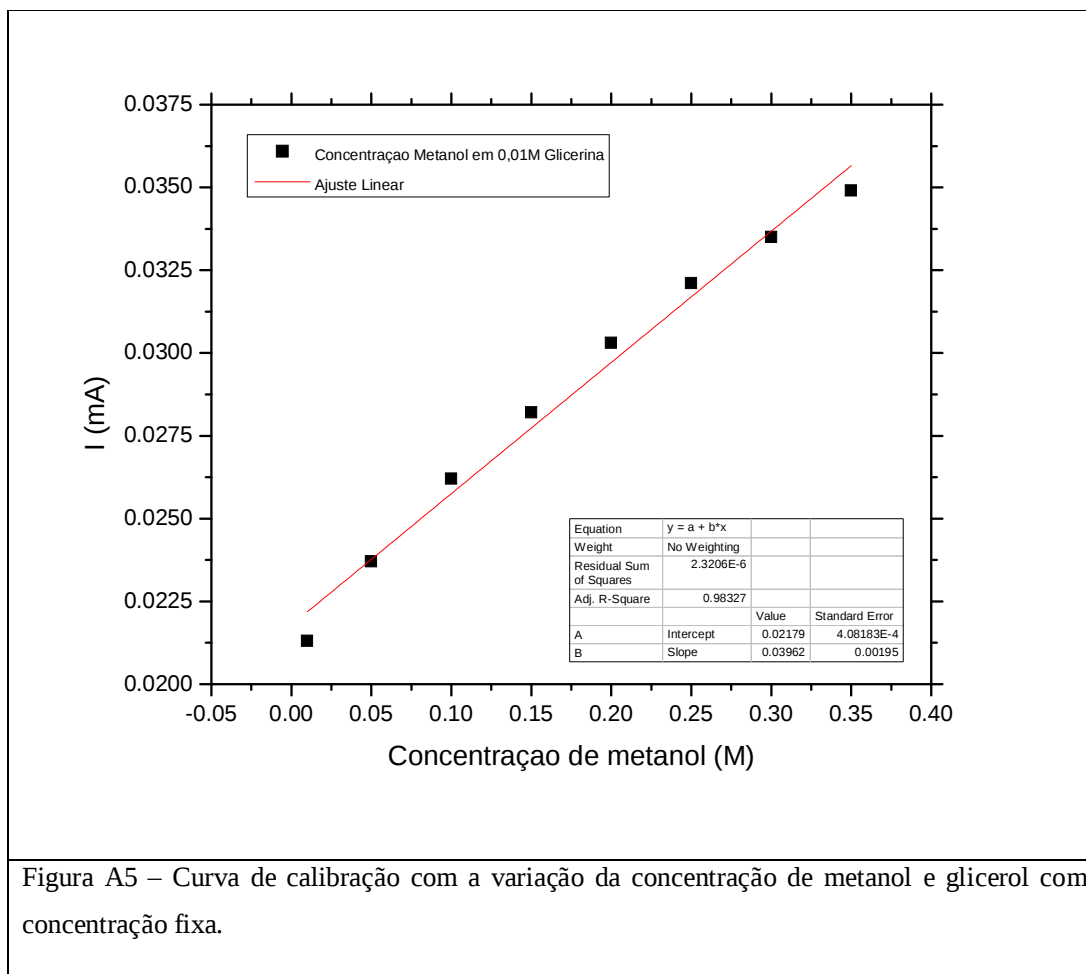
Para detecção durante os experimentos de degradação no reator batelada de 500 mL foram retiradas alíquotas de 10,0 mL que foram diluídas em 40 mL da solução eletrolítica para detecção.

Foi possível construir diversas voltametrias cíclicas (Figura A4) visando compreender as interações entre o metanol o e glicerol com concentrações diferentes. Nos voltamogramas da Figura A4 podemos observar a presença de um pico em aproximadamente 450 mV, correspondente a oxidação do metanol e do glicerol, por

outro lado há um aumento da corrente de pico quando a concentração de metanol é incrementada.

Foi observado que não é possível separar os picos de metanol e de glicerol quando ambos estão presentes no mesmo eletrólito. Pode-se assumir baseado no comportamento eletroquímico observado nos voltamogramas da Figura A4 que há geração de produtos intermediários durante os experimentos de degradação, os quais possuem comportamento eletroquímico similar ao metanol e ao glicerol, na Figura A4 estão mostrados os voltamogramas que deram origem a curva de calibração da Figura A5.





Conforme a Figura A5 é possível observar a linearidade do método de voltametria cíclica para a detecção, apesar de apresentar um coeficiente de linearidade de $R^2 = 0,98$ este método não foi utilizado na dissertação como opção para determinar as concentrações dos experimentos devido à incerteza dos intermediários gerados durante a degradação do efluente sintético.

ANEXO IV

CARTA DE ACEITAÇÃO DO ARTIGO

----- Forwarded message -----

From: <sbqedit@iq.usp.br>

Date: 2011/9/1

Subject: [QN] - 329/11V2

To: gianrsb@gmail.com

REF.: 329/11V2

Ilmo(a).Sr(a).

Prof(a). Salazar-Banda, Giancarlo

Instituto de Química de São Carlos

São Carlos, SP

Prezado(a) Prof(a). Salazar-Banda, Giancarlo,

Comunicamos a V.Sa. que seu manuscrito "TRATAMENTOS DOS EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL" [REF.: 329/11V2] foi aceito para publicação em Química Nova, com as correções indicadas pela editoria:

[] Corrigir as referências seguindo as normas da revista, verificando também as abreviações dos periódicos (vide home page da SBQ: <http://quimicanova.sbq.org.br>). Atenção especial a negritos e itálicos.

[X] Enviar arquivos SEPARADOS de texto, Figuras, gráficos, tabelas, material suplementar etc. As Figuras devem ser enviadas, preferencialmente, em origin, chemdraw ou corel. Os arquivos NÃO PODEM TER QUAISQUER marcas de correção.

[X] Reduzir/redesenhar as Figuras para 8,5 cm de largura total (equivalente a uma coluna da revista).

[] Se Figuras e Tabelas foram copiadas da literatura é necessário permissão de publicação emitida pela editora da revista ou livro.

[X] PARA PODER PUBLICAR O MANUSCRITO, a editoria solicita o envio de declaração assinada por todos os autores, concordando com a submissão do trabalho "TRATAMENTOS DOS EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL" 329/11V2 e com a publicação futura, caso seja aceito.

O envio deverá ser feito através do sistema, junto com os demais arquivos.

Comentários do Editor Associado Prof. Rochel Lago:

Os autores consideraram de forma satisfatória todas as observações e correções feitas pelos assessores.

=====