



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Inês Patrícia Diegas Borges

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
BIODIESEL ATRAVÉS DE PROCESSOS BASEADOS EM
OZONO**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química no ramo de Biosistemas orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João Quina e pelo Engenheiro José António dos Santos Rodrigues, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2021

Inês Patrícia Diegas Borges

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE
BIODIESEL ATRAVÉS DE PROCESSOS BASEADOS EM
OZONO**

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, submetida
ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e
Tecnologias da Universidade de Coimbra

Orientadores:
Margarida Maria João Quina
António José dos Santos Rodrigues

Coimbra,
setembro de 2021

1 2  9 0

UNIVERSIDADE D
COIMBRA



Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito de um estágio curricular realizado na
VentilAQUA S.A.

“I truly believe that everything that we do and everyone that we meet is put in our path for a purpose. There are no accidents; we’re all teachers—if we’re willing to pay attention to the lessons we learn, trust our positive instincts and not be afraid to take risks or wait for some miracle to come knocking at our door.”

Marla Gibbs

Agradecimentos

A dissertação encerra um capítulo importante para mim e do qual fizeram parte inúmeras pessoas, por isso, gostaria de lhes prestar o meu sincero reconhecimento.

Em primeiro gostaria de agradecer à VentilAQUA S.A a oportunidade de realizar a minha dissertação em ambiente industrial e a todos os colaboradores que me acolheram e mostraram disponibilidade total. Em particular ao Amir, pela constante preocupação e ajuda, principalmente na fase inicial de montagem da unidade laboratorial.

À Professora Margarida e ao Engenheiro António, meus orientadores neste estágio, pela disponibilidade, pelos esclarecimentos de dúvidas e por todo o conhecimento que me transmitiram. Foi um gosto trabalhar com ambos, sem dúvida que evolui imenso com os dois.

À minha família, mãe, pai e Tiago, um obrigado por todo o apoio e amor. São o meu alento, o meu maior exemplo e inspiram-me a ser melhor todos os dias. Sem vocês a conclusão desta etapa não teria sido possível.

A todos os meus amigos, aos de longa data e aos que Coimbra me deu, foram parte integrante do meu sucesso e, como tal, agradeço todo o apoio e companheirismo.

Ao João, pela paciência e compreensão, por ser um pilar e me incentivar sempre a aceitar novos desafios.

Estendo o meu agradecimento a todos aqueles que se cruzaram no meu caminho durante estes anos no DEQ, permitiram-me adquirir muitas valências técnicas e evoluir enquanto ser humano. Espero que este trabalho não seja apenas um fim, mas também um princípio.

Obrigada...

RESUMO

A preservação da qualidade da água é cada vez mais uma preocupação na sociedade atual, existindo também um esforço da indústria para evitar a emissão de poluição para o meio ambiente. Nesse sentido, têm-se desenvolvido métodos de tratamento de efluentes que visam minimizar o seu impacto negativo nos ecossistemas naturais.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de um tratamento com ozono para depurar um efluente proveniente da indústria de produção de biodiesel, a partir de óleos alimentares usados. Este tipo de efluentes são de matriz aquosa, mas caracterizam-se pela elevada carga orgânica e pela baixa biodegradabilidade. Estas características dificultam a aplicabilidade dos tratamentos biológicos e podem tornar os processos químicos mais competitivos. O trabalho foi realizado nos laboratórios da empresa VentilaQUA e usaram-se efluentes industriais reais.

O estudo iniciou-se pela construção de uma instalação laboratorial, com o intuito de avaliar as variáveis mais relevantes no processo. Nesse âmbito, foi dado particular destaque à influência de alguns parâmetros no processo, tais como pH, tempo de ozonólise e o caudal e concentração de ozono. O processo é favorecido em pH muito alcalinos, obtendo-se uma remoção máxima, após 120 min, de 64% de CQO e um aumento da biodegradabilidade (medida pela razão CBO_5/CQO) de 0,05 para 0,19, com um pH inicial de 12,3 e um caudal de ozono de 6,83 g/h.

Investigou-se também a ozonólise catalítica, homogênea com a adição de $FeCl_3$ e heterogênea com a adição de um catalisador sólido à base de sílica e ferro, tendo-se usado um pH ácido e neutro, respetivamente. No primeiro caso, a redução de CQO máxima foi de 45%, para uma concentração de Fe de 50 ppm, e atingiu-se o melhor resultado no que respeita à biodegradabilidade, sendo 19 vezes superior quando comparada à do efluente bruto. Já com o catalisador sólido conseguiu-se reduzir a CQO em 40% e o rácio CQO/CBO_5 aumentou 0,05 para 0,37. Analisou-se ainda o custo de tratamento, considerando apenas o custo energético, para a instalação de ozonólise, obtendo-se um valor 229,5 kW/m³.

Globalmente, concluiu-se que a ozonólise tem potencial para reduzir a carga orgânica e aumentar a biodegradabilidade de efluentes da indústria do biodiesel, sendo ainda necessário uma otimização adicional ao processo antes da sua implementação à escala industrial.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, Biodiesel, Ozonólise Catalítica, Remoção de carga orgânica, Biodegradabilidade

ABSTRACT

The preservation of water quality is an increasing concern in society, and there is an industry effort to prevent pollution emissions to the environment. Thus, wastewater treatment methods have been developed to minimize the negative impact of pollutants on natural ecosystems.

The objective of this study is to evaluate the efficiency of ozonation to treat wastewater from biodiesel industry, which use as feedstock waste cooking oils.

Even though this type of effluent has an aqueous matrix, it is characterized by high organic load (chemical oxygen demand – COD) and low biodegradability, making it difficult to apply biological treatments and causing chemical processes to be more competitive. The present work was carried out in the laboratories of the company VentilaQUA, and real industrial effluents were used in the experimental tests.

This study started with the construction of a pilot installation that enabled investigation of the most relevant variables in the process. In this context, particular emphasis was given to the influence of some parameters on the process, such as pH, reaction time, ozone dosage (flow rate and concentration). The process is favored in very alkaline media, obtaining a maximum removal of 64% of COD after 120 min and an increase in biodegradability (measured by the ratio BOD_5/COD - biochemical oxygen demand/chemical oxygen demand) from 0.05 to 0.19, with an initial pH of 12.3 and an ozone flow rate of 6.83 g/h. Catalytic ozonation was also investigated, not only using homogeneous conditions with the addition of $FeCl_3$, but also testing heterogeneous conditions with a solid catalyst based on silica and iron, using an acidic and neutral pH, respectively. In the first case, the maximum COD reduction was 45%, with a concentration of 50 ppm of Fe. The best result in terms of biodegradability led to an improvement of 19 times higher when compared to the raw effluent. With the solid catalyst, it was possible to reduce the COD by 40% and increase the ratio COD/BOD_5 from 0.05 to 0.37. The treatment cost was also analyzed, considering the energy cost alone, for the installed ozonation pilot, obtaining a value of 229.5 kW/m³.

Overall, it is concluded that ozone-based processes have the potential to reduce organic load and improve the biodegradability of biodiesel industry effluents. Nonetheless, before the implementation on an industrial scale further optimization studies will be required.

Keywords: Wastewater treatment, Biodiesel, Catalytic Ozonation, Organic load removal, Biodegradability

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract.....	iii
Índice	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
Acrónimos	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação e âmbito	1
1.2. Objetivos do trabalho.....	2
1.3. Estrutura da dissertação	3
2. ENQUADRAMENTO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1. A empresa VentilaQUA S.A	5
2.2. Processo de produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados	6
2.3. Caracterização geral do efluente.....	7
2.4. Legislação aplicável	8
2.5. Processos de oxidação avançados.....	9
2.5.1. Eletrocoagulação	10
2.5.2. Ozonólise	17
3. ESTADO DA ARTE	23
3.1. Eletrocoagulação	23
3.2. Ozonólise	25
3.2.1. Ozonólise catalítica.....	27
3.2.2. Configurações dos reatores de ozonólise.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Materiais e reagentes utilizados.....	33
4.2. Técnicas analíticas	34
4.3. Tratamentos estatístico dos dados	37
4.4. Procedimento experimental dos ensaios de ozonólise.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1. Caracterização do efluente industrial	43
5.1.1. Análise da variabilidade temporal	43
5.1.2. Caracterização dos efluentes estudados.....	47
5.2. Tratamento do efluente por ozonólise	49
5.2.1. Efeito do caudal e concentração de ozono.....	49
5.2.2. Efeito do pH inicial.....	51

5.2.3.	Efeito do controlo do pH.....	56
5.3.	Tratamento do efluente por ozonólise catalítica	58
5.3.1.	Catálise homogénea com FeCl ₃	58
5.3.2.	Catálise heterogénea.....	61
5.4.	Ensaio de biodegradabilidade	63
5.5.	Análise preliminar dos custos de tratamento.....	64
6.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	67
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	ANEXO A- Curva de calibração do azul de metileno	76
	ANEXO B- Dados relativos ao gerador de ozono	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Mecanismo geral da reação de esterificação, onde os grupos R, R1, R2 e R3 são grupos alquílios ou ácidos gordos (Belkhanchi <i>et al.</i> , 2021).	6
Figura 2.2. Esquema simplificado do processo de obtenção de biodiesel a partir de OAU (Adaptado de Daud <i>et al.</i> , 2015).	7
Figura 2.3. Quadro legislativo aplicado, para o caso do efluente em estudo.	9
Figura 2.4. Esquema de uma célula de eletrocoagulação e dos principais mecanismos que ocorrem durante este processo (Adaptado de An <i>et al.</i> , 2016).....	12
Figura 2.5. Esquema de uma célula de eletrocoagulação com um arranjo de elétrodos a) monopolar em série b) monopolar em paralelo c) bipolar em paralelo. (Adaptado de Naje <i>et al.</i> , 2017)	14
Figura 4.1. Imagem de (a) kit CQO (b) termo-reator (c) espectrofotómetro UV-visível. ...	35
Figura 4.2. Fotómetro e reagente necessários para a determinação da concentração de ferro total nas amostras de efluente.	36
Figura 4.3. Equipamento utilizado para a pesagem e secagem dos filtros necessários à medição dos SST.	37
Figura 4.4. Descrição da informação contida numa representação gráfica do tipo caixa de extremos e quartis.	38
Figura 4.5. Esquema representativo do aparato experimental usado nos ensaios de ozonólise. 1) concentrador de oxigénio 2) gerador de ozono 3) injetor do tipo Venturi 4) reator 5) caudalímetro 6) bombas de recirculação 7) vaso de expansão 8) destruidor catalítico 9) válvula.	39
Figura 4.6. Instalação real da ozonólise. 1) concentrador de oxigénio 2) gerador de ozono 3) injetor do tipo Venturi 4) reator 5) caudalímetro 6) bomba de recirculação 7) vaso de expansão 8) destruidor catalítico.	40
Figura 4.7. Evolução temporal da concentração da solução de azul de metileno submetida ao processo de ozonólise.	41
Figura 5.1. Esquema representativo do sistema de tratamento que se pretende implementar na indústria em estudo.	43
Figura 5.2. Caracterização do efluente de biodiesel com base na avaliação da evolução (a) do pH (b) a condutividade (c) da CQO (d) ORP (e) azoto total (f) NH ₄ (g) temperatura e (h) fósforo total.	44
Figura 5.3. Diagrama de caixa e bigodes da variável (a) pH (n= 21) (b) condutividade (n=21) (c) CQO (n=21) (d) ORP (n=10) (e) azoto total (n=10) (f) NH ₄ (n=13) (g) temperatura(n=11) h) fósforo total (n=14).	46
Figura 5.4. Amostra do efluente TH1 (à esquerda) e TH2 (à direita).	48
Figura 5.5. Efluente a) TH1 bruto (esquerda) e após filtração (direita) b) TH2 bruto (esquerda) e após filtração (direita).	48

Figura 5.6. Evolução temporal da CQO/CQO _{inicial} do efluente TH2f em função do caudal de alimentação de ozono ao reator.	50
Figura 5.7. (a) Evolução temporal da CQO/CQO inicial do efluente TH2f para diferentes valores de pH inicial (b) Evolução do pH do efluente TH2f durante os ensaios de ozonólise.	52
Figura 5.8. Rede reacional de oxidação do glicerol. (Adaptado de Zheng <i>et al.</i> , (2010)). ...	54
Figura 5.9. (a) Evolução temporal da CQO/CQO inicial do efluente TH1f para diferentes valores de pH inicial (b) Evolução do pH do efluente TH1f durante os ensaios de ozonólise.	55
Figura 5.10. a) Influência do controlo de pH na remoção da CQO do efluente em estudo para um pH inicial de 9,15; b) evolução do pH em função do tempo.	56
Figura 5.11. a) Influência do controlo de pH na remoção da CQO do efluente em estudo para um pH inicial de 10,8; b) evolução do pH em função do tempo.	57
Figura 5.12. Remoção da CQO do efluente em estudo para diferentes concentrações de FeCl ₃ b) Evolução do pH ao longo do tempo de ozonólise para concentrações distintas de Fe.	59
Figura 5.13. Diferentes estágios do efluente TH2: bruto, após filtração, diluído, após tratamento de ozonólise com FeCl ₃ - ensaio E17 (da esquerda para a direita).	59
Figura 5.14. Diagrama de <i>Pourbaix</i> do elemento Fe (Adaptado de Gallina <i>et al.</i> , 2016)...	60
Figura 5.15. Catalisador <i>polyfenton</i> utilizado nos ensaios de ozonólise catalítica heterogénea.	61
Figura 5.16. a) Influência do catalisador <i>polyfenton</i> na eficiência de remoção da CQO no efluente TH2f b) Evolução do pH do efluente TH2f no decorrer da ozonólise catalítica heterogénea.	62
Figura 5.17. Comparação da biodegradabilidade do efluente TH2f bruto e após ozonólise para 3 condições operatórias distintas.	64
Figura 5.18. Consumo energético em kg de CQO removida por kWh gasto no decorrer do tempo de ozonólise para ensaios distintos (E6, E7, E17, E20).	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Valores típicos para os parâmetros de caracterização do efluente líquido da indústria de produção de biodiesel (Pinar Tanatti <i>et al.</i> , 2019; Daud <i>et al.</i> , 2015).	8
Tabela 2.2. Valores limites de descarga e de emissão para águas residuais industriais.	9
Tabela 3.1. Resultados da literatura relativos à aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes gerados na produção de biodiesel.	24
Tabela 3.2. Resultados da literatura relativos à aplicação da ozonólise a efluentes da produção de biodiesel.	26
Tabela 3.3. Resultados da literatura relativos à aplicação da ozonólise catalítica a efluentes com diversas origens.	28
Tabela 3.4. Resultados da literatura relativos à aplicação da ozonólise catalítica a efluentes com diversas origens (continuação).	29
Tabela 3.5. Principais tipos de reatores convencionais empregues no método de ozonólise. (Adaptado de Schmitt <i>et al.</i> , 2020).	30
Tabela 3.6. Novas abordagens de configurações de reatores de ozonólise.	31
Tabela 4.1. Principais compostos usados no presente trabalho.	33
Tabela 4.2. Definição de parâmetros estatísticos.	37
Tabela 5.1. Caracterização físico-química das amostras de efluente utilizadas no âmbito deste trabalho.	49
Tabela 5.2. Condições operatórias dos ensaios realizados para avaliar a influência do caudal de ozono na eficiência do processo.	50
Tabela 5.3. Condições operatórias dos ensaios realizados para inferir a influência do pH inicial do efluente TH2f na eficiência do processo.	52
Tabela 5.4. Condições operatórias dos ensaios realizados para inferir a influência do pH inicial do efluente TH1f na eficiência do processo.	55
Tabela 5.5. Condições operatórias dos ensaios realizados para avaliar a influência da adição de FeCl ₃ na eficiência do processo de ozonólise usando o efluente TH2f.	58
Tabela 5.6. Valores de ORP do efluente após 120 min de contacto com ozono.	60
Tabela 5.7. Condições operatórias do ensaio realizado para inferir a influência da adição de um catalisador heterogéneo na eficiência do processo de ozonólise aplicado ao efluente TH2f.	62
Tabela 5.8. Dados considerados para o cálculo do gasto energético do laboratorial de ozonólise.	65

ACRÓNIMOS

BTU	<i>British thermal unit</i>
CA	Carvão ativado
CAG	Carvão ativado granular
CAS	<i>Chemical Abstracts Services.</i>
CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigênio
DL	Decreto de Lei
EU	União Europeia
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>
MeOH	Metanol
MNB	Micro-nano-bolhas
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Units</i>
O&G	Óleos e Gorduras
OAU	Óleos alimentares usados
ORP	Potencial de oxidação-redução
PEC	Processo de Eletrocoagulação
PME	Pequena Média Empresa
PNEC	Plano Nacional de Energia e Clima
POA	Processos de Oxidação Avançados
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
TPh	Teor fenólico total
VLD	Valores Limite de Descarga
VLE	Valor Limite de Emissão
ZVI	<i>Zero Valent Iron</i>

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e âmbito

Nos últimos anos tem-se observado um aumento significativo da consciencialização da sociedade, sobretudo das entidades governamentais, relativamente às alterações climáticas, à poluição com impacte negativo nos ecossistemas naturais e à escassez de recursos naturais. Consequentemente, tem aumentado a procura de fontes de energia renováveis, bem como o desenvolvimento de tecnologia para que a produção de bens de consumo seja cada vez mais limpa (*Cleaner Production*). Aliado ao desenvolvimento humano, tem-se verificado um incremento do consumo energético mundial, prevendo-se a necessidade de 739×10^{15} BTU em 2040 (Chong *et al.*, 2021). Adicionalmente, prevê-se a redução gradual da utilização de petróleo a nível mundial nos próximos 50 anos, sendo atualmente este o principal combustível na área dos transportes. De facto, considerando o panorama energético mundial atual e as perspetivas futuras, com a escassez de fontes de combustíveis fósseis, alternativas energéticas como os biocombustíveis têm merecido cada vez mais atenção.

O sector dos transportes é um dos sectores que mais contribui para a emissão de gases com efeito de estufa e, tendo em consideração a meta da neutralidade carbónica e a ascensão a uma economia neutra em carbono, é imperativo a adoção de novas estratégias e alternativas. Segundo o Plano Nacional de Energia e Clima 2030 (PNEC), um dos objetivos de Portugal para a década 2020-2030 é garantir que as fontes de energia renováveis nos transportes perfazem 20% do total de energia empregue. Naturalmente, a aposta no biodiesel será um fator importante para alcançar esta meta e contribuir, de forma global, para a transição energética ambicionada pelos estados-membros da EU (Climate Central, 2020; Pereira *et al.*, 2020; Portugal Energia, 2019).

Segundo o Decreto de Lei nº152-C/2017 publicado em novembro de 2017, o biodiesel corresponde ao “éster metílico de ácidos gordos produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível, cuja composição e propriedades obedecem à EN 14214”. Deste modo, o biodiesel é comercialmente conhecido como “biodiesel FAME”, uma vez que se trata de *Fatty Acid Methyl Esters*. O biodiesel FAME, em comparação com o diesel comum, é biodegradável essencialmente não tóxico, com menores emissões gasosas e possui um ponto de inflamação superior. O fabrico de

biodiesel pode ter por base diversas fontes, sendo os óleos alimentares usados (OAU) uma das opções comumente utilizadas (Veljković et al., 2014).

Se a emergência da incorporação do biodiesel como combustível tem por base a consciencialização ambiental faz sentido que o seu processo de produção minimize os resíduos e efluentes gerados, de modo a garantir a proteção ambiental. Naturalmente, quando existe um aumento da produção de biodiesel, haverá também um aumento dos resíduos gerados, especificamente efluentes líquidos, que requerem tratamento subsequente antes da sua libertação para o meio ambiente.

Nas últimas décadas têm surgido métodos alternativos aos convencionais para o tratamento de efluentes líquidos com maior complexidade, designadamente contendo compostos recalcitrantes aos processos biológicos. Neste âmbito têm-se destacado os Processos de Oxidação Avançados (POA), que envolvem a formação de espécies radicalares reativas e com elevada capacidade oxidante, designadamente os radicais hidroxilo (OH^\bullet). Estes métodos têm vindo a ser cada vez mais utilizados à escala industrial, mas carecem ainda de estudos de otimização à escala laboratorial para determinar as melhores condições operatórias, que permitam lidar com a complexidade e variabilidade dos efluentes líquidos. O tema desta dissertação surge neste contexto, tendo o trabalho sido desenvolvido num ambiente empresarial. Em particular, procurou dar-se um contributo para aplicação de um POA, especificamente a ozonólise, para o tratamento de efluentes provenientes de uma indústria nacional de produção do biodiesel a partir de óleos alimentares usados.

1.2. Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como principal objetivo avaliar a aplicabilidade de um tratamento baseado em ozono para depurar efluentes provenientes do processo de produção de biodiesel, a partir de óleos alimentares usados. Em particular, este tratamento de ozonólise será integrado com um processo biológico já aplicado na empresa onde o efluente é gerado, tendo como objetivo a redução da sua carga orgânica e/ou aumento da sua biodegradabilidade. Nesta ótica, o trabalho realizado envolveu diversas fases, designadamente:

- i. A avaliação da variabilidade do efluente que a empresa produz ao longo do tempo.
- ii. Desenvolver um reator laboratorial de ozonólise, de modo a permitir a realização de estudos laboratoriais numa pequena escala e em condições controladas.

- iii. Investigar a influência de determinados parâmetros neste tratamento, como por exemplo, o caudal e concentração de ozono, pH e tempo de operação.
- iv. Determinar as consequências da ozonólise na biodegradabilidade do efluente.

1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação divide-se em seis capítulos. No primeiro capítulo será contextualizado o trabalho e apresentada a problemática em estudo, bem como os objetivos que se pretendem alcançar.

Seguidamente, no segundo capítulo, faz-se uma breve descrição da empresa na qual decorreu o estágio curricular, enquadrando o trabalho desenvolvido na atividade da empresa e apresentando alguns fundamentos teóricos cruciais para a compreensão dos resultados obtidos.

O terceiro capítulo traduz o estado de arte do problema em análise, sendo apresentada a revisão bibliográfica da aplicação do método de tratamento em estudo (ozonólise), com o intuito de perceber o desenvolvimento tecnológico, tendo em conta os objetivos da tese.

A descrição dos materiais, reagentes, técnicas analíticas e métodos estatísticos será feita no capítulo número quatro.

No capítulo cinco são apresentados os resultados obtidos ao longo deste estudo, bem como a sua análise crítica.

Finalmente, no sexto capítulo, são resumidas as principais conclusões e são apresentadas sugestões para trabalhos futuros, de modo a complementar aspetos que não foi possível consolidar devido a restrições temporais e logísticas.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

2. ENQUADRAMENTO E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. A empresa VentilAQUA S.A

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação teve por base um estágio curricular na empresa VentilAQUA S.A, que garantiu todos os meios para a concretização dos estudos realizados, apesar do contexto restritivo resultante da pandemia Covid-19, vivido durante todo este período. ¹

A VentilAQUA é uma PME sediada em Antanhol, distrito de Coimbra, fundada em 1997 que no presente momento conta com 20 colaboradores. O propósito que esteve na origem da VentilAQUA, e que se mantém até aos dias de hoje, é a preservação de um dos recursos mais preciosos da humanidade, a água. É uma empresa que se foca no desenvolvimento de novas tecnologias, podendo diferenciar-se a sua atividade em duas vertentes: tecnologia de tratamento e reutilização de águas residuais industriais e domésticas; tecnologia de esterilização e desinfecção de águas para proteção da saúde pública.

Durante os mais de vinte anos de existência, a VentilAQUA prestou serviços a mais de 700 clientes em mais de 60 países e participou de forma ativa em diversos projetos nacionais e internacionais. A empresa oferece soluções tecnológicas personalizadas que se focam nas necessidades dos clientes e, apesar de todo o *know how* adquirido ao longo dos anos, é uma empresa ativa e atenta à evolução tecnológica e aos mercados. É neste propósito de constante evolução e inovação que se insere este trabalho, que foi desenvolvido nos laboratórios da empresa. Apesar da VentilAQUA já aplicar o ozono para desinfecção e esterilização de água, tem como objetivo aplicar este gás no tratamento de efluentes líquidos. Assim, este trabalho teve como finalidade a aplicação do ozono para tratamento de um efluente industrial de uma empresa nacional sua cliente. Esta empresa desenvolve a sua atividade na área da produção de biodiesel, sendo a matéria-prima óleos alimentares usados.

¹ <https://www.ventilaqua.com/>

2.2. Processo de produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados

O biodiesel pode ser obtido por quatro métodos primários, sendo estes o uso direto e mistura de óleos crus, micro-emulsão, transesterificação e pirólise. Comercialmente a técnica mais amplamente utilizada é a transesterificação.

Este biocombustível, sob o ponto de vista químico, corresponde a uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos, e por isso é designado de FAME. O mesmo pode ser sintetizado na presença de um álcool e de um catalisador. Nesta reação gera-se um subproduto, o glicerol, que pode ser também valorizado comercialmente. A Figura 2.1 mostra a reação geral de transesterificação a partir de um triglicerídeo.

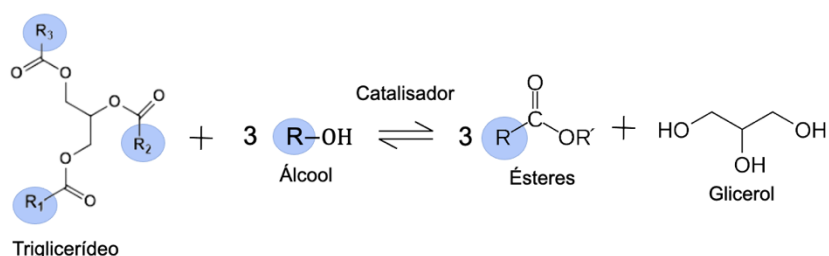


Figura 2.1. Mecanismo geral da reação de esterificação, onde os grupos R, R1, R2 e R3 são grupos alquílios ou ácidos gordos (Belkhanchi *et al.*, 2021).

Na produção de biodiesel podem ser empregues óleos com diferentes origens, distinguindo-se os óleos de origem vegetal, óleos de origem animal e ainda óleos alimentares usados (OAU). O processo de produção do biodiesel é dispendioso, tendo em consideração o seu preço final de mercado. Por esse motivo, utilizar OAU é uma estratégia vantajosa pois permite usar um resíduo como matéria-prima, com um preço inferior. Na verdade, esta estratégia permite aplicar o conceito de economia circular, em que um resíduo é utilizado para obter um produto, com o ganho ambiental de evitar uma deposição indevida (Daud *et al.*, 2015; Sahar *et al.*, 2018).

A Figura 2.2 mostra um esquema simplificado do processo de obtenção de biodiesel a partir da reutilização de OAU, com o intuito de evidenciar de forma clara as diferentes etapas do processo.

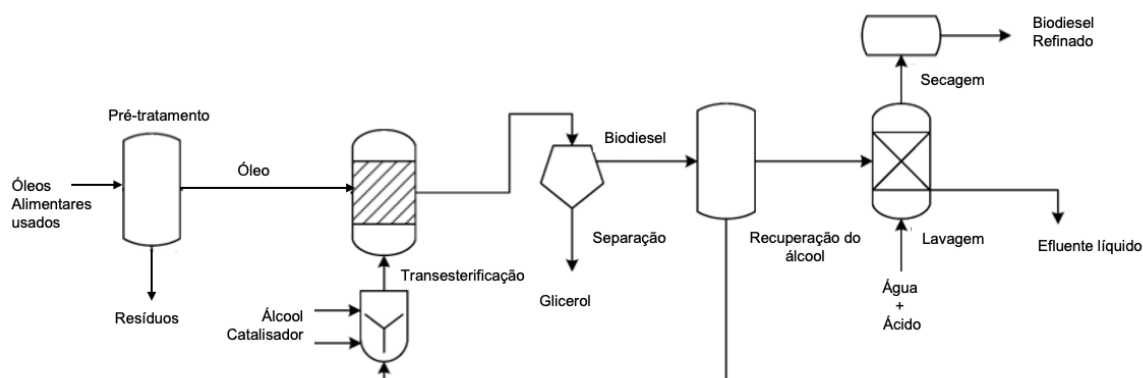


Figura 2.2. Esquema simplificado do processo de obtenção de biodiesel a partir de OAU (Adaptado de Daud *et al.*, 2015).

Os óleos alimentares usados podem ter origens distintas, tal como referido anteriormente, e as suas propriedades físicas e químicas sofrem alterações durante e após a sua utilização. Para além disso, os OAU ficam com algumas impurezas, como é o caso dos ácidos gordos livres, água ou ainda partículas sólidas, que devem ser removidas para evitar efeitos adversos no processo.

Após o pré-tratamento, o óleo segue para a etapa reacional de transesterificação. Na reação de obtenção do biodiesel obtém-se um subproduto em quantidades significativas, o glicerol, que é posteriormente separado pois constitui uma impureza para o biodiesel e tem valor comercial.

O efluente líquido que irá ser considerado neste trabalho tem origem na etapa de lavagem, cujo principal objetivo é retirar as impurezas remanescentes. O biodiesel que fica retido na água pode ser ainda aproveitado através de uma etapa de acidificação, constituindo um biodiesel de menor qualidade (Yaakob *et al.*, 2013).

2.3. Caracterização geral do efluente

Partindo do pressuposto que a atenção dada aos biocombustíveis na última década tem por base uma questão ambiental, é primordial considerar também os resíduos gerados durante o seu processo de produção, nomeadamente nos efluentes líquidos gerados, de forma a minimizar o seu impacte ambiental negativo.

Tal como já foi mencionado na descrição do processo de produção do biodiesel, este inclui uma etapa de lavagem cujo objetivo é a purificação do produto, de forma a garantir os padrões de qualidade do produto final. Existem dois processos tradicionais de lavagem,

lavagem seca e lavagem húmida que, apesar de existir algum investimento para aplicação de novas abordagens que detenham um consumo de água inferior como a extração por membranas, são ainda os mais usados. A quantidade de efluentes gerada irá depender do método empregue nesta etapa. No entanto, dados reportados na literatura mostram que, para a produção de 1L de biodiesel se gera entre 0,2 e 1,2 L de efluente (Daud *et al.*, 2015; Palomino Romero *et al.*, 2013; Pinar Tanatti *et al.*, 2019).

O efluente de matriz aquosa caracteriza-se geralmente por uma elevada carga orgânica, algum teor de sólidos, presença de produtos de carácter oleoso e o pH final variável, de acordo com o método de produção utilizado. Os compostos que contribuem para a carga orgânica são principalmente o álcool, o glicerol, o catalisador e os ácidos gordos livres. A Tabela 2.1 resume valores típicos deste efluente para os parâmetros habituais de caracterização de efluentes.

Tabela 2.1. Valores típicos para os parâmetros de caracterização do efluente líquido da indústria de produção de biodiesel (Pinar Tanatti *et al.*, 2019; Daud *et al.*, 2015).

Parâmetro	Gama de valores
pH	4,34-11,21 ^(*)
Condutividade elétrica (mS/cm)	0,350-35,620
CQO (mg/L)	250 000- 588 800
TOC (mg/L)	54 000- 110 000
Glicerol (mg/L)	800-1 500
MeOH (mg/L)	6 000-15 000
SST (mg/L)	670-8 850

(*) depende do catalisador utilizado no processo de obtenção do biodiesel

2.4. Legislação aplicável

À indústria do biodiesel aplica-se alguma legislação específica no que diz respeito à sua produção, devendo cumprir as especificações impostas pela Norma Europeia EN12214. Todavia, relativamente aos efluentes líquidos em estudo aplica-se a legislação geral.

De facto, em Portugal, tal como em muitos outros países desenvolvidos, houve necessidade de definir e regulamentar a atividade industrial, com recurso a uma série de leis, de forma a proteger o máximo possível os recursos hídricos disponíveis. A Figura 2.3 indica os documentos legislativos mais relevantes para a temática em estudo, bem como o seu principal foco.

Lei da Água (Lei nº 58/2005, de 29 de dezembro)

- Enquadramento para a gestão das águas superficiais e subterrâneas, com o objetivo de proteger e melhorar o estados dos ecossistemas aquáticos, através de um uso da água sustentável.

Decreto-Lei nº 208/2008, de 28 de outubro

- Estabelece o regime de proteção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração.

Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto

- Estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade, com o intuito de proteger o meio aquático, melhorar a qualidade das águas em função dos seus usos e, conseqüentemente monitorizar a descarga de águas residuais.

Figura 2.3. Quadro legislativo aplicado, para o caso do efluente em estudo.

A definição dos valores limite de descarga (VLD) de efluentes industriais nos coletores municipais fica a cargo das respetivas entidades camarárias, existindo a possibilidade de estes valores não serem iguais aos presentes no Decreto-Lei 236/98. A Tabela 2.2 resume os valores de VLD típicos requeridos pelas entidades municipais em Portugal, bem como os VLE estabelecidos na lei geral.

Tabela 2.2. Valores limites de descarga e de emissão para águas residuais industriais.

Parâmetros	VLD	VLE
CQO (mg de O ₂ /L)	700	150
CBO ₅ (mg de O ₂ /L)	450	40
Óleos e gorduras(mg/L) (*)	25	15
SST (mg/L)	600	60
pH	-	6,0-9,0
Coloração	-	Não visível na diluição 1:20
Ferro (mg/L)	-	2,0

(*) origem vegetal e animal.

Em caso de incumprimento, ou seja, na eventualidade de a ação das empresas culminar em algum dano grave nos ecossistemas, a lei-quadro das contraordenações ambientais (Lei nº 50/2006) e o DL nº 147/2008, desempenham um papel relevante.

2.5. Processos de oxidação avançados

Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes líquidos, nomeadamente os processos mecânicos, físico-químicos e biológicos apresentam, muitas vezes, algumas limitações quando aplicados a poluentes recalcitrantes. Métodos como a coagulação, combinados com tratamentos

biológicos, têm sido usados para tratar o efluente da indústria de produção de biodiesel. Todavia, não permitem atingir as eficiências desejadas, acarretando também custos elevados. (Daud *et al.*, 2015)

Recentemente, como alternativa ou complemento aos processos biológicos tem surgido métodos que se baseiam na oxidação química dos poluentes. A oxidação química permite reduzir a contaminação provocada por bactérias e vírus, eventualmente presentes na água residual. No entanto, hoje em dia é comum a sua utilização para potenciar a remoção de matéria orgânica não biodegradável, eliminar compostos tóxicos e inibidores do crescimento microbiano e da flora aquática.

Os Processos de Oxidação Avançados (POA) correspondem a um conjunto de processos que têm por base a formação de radicais fortemente oxidantes, designadamente radicais hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), ou ainda radicais sulfato ($\text{SO}_4\cdot^-$). O elevado poder oxidante destes radicais torna-os muito reativos e pouco seletivos, permitindo a degradação da maioria dos poluentes orgânicos presentes nas águas residuais, especialmente no caso dos radicais $\text{OH}\cdot$. Estes possuem um potencial de oxidação elevado ($E^0=1,90-2,7\text{V}$, dependendo do pH) e a sua ação pode favorecer a ocorrência de uma série de reações em cadeia, culminando com a mineralização dos poluentes, ou seja, redução dos mesmos, geralmente, a dióxido de carbono, água e iões inorgânicos (Khan *et al.*, 2019).

No que diz respeito ao caso particular em estudo, efluentes da indústria de biodiesel, destaca-se a potencial aplicação de métodos como a ozonólise, o foto-Fenton, foto-catálise heterogénea, eletrocoagulação e eletro-oxidação, com trabalhos já reportados na literatura. Dependendo do efluente a tratar e do objetivo subjacente ao tratamento do mesmo pode ser vantajoso integrar dois métodos de oxidação avançados, ou o método em questão ser precedente ao tratamento biológico, dado que pode ocorrer um aumento da biodegradabilidade do mesmo durante o passo de mineralização (da Silva Brito *et al.*, 2019; Veljković *et al.*, 2014).

Em seguida, apresenta-se uma descrição mais pormenorizada do método de eletrocoagulação e ozonólise, uma vez que o primeiro é já implementado na indústria produtora de biodiesel e o segundo é o método que se pretende implementar.

2.5.1. Eletrocoagulação

O processo de eletrocoagulação (PEC) tem despertado interesse nos últimos anos como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes, em consequência da sua pegada ambiental reduzida, da sua facilidade de operação, da ausência de aditivos químicos e formação

mínima de lamas. A utilização da eletricidade como força motriz para o tratamento de água remonta o século XIX. No entanto, nesta altura verificou-se a impraticabilidade desta metodologia devido aos elevados custos de investimento e à quantidade de eletricidade necessária.

Geralmente considera-se que a génese do PEC (processo de eletrocoagulação) ocorreu em 1820 quando *Michael Faraday* descreveu o princípio subjacente à eletrólise. Este fenómeno ocorre quando se faz passar uma corrente elétrica diretamente no eletrólito, desencadeando reações químicas nos elétrodos. Com o passar dos anos esta técnica foi aprimorada e em 1990 o PEC utilizando elétrodos de alumínio e ferro já eram patenteados, sendo ainda hoje em dia os dois materiais mais empregues nos elétrodos (An *et al.*, 2016; Chen, 2004; Shahedi *et al.*, 2020).

A eletrocoagulação é um método complexo que envolve uma série de reações de oxidação e redução onde existe a destabilização das moléculas contaminantes, quer as mesmas se encontrem em suspensão, em emulsão ou dissolvidas. Isto ocorre devido à introdução de uma corrente elétrica na solução eletrolítica, que neste caso corresponde ao efluente. Durante o PEC ocorre uma sucessão de estágios, sendo o primeiro a formação dos coagulantes *in situ* através da oxidação eletrolítica no elétrodo sacrificial. Da dissolução do ânodo resultam iões metálicos que irão destabilizar os poluentes e promover a quebra das emulsões. Os contaminantes particulados sofrem coalescência, agregam-se e originam flocos, que dependendo da sua densidade podem ser removidos do sistema através de um processo de sedimentação ou flotação. Paralelamente dá-se a reação das moléculas de água e originam-se microbolhas de oxigénio e hidrogénio no ânodo e no cátodo, respetivamente. As mesmas ascendem, colidem com as partículas floculadas, são adsorvidas e, caso a massa volúmica seja baixa o suficiente, elevam-se até à superfície (Mollah *et al.*, 2004).

O reator de eletrocoagulação pode ser constituído por um par de elétrodos sacrificiais, que se encontram ligados a uma fonte de energia externa. Tipicamente o metal que constitui os elétrodos é o ferro ou o alumínio, uma vez que os mesmos apresentam uma elevada disponibilidade, isto é, são bastante abundantes na Terra, são relativamente baratos, não exibem risco de toxicidade e apresentam ainda uma elevada eficiência de remoção, devido à sua elevada valência. As células de eletrocoagulação podem ter diferentes configurações, que estão diretamente relacionadas com o número de elétrodos envolvidos nas reações e com a sua disposição relativa. A Figura 2.4 ilustra um o esquema simplificado de um reator de

eletrocoagulação, bem como os principais mecanismos reacionais que sucedem durante este processo (An *et al.*, 2016; Tahreen *et al.*, 2020).

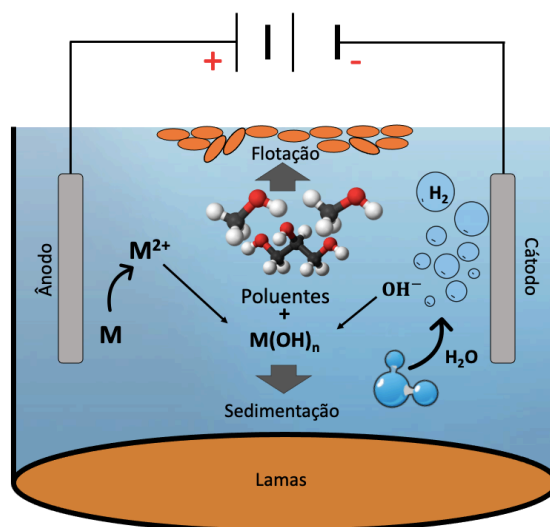
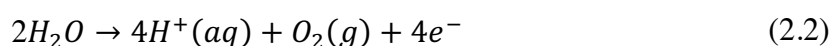


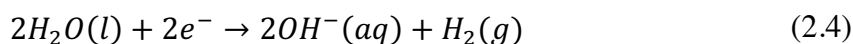
Figura 2.4. Esquema de uma célula de eletrocoagulação e dos principais mecanismos que ocorrem durante este processo (Adaptado de An *et al.*, 2016).

As reações que ocorrem no ânodo e no cátodo têm naturezas distintas sendo a primeira de oxidação e a segunda de redução. Quando se faz passar corrente, o metal sólido M, oxida, e surge o catião M^{n+} , sendo n o número da carga do ião. Simultaneamente, dá-se a redução da água a hidrogénio gasoso e iões hidroxilo. As Equações 2.1 a 2.4 resumem as reações que ocorrem na célula de eletrocoagulação.

Ânodo:



Cátodo:



Os catiões metálicos formados irão induzir a destabilização das partículas coloidais, provocando também a neutralização das cargas. Os hidróxidos de metal formados na Equação 2.5 atuam como coagulantes.



Deve notar-se que caso existam cloretos no meio, Cl^- , estes podem ser oxidados a Cl_2 , cujo poder oxidante pode auxiliar a oxidação dos compostos orgânicos, a contaminação microbiológica presente no meio, ou culminar com a formação de $ClOH$, que desempenha também um papel oxidante (An *et al.*, 2016; Hakizimana *et al.*, 2017; Tahreen *et al.*, 2020).

Reator de Eletrocoagulação

Os aspetos técnicos principais que é necessário ter em consideração no caso do projeto de um reator de eletrocoagulação é o seu modo de operação (contínuo ou descontínuo), a forma de remoção dos poluentes agregados (sedimentação ou flotação) e ainda a geometria dos eléctrodos. Este último ponto tem impacto na hidrodinâmica do reator, sendo o mais habitual a estrutura retangular planar. A configuração típica foi descrita por Mollah *et al.*(2004) e, deve notar-se que, na última década a mesma não sofreu alterações significativas para as aplicações mais convencionais. O reator opera em condições *batch* com placas de eléctrodos submersos verticalmente no efluente, havendo agitação para garantir homogeneização. Deve salientar-se que ao longo dos anos foram reportadas outras configurações para os reatores, que dadas as particularidades da sua aplicação se podem tornar bastante vantajosas.

Ainda no que diz respeito à estrutura do reator e dos elementos que o constituem, deve evidenciar-se a importância do arranjo dos eléctrodos, bem como da distância entre estes. A forma como os eléctrodos se encontram conectados na célula afeta, para além da eficiência de remoção dos poluentes, a energia consumida e o custo da operação.

A Figura 2.5 ilustra os arranjos mais reportados na literatura, designadamente a configuração monopolar de eléctrodos em paralelo, monopolar e bipolar em série (Garcia-Segura *et al.*, 2017; Naje *et al.*, 2017).

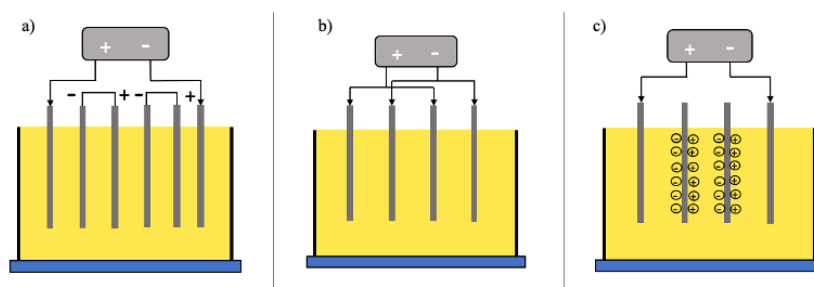


Figura 2.5. Esquema de uma célula de eletrocoagulação com um arranjo de eletrodos a) monopolar em série b) monopolar em paralelo c) bipolar em paralelo. (Adaptado de Naje *et al.*, 2017)

Quando os eletrodos têm uma disposição monopolar, isso significa que cada um deles atua como ânodo ou cátodo, dependendo da sua polaridade elétrica na célula eletroquímica. Cada par de eletrodos sacrificiais está internamente ligado entre si e não há qualquer interconexão com eletrodos externos. O arranjo monopolar é paralelo quando os ânodos e os cátodos são dispostos alternadamente com o mesmo potencial anódico e catódico, funcionando cada par como uma pequena célula eletroquímica com a mesma voltagem. Já no caso de o arranjo ser em série, a corrente que passa em cada eletrodo é igual e a voltagem global corresponde à soma das voltagens individuais de cada célula eletrolítica. No arranjo bipolar os eletrodos estão diretamente ligados à fonte de energia externa e os eletrodos sacrificiais encontram-se situados no meio destes. Aqui, os lados opostos dos eletrodos bipolares são carregados opostamente, notando-se que a dissolução anódica toma lugar no lado positivo enquanto no lado negativo se dão as reações catódicas.

Ao longo dos anos realizaram-se alguns estudos para avaliar qual a configuração mais vantajosa. No entanto, as conclusões não são absolutas, uma vez que a eficiência do processo está também intimamente dependente de alguns parâmetros operacionais, da natureza dos poluentes e ainda da própria matriz do efluente. De um modo geral, opta-se pelo arranjo monopolar devido à relação custo-benefício (Garcia-Segura *et al.*, 2017; Hakizimana *et al.*, 2017; Khaled *et al.*, 2014; Mollah *et al.*, 2004; Naje *et al.*, 2017).

Após selecionar a configuração mais favorável ao caso em estudo deve também considerar-se o distanciamento entre os eletrodos, pois esta variável determina o campo electrostático presente entre o ânodo e o cátodo e, além disso, tem implicações diretas no custo da operação. Quando a distância entre os eletrodos é mínima, o campo electrostático é máximo e as colisões entre os hidróxidos metálicos formados, cuja função é coagulante, aumentam, culminando com a sua degradação. Nesta situação a eficiência de remoção de poluentes é muito baixa. Por outro lado, quando a distância entre eletrodos é elevada, os efeitos electrostáticos

diminuem drasticamente e há um movimento muito lento dos íões na solução, aumentando a energia despendida. Consequentemente, existirá uma menor formação de flocos e uma redução significativa do desempenho processual. A distância ideal entre elétrodos deve permitir a formação de bolhas de gás em quantidade suficiente para induzir turbulência no meio, favorecer a transferência de massa e a reação entre as espécies coagulantes e poluentes. Segundo dados da literatura, a distância entre elétrodos não deve ser inferior a 10 mm e tipicamente situa-se entre os 20 e 30 mm (Hakizimana *et al.*, 2017; Najje *et al.*, 2017; Shahedi *et al.*, 2020; Tahreen *et al.*, 2020).

Variáveis relevantes do processo de eletrocoagulação

A eficiência de remoção de poluentes através do PEC depende da configuração do reator, das condições operacionais e da matriz do próprio efluente. Em seguida proceder-se-á a uma análise mais detalhada de alguns destes fatores.

i) Densidade de corrente

Um dos parâmetros chave do processo de eletrocoagulação é a densidade de corrente (J), que traduz a corrente aplicada por unidade de área efetiva do eletrodo, habitualmente expressa em mA/cm². Esta variável é a que mais determina os custos de operação e, por esse motivo, é primordial a sua otimização.

A taxa de dissociação de íões metálicos e, consequentemente, a sua libertação é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada. O aumento da densidade de corrente potencia a formação de $M(OH)_n$ e a destabilização das partículas poluentes, culminando numa eficiência superior. Para além disso, produz-se uma quantidade superior de bolhas de hidrogénio, com um menor diâmetro, devido ao incremento da corrente, resultando num fluxo ascendente dos flocos superior. De salientar que se a densidade de corrente for excessiva pode provocar um efeito negativo na eficiência do processo, ocorrendo reações secundárias e, com uma concentração excedente de coagulante, pode existir reversão de carga dos coloides (An *et al.*, 2016; Tahreen *et al.*, 2020).

ii) *Condutividade elétrica do eletrólito (efluente)*

Uma força iônica superior do eletrólito causa um aumento da condutividade elétrica (CE) do eletrólito e também da densidade de corrente, fixando a mesma voltagem para a célula. Para uma dada densidade de corrente, um aumento da CE do efluente leva a um decréscimo na voltagem da célula. Por esse motivo, o aumento da CE reduz o consumo de energia e a resistência entre eletrodos.

Muitas vezes, para garantir uma CE mínima para o efluente, adicionam-se sais como o cloreto de sódio ou o carbonato de sódio. O íon cloreto, quando presente no meio, induz a formação de espécies como Cl_2 e OCl^- no ânodo, contribuindo, deste modo, para a oxidação dos poluentes.

A distância entre eletrodos também pode ser alterada tendo em conta a CE do efluente. Se o efluente tem uma dada CE, para uma densidade de corrente constante, deve existir um incremento na distância entre eletrodos, de forma a reduzir o consumo de energia. Por outro lado, quando a CE é baixa, aumenta-se o afastamento entre eletrodos mais uma vez para minimizar custos energéticos. (Lee & Gagnon, 2014; Sahu *et al.*, 2013; Shahedi *et al.*, 2020)

iii) *pH*

O pH inicial do efluente é um parâmetro de extrema importância no PEC pois este tem influência nas propriedades físico-químicas dos coagulantes: solubilidade dos hidróxidos metálicos; condutividade elétrica das espécies $M(OH)_n$; tamanho das partículas coloidais pertencentes aos complexos coagulantes. Por outro lado, o pH induz alterações na estrutura química dos poluentes, uma vez que o processo de protonação/desprotonação dos grupos funcionais depende do seu pKa, afetando também as suas interações electroestáticas. Assim, o pH ideal deve ser ajustado tendo em consideração os contaminantes presentes no efluente. De ressaltar que no caso específico dos eletrodos de ferro e alumínio, os mais empregues nesta tecnologia, os seus catiões e hidróxidos podem surgir em soluções ácidas, neutras e ligeiramente alcalinas. Porém, no caso do pH da solução ser altamente alcalino surgem as espécies $Al(OH)_4$ e $Fe(OH)_4$, cujo poder de coagulação é bastante diminuto (Garcia-Segura *et al.*, 2017; Naje *et al.*, 2017).

iv) *Tempo de reação*

A eficiência de remoção dos poluentes está intrinsecamente relacionada com o tempo de residência do efluente no reator onde ocorre o PEC. Assim, deve reconhecer-se a cinética de remoção, de modo a otimizar o tempo de residência. O aumento proporcional da remoção dos

poluentes com o tempo de reação só será válido até um tempo de eletrólise ideal, sendo que a partir deste a taxa de remoção diminui. Assim, quando se ultrapassa este valor, não existirá qualquer benefício para o desempenho do processo, havendo um gasto energético desnecessário, pelo que é primordial a otimização deste parâmetro (Khandegar & Saroha, 2013).

v) *Passivação*

Um dos maiores entraves do PEC é a passivação dos eletrodos, pois interfere com a longevidade do processo. Este fenómeno consiste na formação de uma camada impermeável, normalmente de óxidos metálicos, sobre a superfície do eletrodo, criando uma barreira entre este e o efluente. Deste modo, a dissolução metálica e a difusão de iões para o meio são afetadas, limitando a adição de espécies coagulantes.

A presença de espécies como os cloretos no meio pode ajudar a limitar este processo, pois este é absorvido pela camada, difunde-se através desta e desloca as espécies de hidróxido aí presentes. Este fenómeno pode ser minimizado com a mudança de polaridade dos eletrodos, uma limpeza mecânica ou hidromecânica dos mesmos e a introdução de agentes inibidores (Khandegar & Saroha, 2013; Lee & Gagnon, 2014; Sahu *et al.*, 2013).

2.5.2. Ozonólise

O processo de ozonólise tem sido amplamente investigado nas últimas décadas para o tratamento e desinfecção de águas. O ozono é um agente oxidante poderoso ($E^0 = 2,07V$, em meio alcalino), capaz de reagir com contaminantes orgânicos recalcitrantes aos processos biológicos à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

A ozonólise pode envolver duas vias distintas para a degradação dos poluentes, a direta e a indireta. Estas vias originam produtos reacionais distintos e são controladas por cinéticas diferentes. Este processo é bastante útil quando integrado numa sequência de tratamento de efluentes, geralmente precedendo o tratamento biológico. A oxidação biológica de macromoléculas é difícil devido ao seu tamanho, uma vez que dificulta a sua passagem através da parede celular microbiana. O ozono é capaz de quebrar estas macromoléculas em cadeias mais curtas, diminuindo o seu peso molecular e impulsionando, conseqüentemente, a sua biodegradabilidade. Para além da clivagem de moléculas orgânicas, o ozono pode atuar como um agente branqueador, capaz de destruir substâncias causadoras de cor e odor, bem como um

agente desinfetante que, quando presente na concentração certa, elimina agentes patogênicos presentes na água (Malik *et al.*, 2020).

O ozono é um gás instável e, por esse motivo, é produzido *in situ*. Existem alguns métodos para a sua obtenção, sendo que a existência de um átomo de oxigênio proveniente da excitação de uma molécula de oxigênio é geralmente um pré-requisito para muitas das técnicas de produção de ozono. Grande parte dos geradores de ozono empregues a nível laboratorial e industrial têm por base o princípio de descarga silenciosa. No entanto, o usado neste trabalho inclui um *upgrade* desta tecnologia que é a descarga de barreira dielétrica. O fundamento é o mesmo, uso de dois elétrodos, no entanto distingue-se pela forma e geometria dos elétrodos, bem como a qualidade de produção.

A molécula de oxigênio é ionizada pela aplicação de uma corrente alternada de elevada voltagem e o ozono surge pela recombinação de átomos de oxigênio ionizados e moléculas de oxigênio (O₂). O gás de alimentação é bombeado para o gerador, sendo que o mesmo pode ser oxigênio concentrado ou ainda ar atmosférico (com cerca de 21% de O₂). O gerador é ainda constituído por uma unidade de descarga, fonte de potência, sistema de controlo e arrefecimento. Este último é necessário pois o ozono tem uma taxa de decaimento considerável para temperaturas elevadas, definindo-se T=50°C como temperatura crítica (Gottschalk *et al.*, 2000; Wei *et al.*, 2017).

Uma das propriedades físicas que permite a aplicabilidade de O₃ no tratamento de águas é a sua solubilidade, que é cerca de 13 vezes superior à do O₂ numa gama de temperaturas entre 0-30°C. A solubilidade do ozono é fortemente dependente da temperatura, sendo esta duas vezes superior a 0°C em relação à temperatura ambiente (25°C). A solubilidade e a dissolução de equilíbrio do ozono são fatores que contribuem consideravelmente para a eficiência do processo de ozonólise no tratamento de efluentes. Este equilíbrio depende da pressão parcial do ozono na fase gasosa, da temperatura da água, bem como do tamanho das bolhas de gás na solução. Para uma dada temperatura, a solubilidade do ozono na fase aquosa será proporcional à pressão parcial do gás, de acordo com a lei de Henry, expressa pela Equação 2.6.

$$H = \frac{p(O_3)}{c_L^*} \quad (2.6)$$

onde H é a constante de Henry (atm L/mol), c_L^* é a concentração molar de ozono dissolvido em equilíbrio (mol/L) e $p(O_3)$ é a pressão parcial do gás (atm). Assim, é possível estimar a concentração máxima de ozono dissolvido em água através de uma mistura gasosa

O_3/O_2 , tendo em consideração a pressão parcial alcançada pelo gerador usado (Sonntag & Gunten, 2012; Wei *et al.*, 2017).

O ozono é um agente oxidante seletivo que por vezes apresenta uma taxa de oxidação lenta para com alguns compostos e, por isso, pode atingir baixos níveis de mineralização. Durante este processo formam-se compostos intermediários, de baixo peso molecular, como os ácidos carboxílicos e os aldeídos que não são passíveis de sofrer oxidação através do O_3 . Por outro lado, a transferência de massa é um fator limitativo, pelo que por vezes é necessário a introdução de uma quantidade de O_3 elevada o suficiente para suprir este défice, encarecendo o processo.

Assim sendo, várias têm sido as abordagens para melhorar a eficiência deste processo como, por exemplo, a introdução de catalisadores, utilização de radiação UV ou adição de peróxido de hidrogénio. Para além disso, pode ser usada tecnologia para reduzir o tamanho das bolhas de ozono ou ainda utilizar uma configuração do reator mais favorável à transferência de massa (Hussain *et al.*, 2020; Malik *et al.*, 2020; Tekile *et al.*, 2017).

Tal como outros processos de tratamento de efluentes, a ozonólise é influenciada por diversos parâmetros operacionais ou inerentes ao efluente, discutindo-se alguns destes em seguida.

i) *pH*

A ozonólise simples pode seguir duas vias distintas de interação com os poluentes, sendo o pH o principal responsável por esta distinção. Quando o pH do meio é ácido ($pH < 4$), o ozono molecular reage diretamente e de forma seletiva com as moléculas contaminantes. Por outro lado, se o pH do meio for alcalino ($pH > 9$) existe formação de radicais hidroxilo, cujo poder oxidativo é elevado ($E^0 = 2,80 V$), que irão reagir com os poluentes de forma não seletiva. De notar que quando o pH se encontra numa zona intermédia ($4 < pH < 9$) verifica-se a ocorrência de ambos os mecanismos (Martins & Quinta-Ferreira, 2014; Tekile *et al.*, 2017).

O ozono molecular, como já foi referido, atua de forma seletiva e caracteriza-se por uma taxa de reação lenta, cerca de $1,0 - 10^6 M/s$. Este tem propensão a reagir com compostos que detenham locais de elevada densidade eletrónica, como é o caso dos grupos cromóforos e das ligações insaturadas, devido à sua estrutura dipolar. Por essa razão é muitas vezes utilizado para remoção de cor em efluentes industriais. Dentro da via indireta podem distinguir-se três categorias distintas para a reação do ozono molecular em meio aquoso: oxidação-redução,

cicloadição e substituição eletrofílica. Estas ocorrem tendo em consideração os compostos presentes no sistema. A reação de oxidação-redução, como a sucedida entre o O_3 e OH_2^- (ou $O_2^{\bullet-}$), ocorre maioritariamente através do processo de transferência de eletrões. Já a cicloadição surge quando se encontram presentes compostos com ligações duplas de carbono ou eletrões π , existindo formação de um composto derivado do ozono. A reação de substituição eletrofílica inclui o ataque por parte do ozono da posição nucleofílica das substâncias orgânicas ou de grupos específicos como o $-OH^-$, $-NO_2^-$, $-Cl$, que contribuem de forma significativa para a reatividade com o O_3 (Malik *et al.*, 2020; Rekhate & Srivastava, 2020).

O mecanismo reacional indireto leva ao surgimento de radicais hidroxilo por decomposição do ozono. Estes são espécies muito instáveis, devido ao facto de possuírem um eletrão desemparelhado e, por isso, reagem rapidamente e de forma não seletiva com as outras moléculas para repor esse mesmo eletrão ($k = 10^8 - 10^{10} \text{M/s}$). O mecanismo reacional da via indireta subdivide-se em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação passa pelo decaimento do ozono e formação do anião superóxido e um radical hidroperoxil, que se encontram em equilíbrio ácido-base. No passo de propagação dá-se a formação dos radicais hidroxilo que, conseqüentemente reagem com o ozono para formar OH_4^\bullet e iniciar a reação em cadeia. É reportado na literatura que a presença de substâncias orgânicas e inorgânicas, como é o caso dos carbonatos e bicarbonatos, atuam como *scavengers* e originam radicais secundários, que terminam a reação em cadeia e inibem a decomposição do oxigénio. Para além disso, o passo de terminação também pode ocorrer pela reação de dois radicais (Gottschalk *et al.*, 2000; Malik *et al.*, 2020; Wang & Chen, 2020). As Equações 2.7 a 2.13 traduzem a sequência reacional verificada num meio com pH alcalino.

Iniciação



Propagação



Nas reações em cadeia, surge a interação entre os radicais formados e as moléculas orgânicas.

Terminação



ii) Temperatura

Grande parte dos estudos de ozonólise decorrem à temperatura ambiente, ou muito próxima desta. Isto porque a variação da temperatura é um parâmetro paradoxal: se por um lado o aumento da temperatura favorece a cinética de degradação dos poluentes, por outro, a solubilidade do ozono em meio aquoso diminui com o incremento da temperatura (Martins & Quinta-Ferreira, 2014).

Ramasamy *et al.*, (2001) efetuaram um estudo para avaliar a influência da temperatura no processo de ozonólise para o tratamento de um efluente gerado na indústria têxtil. Foram realizados ensaios a 25, 40 e 50°C e analisou-se o impacto desta variação na remoção de cor, CQO e COT do efluente em estudo. Foi possível concluir que um aumento de 25°C no efluente, favoreceu a remoção de cor e do COT. No entanto, no que diz respeito à CQO não se observaram melhorias significativas.

O facto de haver possibilidade de operar à temperatura ambiente, sem que a eficiência seja afetada, constitui uma vantagem deste método, pois os custos associados ao arrefecimento ou aquecimento conduzem a custos adicionais.

iii) Caudal e concentração de ozono

O caudal de alimentação e a concentração de O₃ na corrente gasosa de alimentação são parâmetros habitualmente manipulados no processo, pois a sua otimização determina em grande parte a aplicabilidade do método ao sistema em estudo.

O acréscimo de ozono no gás de alimentação aumenta a *driving-force* para a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida (efluente), promovendo a formação de radicais hidroxilo. Esta ação terá como consequência o aumento da degradação dos poluentes até à sua mineralização. Existem, no entanto, algumas limitações na dissolução do O₃, que podem ser diminuídas através da manipulação do tamanho das bolhas de gás e da sua pressão parcial. É

primordial avaliar qual a concentração e o tempo para os quais o sistema atinge saturação em ozono, para que não exista um gasto desnecessário de recursos, encarecendo o método.

No que diz respeito ao caudal de gás introduzido no sistema, geralmente quanto maior o valor desta variável, maior é a remoção de contaminantes do efluente. À medida que o caudal de ozono aumenta, nota-se um aumento da turbulência do sistema, o que promove um contacto superior entre as fases e, conseqüentemente, uma maior transferência de massa (Rekhate & Srivastava, 2020).

3. ESTADO DA ARTE

Atendendo ao objetivo deste trabalho, neste capítulo serão apresentados os principais resultados e conclusões da aplicabilidade dos métodos de eletrocoagulação e ozonólise no tratamento do efluente gerado na indústria produtora de biodiesel. Adicionalmente, indicam-se também alguns dos resultados obtidos na ozonólise catalítica de efluentes. Por fim, discutem-se as principais configurações dos reatores de tratamento usando ozono, explorando as vantagens e desvantagens das diversas configurações.

3.1. Eletrocoagulação

A Tabela 3.1 apresenta um resumo das condições operatórias e dos principais resultados presentes na literatura, para a utilização da eletrocoagulação como método de tratamento de efluentes da indústria de biodiesel.

É possível constatar que este tipo de efluentes apresenta uma carga orgânica elevada, bem como um teor de óleos e gorduras e sólidos suspensos. O pH é variável, que está diretamente relacionado com o seu processo de obtenção do biodiesel. Apesar destas características serem semelhantes aos efluentes analisados, neste estudo, denota-se também alguma variabilidade em termos quantitativos, que pode estar relacionada com a matéria-prima de partida. De facto, o tipo de matéria-prima e a tecnologia de produção de biodiesel determinam significativamente a contaminação dos efluentes.

No estudo levado a cabo por Pinar Tanatti *et al.*, (2019) o PEC foi utilizado como pré-tratamento do processo biológico e confirmou-se a ineficácia de um só método para o tratamento deste efluente. O PEC é capaz de remover os FAME mas não é eficiente na eliminação do metanol.

Tabela 3.1. Resultados da literatura relativos à aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes gerados na produção de biodiesel.

Características do efluente	Parâmetros operacionais	Principais Resultados	Referência
pH=10,35 O&G=20 300 mg/L COT= 77 000 mg/L CBO ₅ =210 400 mg/L SST= 12 800 mg/L MeOH=21 100 mg/L	Configuração bipolar 4 elétrodos de Fe (distância:7,5 mm) Área total: 288 cm ² V=250 mL J= 0,7 mA/cm ² [NaCl]= 0,5g/L pH=7,8; t=2 min	Remoções: O&G=99,89% CQO=96,65% COT=95,42% CBO ₅ =99,89% SST=99,16% MeOH=69,79%	(Pinar Tanatti <i>et al.</i> , 2019)
pH=8,9 O&G=6 020 mg/L CQO=30 980 mg/L SST=340 mg/L MeOH= 10 667 mg/L Glicerol= 1 360 mg/L CE=350 μ S/cm	Configuração monopolar: ânodo de alumínio e cátodo de grafite (distância: 1,5cm) Área total: 105 cm ² V=1,2L Voltagem:18,2V t=25 min; pH=6,06	Remoções: O&G=98,42% CQO=55,43% SST=99,59%	(Chavalparit & Ongwandee, 2009)
pH=2,5 O&G=210-421 mg/L CQO=271 000-341 712 mg/L CBO ₅ = 6 739-67 389 mg/L	Configuração monopolar 6 placas de ferro (distância: 5cm) Área total: 161 cm ² V=3L J=12,42 mA/cm ² t=240 min; pH=7,4	Remoções: CQO=99,6% CBO ₅ = 91,5% O pH final do efluente foi de 7,4.	(Ngamlerdpokin <i>et al.</i> , 2011)
pH=7,5 O&G=1 900 mg/L CQO=121 768 mg/L ST=745 mg/L MeOH=12,52 mg/L CE=1128 μ S/cm	Duas placas retangulares de alumínio: cátodo (135,14 cm ²); ânodo (179,46 cm ²) V=2L [NaCl]=1,0 g/L J= 8mA/cm ² t=60 min	Remoções: O&G=100% CQO=57% ST=98% MeOH=23%	(Palomino Romero <i>et al.</i> , 2013)
pH=10,8 O&G= 25 000 mg/L CQO= 399 800 mg/L TOC=98 120 mg/L	Configuração bipolar 4 elétrodos de ferro (distância: 7,5 mm) Área total: 288 cm ² ; [NaCl] 1,0 g/L J=0,3226 mA/cm ² t=1 min; pH=6	Remoções CQO=91,74% COT=91,98%	(Tanatti <i>et al.</i> , 2018)
pH=4,82 O&G=2 319 mg/L CQO=29 550 mg/L SST= 1 554 mg/L CE= 3 720 μ S/cm	2 elétrodos de ferro (distância:2cm) Área total: 62,2 cm ² V=400 mL [NaCl]=4,5 g/L J=43 mA/ cm ² t=21 min; pH=5	Remoções: O&G=89,9% CQO=62,7% SST=86,7%	(Sari-Erkan, 2019)
pH=8,9 O&G= 6 020 mg/L CQO=30 980 mg/L SS=340 mg/L MeOH= 10 667 mg/L Glicerol=1 360 mg/L	Configuração monopolar Elétrodos Al-C Área total: 100 cm ² V=1L J=8,32 mA/cm ² t=25 min; pH=6	Remoções: O&G=97,8% SS=96,9% CQO=55,4%	(Srirangsan <i>et al.</i> , 2009)

Chavalparit & Ongwandee, (2009), avaliaram a influência do pH inicial, da voltagem e do tempo reacional. Notaram que um pH neutro possibilita atingir as melhores taxas de remoção de poluentes e que um tempo de operação superior a 25 min não induz qualquer melhoria. Atendendo aos dados expostos na Tabela 3.1, constata-se que trabalhar com um pH aproximadamente neutro é uma prática comum nos ensaios de eletrocoagulação com o efluente em estudo. No que diz respeito à densidade de corrente, verificou-se que o seu incremento leva a valores de pH superiores a 7,5 e, devido a esse facto, as taxas de remoção são pobres.

Alguns autores, Ngamlerdpokin *et al.*, (2011), submetem o efluente a um estágio de acidificação, com o ácido sulfúrico. Assim, este funciona como dador de prótons e destabiliza a emulsão através das forças electrostáticas. Este fenómeno permite a coalescência das gotículas finas de óleo em gotículas maiores, sendo possível a sua eliminação através de um processo de separação de fases. Muitas vezes esta etapa ácida é utilizada ainda para recuperar o biodiesel remanescente (Jaruwat *et al.*, 2010; Myburgh *et al.*, 2019).

Os resultados apresentados por Palomino Romero *et al.*, (2013) também demonstraram a baixa eficiência da eletrocoagulação para a remoção do metanol, que é um dos compostos usados em excesso na produção de biodiesel e, por esse motivo, está presente em concentrações consideráveis.

O material dos eléctrodos também tem impacto no desempenho do PEC. Tanattı *et al.*, (2018) estudou a influência da utilização de eléctrodos de alumínio e ferro. A remoção de CQO e COT foi superior para o eléctrodo de ferro em relação ao eléctrodo de alumínio, ainda que a diferença tenha sido mínima. Para a mesma percentagem de eliminação de CQO, 91%, o custo subjacente ao uso de eléctrodos de alumínio foi cerca de 2,5 vezes superior. Uma vez que a CE tem um papel de extrema importância em processos eletroquímicos, verificou-se também a influência da concentração de eletrólito de 1-10 g/L. Neste âmbito, observou-se um ligeiro aumento na remoção de CQO e COT, quer para o eléctrodo de ferro, quer para o de alumínio. Também Srirangsan *et al.*, (2009) avaliaram 5 pares distintos de eléctrodos (Fe-Fe, Fe-C, Al-Al, Al-C e CC), verificando-se para as condições operacionais empregues, que o par de eléctrodos Al-C permitia atingir os melhores resultados ao nível da remoção de CQO, O&G e SS.

3.2. Ozonólise

A ozonólise tem mostrado resultados satisfatórios para o tratamento de vários efluentes. Porém, os dados acerca da aplicação da ozonólise a efluentes da indústria de produção de

biodiesel são escassos. Ainda assim, a Tabela 3.2 resume os dados da literatura referentes à aplicação da ozonólise ao efluente em estudo.

Tabela 3.2. Resultados da literatura relativos à aplicação da ozonólise a efluentes da produção de biodiesel.

Características do efluente	Parâmetros operacionais	Principais Resultados	Referência
pH=7,8 O&G=25 mg/L CQO=13 030 mg/L COT=3 258 mg/L CBO ₅ =7 980 mg/L SST=107 mg/L MeOH= 6 375 mg/L	Dose de ozono =1,5 g/L.h T=45°C t=420 min pH=13,9	Remoções: O&G=99,88% CQO=98,03% COT=95,66%	(Pinar Tanatti <i>et al.</i> , 2019)
pH=11,11 CQO=17 750 mg/L COT= 6 620 mg/L CE= 758 μ S/cm CBO ₅ = 7890 mg/L MeOH=3,15% (m/m)	Caudal de O ₃ =0,34 g/h Temperatura ambiente pH=12	Remoções CQO= 81,20% COT=79,41%	(Patiño <i>et al.</i> , 2012)

Pinar Tanatti *et al.*, (2019) utilizaram dois estágios de tratamento, sendo que a eletrocoagulação precedeu a ozonólise, contribuindo, assim, para a diminuição da carga orgânica do efluente. A junção dos dois métodos permite reduzir a CQO em 99,93% e o COT em 99,80%. O metanol não foi eficazmente eliminado apenas com o estágio de eletrocoagulação, mas diminuiu em 99,65% em relação ao efluente bruto de biodiesel, com a ozonólise. Neste estudo foram investigados alguns parâmetros como o pH, a dosagem de ozono, o tempo de reação e ainda a temperatura. Foi observado um aumento proporcional da remoção de CQO, COT e MeOH com o pH, sendo o melhor desempenho obtido para um pH de 13,9. O mesmo acontece com a dosagem de ozono, que para valores superiores, verifica-se uma maior eficiência de remoção, atingindo-se, no entanto, um valor para o qual a remoção estabilizou. A temperatura é uma variável de extrema importância nos ensaios de ozonólise pois, se por um lado o aumento de temperatura facilita favorece a cinética de remoção, por outro, a sua solubilidade diminuiu. Tendo em consideração as temperaturas testadas (25°C, 35°C e 45°C), a remoção de CQO, TOC e MeOH foi superior para 45°C.

Patiño *et al.*, (2012) utilizaram a ozonólise como pré-tratamento, seguindo-se depois uma etapa de electro-oxidação química. A ozonólise permitiu melhorar a biodegradabilidade do efluente, notando-se um incremento de 0,45 para 0,49 do rácio CBO₅/CQO.

Apesar de a ozonólise ser uma tecnologia emergente para o tratamento de águas residuais, existem melhorias que podem ser investigadas para ultrapassar a baixa eficiência de oxidação,

devido à seletividade inerente do ozono, à transferência de massa limitada e ao elevado custo. De forma a alcançar uma transferência de massa superior, trabalha-se em sobredosagem, o que encarece o processo, devido aos custos energéticos subjacentes à obtenção de O₃ (Malik *et al.*, 2020; Tekile *et al.*, 2017).

Como já foi referido, tem-se procurado algumas estratégias para potenciar o desempenho da ozonólise e, em seguida, apresentar-se-á uma revisão da literatura referente à utilização de catalisadores e de micro-nano-bolhas.

3.2.1. Ozonólise catalítica

Um catalisador é um material capaz de aumentar a velocidade de reação global que se pretende promover. No entanto, muitas das vezes a capacidade catalítica é seletiva e pode apenas atuar num estágio específico do mecanismo reacional. No caso da ozonólise habitualmente considera-se a decomposição do ozono e o surgimento de radicais hidroxilo. A ozonólise catalítica pode ser homogénea, quando o catalisador se encontra dissolvido na matriz do efluente. Neste caso, destacam-se os metais de transição como o Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ ou o Zn²⁺. Estes iões formam um complexo temporário com os poluentes, que adsorve o ozono e melhora a sua decomposição. A ação catalítica potencia o aparecimento de radicais OH•, que como já foi mencionado são menos seletivos e permitem uma oxidação de poluentes mais abrangente.

Quando o catalisador está no estado sólido a catálise é heterogénea e, neste caso, são empregues óxidos metálicos, como o Fe₂O₃ e o MnO₂, carvão ativado e metais em suporte. A chave para este processo é a capacidade de adsorção do catalisador, uma vez que o objetivo é adsorver os poluentes na superfície do catalisador (Bilińska *et al.*, 2020; He *et al.*, 2016).

As Tabelas 3.3 e 3.4 resumem alguns dos estudos presentes na literatura em que se utiliza a ozonólise como método de tratamento.

Tabela 3.3. Resultados da literatura relativos à aplicação da ozonólise catalítica a efluentes com diversas origens.

Característica do efluente	Característica do reator	Condições operatórias	Principais resultados	Referência
Efluente da indústria petroquímica CQO=1 900- 2 800 mg/L CBO ₅ =600-900 mg/L pH=7,0-7,5	Reator tubular com 2L de volume; catalisadores de Fe/CAG empacotados por malha de titânio.	Tamanho das microbolhas: 10-50 μm V _{efluente} =1L t _r =120 min Q=40 mL O ₃ /min C _{ozono} =50 mg O ₃ /L C _{catalisador} =4 g/L	A remoção de CQO foi de 88%, superior à atingida com macro-bolhas que correspondeu a 43%. O rácio de CBO ₅ /CQO aumentou de 0,31 para 0,87. O custo com M-O ₃ /Fe/CAG foi de 0,4 \$/m ³ , que é 4x inferior ao custo da ozonólise simples com microbolhas.	(Jothinathan <i>et al.</i> , 2021)
Efluente oriundo da indústria papelreira CQO=360 mg/L pH=7,3	Reator cilíndrico com 1L. O ozono é gerado através de uma ionização de alta voltagem a partir de oxigénio. Ozonólise catalítica: Fe/CA	T=25 °C V _{efluente} =400 mL m _{catalisador} =0,2g Q _{ozono} =3g/h t _r =60 min	A percentagem de remoção de CQO foi de 35%,43%, 56% quando empregue um tratamento com ozonólise simples, ozonólise catalítica com CA e com Fe/CA, respetivamente. Na remoção de cor não se notou grande melhoria.	(Lei & Li, 2014)
Efluente da indústria farmacêutica (veterinária) CQO= 1 220 mg/L CBO ₅ =524 mg/L pH=7	Reator híbrido de eletrocoagulação e ozonólise (elétrodos Al, área efetiva de 41,23 cm ² e distância entre estes de 20 cm). Catalisador: Fe-Z (zeólito carregado com ferro)	V _{efluente} =1L Voltagem=5V pH=7 C _{catalisador} =1,5 g/L Q _{ozono} =0,4 mg de O ₃ /min t _r =60 min	Atingiu-se uma remoção de 85,12% de CQO e a turbidez foi de 247 NTU para 22 NTU.	(Ikhlaq <i>et al.</i> , 2020)
Efluente da indústria farmacêutica CQO=1 390 mg/L CBO ₅ =250 mg/L pH=8	Reator com um empacotamento de anéis <i>rashing</i> de cerâmica. Catalisador: nanopartículas ZVI com um diâmetro médio de 50 nm.	V _{efluente} =1L C _{ozono} =4% (m/m) Q _{ozono} =0,8 g/h C _{catalisador} =0,1-1g/L	Atingiu-se uma remoção de CQO de 62,3%, aumentando a biodegradabilidade do efluente em 3,5 vezes. A cor e a toxicidade reduziram em 93% e 98%, respetivamente.	(Malik <i>et al.</i> , 2019)
Efluente industrial fenólico CQO=2 380-4 310 mg/L COT=740-1 380 mg/L	Garrafa <i>Schott Duran</i> com 1 L de capacidade Ozonólise catalítica: carbono granular ativado dopado com óxidos de ferro (FeO _x /CAG)	C _{ozono} =5 mg/L Q=1L/min t _r =60 min C _{catalisador} =5g/L Tamanho das bolhas 0,5-100 μm .	A remoção de CQO, COT e CBO ₅ foi de 91%,73% e 74%, respetivamente. Também se verificou um aumento da biodegradabilidade do efluente, notando-se um incremento de 0,22 para 0,64.	(Deng <i>et al.</i> , 2021)

Tabela 3.4. Resultados da literatura relativos à aplicação da ozonólise catalítica a efluentes com diversas origens (continuação).

Característica do efluente	Característica do reator	Condições operatórias	Principais resultados	Referência
Efluente proveniente de uma indústria de produção de pesticidas CQO=3 888 mg/L COT=977,5 mg/L CBO ₅ =1 333,3 mg/L pH=6,88	Reator tubular. Catalisador: nanocompósito magnético de carvão ativado modificado com Fe ₃ O ₄	V _{efluente} =250 mL Q _{ozono} =0,5 L/min t _r =120 min C _{catalisador} =4g/L	As taxas de diminuição de CQO, TOC e CBO ₅ foram de 91%, 73% e 74%, respetivamente. O rácio CBO ₅ /CQO aumentou de 0,22 para 0,64	(Ghahrechi <i>et al.</i> , 2020)
Efluente da indústria extratora de azeite CQO=3 844 mg/L CBO=730 mg/L TPh=285 mg/L	Reator semi-batch agitado com 1 L (bolhas de gás introduzidas pelo topo)	Catalisador: Mn-Ce-O; Fe-Mn-O C _{catalisador} =10 g/L C _{ozono} =40g/m ³ Q _{ozono} =500 mL/min t _r =180 min	Ozonólise simples: remoção de CQO de 10% e rácio de CBO/CQO passa para 0,34. Ozonólise catalítica: Mn-Ce-O (CQO=42% e CBO ₅ /CQO=0,51) e Fe-Mn-O (CQO=27%, CBO ₅ /CQO=0,43)	(Martins & Quinta-Ferreira M., 2011)

3.2.2. Configurações dos reatores de ozonólise

A configuração do reator onde ocorre a reação de ozonólise é de extrema importância, tendo-se investigado, por essa razão, quais as configurações tipicamente usadas quando se trata efluentes com ozono. Para além da configuração outra questão importante é o modo de operação, contínuo ou descontínuo. Esta decisão será naturalmente baseada na quantidade de efluente a tratar, espaço disponível para a instalação, custos associados, entre outros.

Na Tabela 3.5 são indicadas as configurações tradicionais de reatores de ozonólise, com referência às vantagens e desvantagens.

Uma vez que o ozono deve ser usado à medida que é produzido, a procura por configurações de reatores que potenciem a utilização deste gás de forma eficiente tem sido o principal foco de investigação. De facto, um dos problemas associados a este processo é a reduzida transferência de massa do ozono para o efluente.

A Tabela 3.6 resume algumas das propostas que foram surgindo na literatura nos últimos anos, para aumentar o desempenho do processo de ozonólise.

Tabela 3.5. Principais tipos de reatores convencionais empregues no método de ozonólise. (Adaptado de Schmitt *et al.*, 2020).

Configuração do reator	Fase dispersa	Gama de valores de K_{La} (s^{-1})	Consumo energético (kW/m^3)	Vantagens	Desvantagens
<i>Bubble column</i> com um difusor de gás poroso	Gás	0,0001-0,12	0,01-1	- operação relativamente fácil; - custo de manutenção baixo.	- hidrodinâmica complexa. - possibilidade de <i>fouling</i> nas superfícies porosas
Motor de turbina ou com difusor radial	Gás	0,01-0,2	0,5-0,4	- bom contacto entre a fase líquida e gasosa, - adaptável quando existe uma mudança no caudal de entrada do efluente.	- dispendioso devido ao consumo energético e à manutenção mecânica do equipamento.
Coluna de enchimento	Líquido	0,0004-0,07	0,01-0,2	- baixo custo de manutenção	- risco de haver incrustações
Misturador estático	Gás	0,06-0,21	10-200	- equipamento compacto com baixo custo de manutenção - mistura eficiente.	- tempo de contacto reduzido - elevado custo energético - possibilidade de incrustações
Injetor do tipo Venturi	Gás	0,06-0,21	N.D	- elevada transferência de massa e uma área interfacial gás-líquido também. - custo de manutenção baixo.	- necessidade de uma bomba para recircular a corrente

Uma outra estratégia que tem vindo a ser adotada, para além da configuração do reator, para potenciar os resultados da aplicação da ozonólise é a manipulação do tamanho das bolhas de gás em contacto com o efluente. A nanotecnologia é uma área científica emergente, que se tem destacado nos últimos anos pelos excelentes resultados nas mais diversas áreas. O tratamento de efluentes não é exceção e, no caso mais específico da ozonólise, a utilização de bolhas de ozono na micro-nano-escala pode melhorar significativamente o processo. As micro-nano-bolhas (MNB) são mais reativas devido à sua área superficial superior e, para além disso, possuem uma velocidade de ascensão menor, bem como uma carga superficial negativa, o que previne a sua coalescência e aumenta o seu tempo de vida no líquido (Malik *et al.*, 2020; Tekile *et al.*, 2017).

Tabela 3.6. Novas abordagens de configurações de reatores de ozonólise.

Configuração do reator	Vantagens	Características	Principais resultados
<i>Jet loop reactor</i> ^[1]	-simples construção; - baixo custo de investimento e manutenção; - elevada transferência de calor e massa	Reator de aço inoxidável com dois cilindros concêntricos. O ozono e o efluente são pulverizados através de um <i>nozzle</i> no tubo interior, sendo a velocidade suficiente para o fluido percorrer o reator em <i>loop</i> .	Para um caudal de ozono de 17,0 e 57,7 mg/min apresenta um K_{La} de 0,540 e 0,439 min^{-1} , respetivamente. Para o caudal mais baixo é possível dissolver 7,15 mg/L de ozono, sendo a eficiência de transferência de 3,0 kg de O_3/kWh .
<i>Oscillatory flow reactor</i> ^[2]	- capacidade de intensificar misturas multifásicas com elevada eficiência. -promover um elevado tempo de contacto, com uma boa transferência de massa.	O reator consiste numa coluna que possui no seu interior <i>baffles</i> , que funcionam como obstáculo ao movimento de fluido no sentido da parede para o centro da coluna. Há formação de remoinhos e a intensidade dos mesmos, depende da geometria da <i>baffle</i> e da frequência e amplitude de oscilação	Os valores de K_{La} podem ser até 32 vezes superiores aos obtidos com recurso a uma <i>bubble column</i> .
Célula de flotação modificada ^[3]	- zonas de elevada turbulência que permitem minimizar as limitações de transferência de massa das configurações convencionais.	Consiste num tanque cilíndrico com um rotor e com um pequeno orifício superior, onde se expele o ozono remanescente. A corrente gasosa é inserida no reator através do rotor, capaz de dispersas as bolhas.	O incremento da agitação melhora a eficiência de transferência de massa do ozono em 50%. Para uma agitação de 1500 rpm tem-se um $K_L=3,33 \times 10^{-5}$ m/s. Para 10 min de operação, o consumo energético foi de 1,39 kW/h.m ³ .
Tecnologia de contacto por fibra oca ^[4]	-dosagem controlada de ozono -apresenta uma pegada ecológica reduzida - o ozono pode ser reciclado e voltar para o gerador, favorecendo a economia do processo devido essencialmente à sua menor humidade em comparação com técnicas convencionais.	O sistema pode ser um reator tubular, preenchido com fibras ocas, sendo que a membrana atua como uma face intermédia entre as duas fases: gás e líquido. Não ocorre formação de bolhas e, por isso, o mecanismo de transferência de massa é por difusão, sendo a <i>driving force</i> o gradiente de concentração. O material da membrana afeta a eficiência do processo e deve ser selecionado tendo em conta a sua aplicação. Parâmetros como o tamanho dos poros afeta o coeficiente de transferência de massa.	Segundo alguns estudos, esta configuração apresenta rácios área superficial/volume entre 1000-10 000 m^2/m^3 , ao passo que as <i>bubble column</i> detêm apenas entre 50 e 600 m^2/m^3 . Possuem um elevado coeficiente de transferência de massa, K_{La} , com valores na gama dos 0,05-0,5 s^{-1} .

[1] (Barlak *et al.*, 2020); [2] (Al-Abduly *et al.*, 2014; Graça *et al.*, 2020); [3] (Lara-Ramos *et al.*, 2021);

[4] (Schmitt *et al.*, 2020)

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão referidos os principais materiais/reagentes utilizados durante o presente trabalho, sendo apresentada uma breve descrição das técnicas analíticas e procedimentos experimentais seguidos.

4.1. Materiais e reagentes utilizados

As amostras de efluentes industriais resultantes da produção de biodiesel a partir de OAU foram recebidas no dia 17 de junho no laboratório em recipientes de 5L. As amostras foram armazenadas a uma temperatura próxima de 4°C, para que as suas características se mantivessem o mais próximo possível das de origem. A cada ensaio as amostras foram homogeneizadas, filtradas e diluídas 100 vezes.

A Tabela 4.1 resume os principais reagentes usados e a sua função durante os ensaios de ozonólise, bem como as suas características e o seu nº de identificação CAS (*Chemical Abstracts Services*).

Tabela 4.1. Principais compostos usados no presente trabalho.

Reagente/Material	Características	CAS	Observação
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Concentração 10%(m/m)	1310-73-2	Utilização do reagente como base para controlo do pH do efluente
Ácido Clorídrico (HCl)	Concentração 10%(m/m)	7647-01-0	Utilização do reagente como ácido para controlo do pH do efluente
Cloreto Férrico (FeCl ₃)	Concentração 40%(m/m)	10025-77-1	Utilização do reagente como catalisador (dador de iões Fe ³⁺)
Catalisador <i>Polyfenton</i>	Complexo polimérico de sílica e ferro	-	Utilizado nos ensaios de ozonólise catalítica heterogénea
<i>CARULITE</i> ®	Catalisador à base de dióxido de manganês e óxido de cobre	1313-13-9	Função de destruir cataliticamente o ozono na instalação laboratorial

4.2. Técnicas analíticas

Espetrometria de absorção molecular no UV-Vis

A evolução da concentração de azul de metileno nos ensaios preliminares, bem como a leitura dos *kits* da CQO foi realizada com recurso ao espectrofotómetro HI801 *Iris Visible Spectrophotometer*. O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se na lei de *Beer-Lambert* (Equação 4.1).

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \times b \times c \quad (4.1)$$

onde A representa a absorvância, b a espessura do meio percorrido pela luz (cm), c a concentração da espécie na amostra (mg/L) e I e I_0 a intensidade da luz incidente e da que atravessa o percurso ótico, respetivamente.

Carência Química de Oxigénio

A CQO foi o parâmetro utilizado para quantificar a matéria orgânica no efluente em estudo, tendo sido avaliado com recurso a *kits* comerciais. A metodologia experimental baseia-se no método do dicromato de potássio (adaptação do método aprovado pela EPA).

Tendo em consideração o conhecimento prévio do efluente selecionou-se o *kit* cuja gama de leitura se encontra entre 0-15 000 mg de O₂/L, sendo esta a gama máxima. Dada a natureza do efluente foi necessário proceder a uma diluição, tendo-se fixado a mesma em 1:100.

O método para determinar a CQO consiste em introduzir 0,2 mL de efluente no tubo de prova, fechá-lo e, posteriormente, agitar delicadamente. Os tubos são depois colocados num termo-reator a 150°C durante 2 horas. Nesta etapa utilizou-se o termo-reator HI839800. Findado este tempo, os tubos arrefeceram até uma temperatura próxima da temperatura ambiente, para então proceder à leitura dos valores de CQO, através de um espectrofotómetro de UV-visível. Todos os acessórios mencionados acima foram adquiridos à HANNA *Instruments* e encontram-se representados na Figura 4.1.

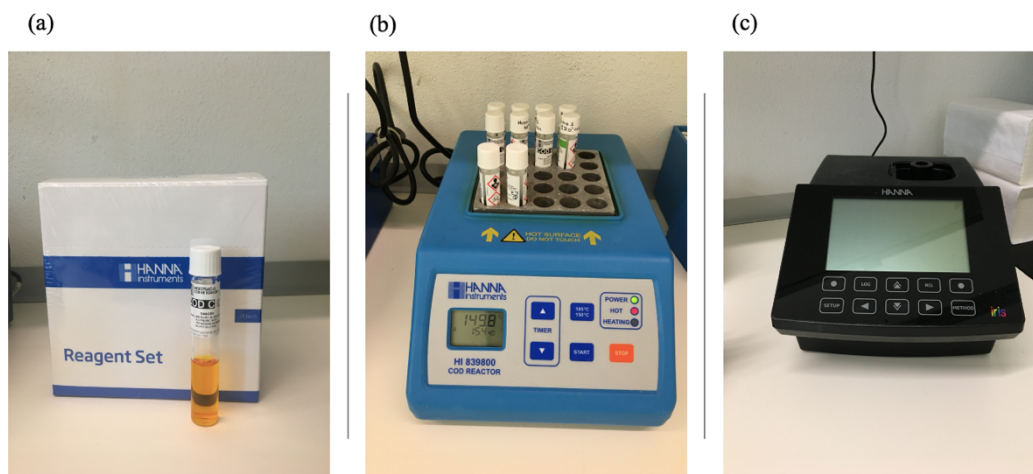


Figura 4.1. Imagem de (a) kit CQO (b) termo-reator (c) espectrofotômetro UV-visível.

Carência Bioquímica de Oxigênio

A Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO_5) quantifica a porção de matéria orgânica biodegradável na amostra, tendo por base o oxigênio consumido por microrganismos, quando a mesma é submetida um período de incubação de 5 dias, a uma temperatura constante de 20°C num ambiente escuro. Para determinar a CBO_5 utilizou-se um equipamento da *Hach Lange*, com 6 posições para garrafas com cerca de 300 mL. Dependendo da gama de CBO_5 esperada introduz-se um volume distinto de efluente. O volume usado de amostra é previsto considerando que o CBO_5 é cerca de 80% do valor de CQO da amostra.

Deve garantir-se que o efluente possui um pH neutro, entre 6,5 e 7,5, e impedir o processo de nitrificação, adicionando algumas gotas de inibidor. Para além disto, antes de fechar o frasco introduz-se um recetáculo no gargalo da garrafa com algumas gotas de uma solução de KOH, de modo a reagir com o CO_2 formado durante os 5 dias. Assim, tendo em consideração a queda de pressão medida no sensor, mostra-se um valor de CBO_5 em mg de O_2/L .

Ferro total

A medição do ferro total foi necessária para avaliar a sua influência como catalisador do processo de ozonólise. A concentração de Fe foi determinada com recurso ao fotómetro portátil da *HANNA Instruments*. O princípio subjacente a esta medição é o método da fenantrolina da EPA. Inicialmente, deve ler-se o branco, que corresponde a um volume de 10 mL efluente,

tendo sempre em conta que a gama de deteção do instrumento é 0-5 ppm. Em seguida, introduz-se o reagente específico, na forma de pó, que irá dar uma tonalidade alaranjada à amostra. A reação decorre durante 3 min no interior do fotómetro e a concentração de ferro então determinada. A Figura 4.2 mostra o equipamento e o reagente empregue.



Figura 4.2. Fotómetro e reagente necessários para a determinação da concentração de ferro total nas amostras de efluente.

Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Dissolvidos Totais

Para a determinação dos Sólidos Suspensos Totais (SST) foram utilizados filtros previamente secos (com diâmetro de 47 mm e uma porosidade de 1,2 μm), de modo a registar a sua massa ($m_{\text{filtro seco}}$). De seguida, procedeu-se à filtração de 10 mL de amostra e o filtro foi novamente seco e pesado ($m_{\text{filtro após filtração}}$). Tanto a pesagem dos filtros como a secagem dos mesmos com a amostra foram realizadas no analisador de humidade MAC 50 da RADWAG, Figura 4.3. O valor dos SST em mg/L é obtido através da Equação 4.2.

$$SST \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{m_{\text{filtro após filtração}} - m_{\text{filtro seco}}}{10} \times 10^6 \quad (4.2)$$

Simultaneamente à determinação dos SST, colocaram-se 5 mL de amostra filtrada num recipiente de alumínio, previamente seco e pesado (m_{inicial}). Os filtros ficaram na estufa a cerca de 140°C durante 30 min, de modo a evaporar todo o líquido. No final deste período, pesou-se o recipiente (m_{final}). O valor dos Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) em mg/L calcula-se através da Equação 4.3.

$$SDT \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{5} \times 10^6 \quad (4.3)$$



Figura 4.3. Equipamento utilizado para a pesagem e secagem dos filtros necessários à medição dos SST.

pH, condutividade elétrica e potencial de oxidação redução

O pH das amostras foi medido com recurso ao medidor portátil *GroLine* da *HANNA Instruments*. Já a condutividade elétrica (EC) e o potencial de oxidação redução (ORP) foram determinados com o HI2250-02, cujo fornecedor é também a *HANNA Instruments*.

4.3. Tratamentos estatístico dos dados

Parâmetros estatísticos

Ao longo do presente estudo utilizaram-se alguns parâmetros estatísticos que auxiliaram a análise e interpretação dos resultados obtidos, designadamente os indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Definição de parâmetros estatísticos.

Parâmetro	x
Medição individual variável x	x_i
Média das medições	$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$
Desvio padrão da amostra (*)	$s_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$

(*) utilizou-se o desvio padrão da amostra ao invés do populacional uma vez que a dimensão da amostra n é pequena ($n < 30$).

Outliers

Os diagramas de caixa e bigodes são representações gráficas que evidenciam a tendência central, a dispersão ou ainda o desvio da simetria de um conjunto de dados. Esta representação

gráfica possibilita a identificação e visualização dos pontos que se afastam consideravelmente dos valores centrais, designando-se os mesmos por *outliers*. A Figura 4.4 contém um esquema explicativo para a interpretação deste tipo de diagramas.

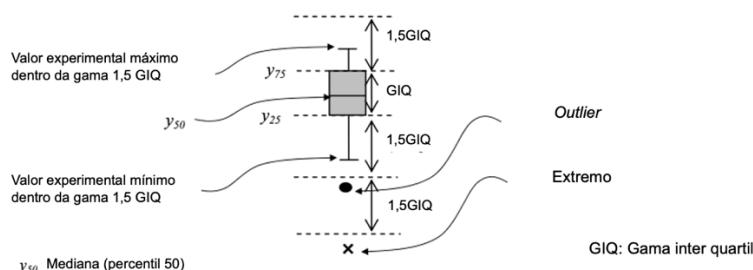


Figura 4.4. Descrição da informação contida numa representação gráfica do tipo caixa de extremos e quartis.

4.4. Procedimento experimental dos ensaios de ozonólise

Os efluentes industriais recebidos no laboratório provenientes da indústria de produção de biodiesel foram tratados através de ozonólise, numa instalação desenvolvida no âmbito deste trabalho, mostrada na Figura 4.5. A instalação inclui 1) concentrador de oxigénio 2) gerador de ozono 3) injetor do tipo Venturi 4) reator 5) caudalímetro 6) bombas de recirculação 7) vaso de expansão, 8) destruidor catalítico e 9) válvula.

Os ensaios de ozonólise foram realizados num reator com uma configuração tubular, com um *draft tube*, que corresponde a um tubo de menor diâmetro inserido internamente e, de forma concêntrica. Este possui a mesma altura, mas um diâmetro inferior. O efluente é alimentado no topo do tubo interior e sai também pelo topo, mas do tubo exterior.

No presente sistema o ozono é produzido *in situ* e, para o efeito, utilizou-se um gerador de ozono da marca *Absolute Ozone*, cujo modelo é o NANO. Este gerador necessita de ter acoplado a si um concentrador de oxigénio. Assim, o ar é bombeado para o interior do concentrador de oxigénio, onde o mesmo é separado do azoto e é então depois inserido no gerador de ozono. Este equipamento produz ozono a um caudal constante de 15 g/L, sendo que a concentração de ozono na corrente gasosa varia entre 5-10%. O único caudal que se poderia controlar é o caudal de bombeamento de ar atmosférico no concentrador, sendo que este varia de 0-5 L/min, no entanto, devido a experiências anteriores operou-se com o mesmo próximo do mínimo.

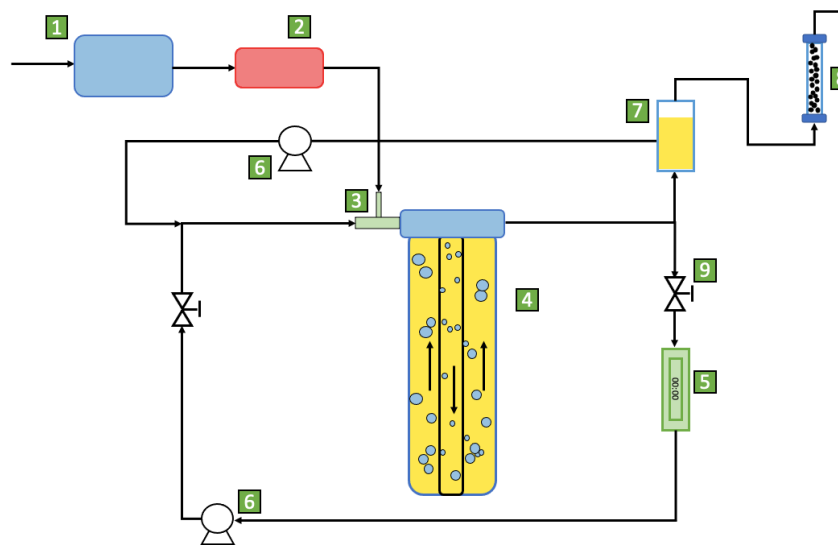


Figura 4.5. Esquema representativo do aparato experimental usado nos ensaios de ozonólise. 1) concentrador de oxigênio 2) gerador de ozono 3) injetor do tipo Venturi 4) reator 5) caudalímetro 6) bombas de recirculação 7) vaso de expansão 8) destruidor catalítico 9) válvula.

A corrente gasosa com O_3 é introduzida no reator através do injetor do tipo Venturi, que permite a sua mistura com o efluente a tratar, de modo eficiente. O reator corresponde a um vaso cilíndrico com 26 cm de altura e 10 cm de diâmetro interno. No interior do mesmo encontra-se um tubo com igual comprimento e com um diâmetro de 3,2 cm, que tem 8 furos (com um diâmetro de ~ 1 mm) na lateral, na proximidade da base do reator. Estes permitem que a corrente passe para o tubo externo e ascenda até sair no topo do reator. Esta configuração tem como objetivo duplicar o tempo de residência do ozono no reator em relação ao verificado numa coluna de borbulhamento comum, onde o ozono é injetado na base do reator. No *loop* de recirculação existe também um caudalímetro, que possibilita medir o caudal médio de recirculação imposto no sistema. O volume de efluente necessário para preencher todo o sistema (conjunto reator e linha) é cerca de 1,7L.

A instalação possui duas bombas, de modo a manter o efluente a recircular durante os ensaios. A bomba com menor capacidade, cujo caudal máximo é de 10,8 L/h, é usada para o enchimento inicial da linha, antes de iniciar os ensaios com o ozono. A bomba de maior capacidade, com um caudal máximo de 64 L/h, assegura a recirculação do efluente. Assim, do ponto de vista do efluente líquido, o sistema usado tem operação descontínua e com recirculação. Relativamente ao ozono, a operação é contínua.

Introduziu-se também um vaso de expansão no sistema de forma a garantir a separação eficiente da fase líquida e da fase gasosa, sendo esta última encaminhada para o destruidor

catalítico de ozono. O intuito da colocação deste elemento foi assegurar que o efluente líquido não entrasse no destruidor catalítico de ozono.

De facto, durante o processo de ozonólise nem todo o ozono alimentado é dissolvido e utilizado na reação, pelo que existe ozono residual no sistema. O ozono é um gás tóxico e, apesar de ser detetável a uma concentração 10 vezes inferior ao limite de toxicidade, deve garantir-se a sua eliminação num ambiente fechado. Para o efeito utiliza-se uma coluna com dióxido de manganês granulado. Para além do destruidor catalítico presente, existiu uma monitorização constante da concentração de ozono próximo da zona de trabalho para que a segurança do operador seja garantida. Para o efeito utiliza-se de um detetor portátil de ozono, série 500, fornecido pela *Aeroqual*. A Figura 4.6 mostra a instalação real usada nos ensaios de ozonólise.

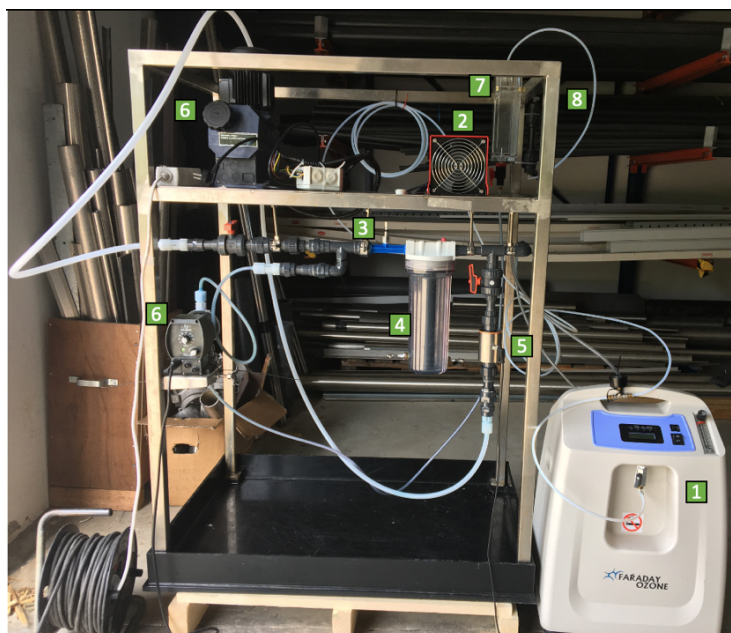


Figura 4.6. Instalação real da ozonólise. 1) concentrador de oxigénio 2) gerador de ozono 3) injetor do tipo Venturi 4) reator 5) caudalímetro 6) bomba de recirculação 7) vaso de expensão 8) destruidor catalítico.

Após a montagem desta instalação, de forma a avaliar a operacionalidade do sistema procedeu-se a dois ensaios com uma solução de azul de metileno (corante da indústria têxtil), com uma concentração de 100 ppm. Neste caso, foi possível verificar que após 10 min, a solução de azul de metileno passa a incolor. Nestes ensaios, retiraram-se amostras com um intervalo temporal de 2 min, de forma a avaliar a concentração deste composto ao longo do tempo. A concentração foi avaliada através da medição da absorvância das amostras, com recurso ao espectrofotómetro *IRIS-HI801*, cujo fornecedor é a *HANNA Instruments*. A Figura

4.7 apresenta a evolução da concentração da solução de azul de metileno ao longo do tempo de ozonólise decorrido. Note-se que para a determinação da concentração utilizou-se a curva de calibração, presente no Anexo A, já construída em estudos anteriores.

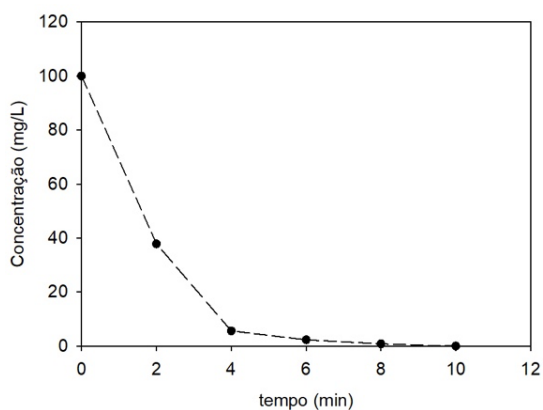


Figura 4.7. Evolução temporal da concentração da solução de azul de metileno submetida ao processo de ozonólise.

Após a realização dos ensaios preliminares com azul de metileno, o estudo do processo de ozonólise foi aplicado a efluentes reais. O ensaio iniciou-se com o enchimento do reator e da linha da instalação com a amostra de efluente, de modo a remover todo o ar existente no sistema. A amostra de efluente foi colocada em movimento no circuito de recirculação com recurso à bomba de menor caudal. O início da alimentação de ozono no sistema ocorreu após introduzir 1,7L de efluente na unidade e, nesse momento, iniciava-se a contagem do tempo. A amostragem para avaliação da evolução do teor de CQO consistiu na recolha de um pequeno volume (cerca de 20 mL) através da válvula (Figura 4.5-9), localizada entre a tubagem que liga o reator e o vaso de expansão. A primeira variável processual a ser avaliada foi o caudal e a concentração de ozono e, para tal, fixou-se o caudal de oxigénio no concentrador em 0,5, 1,0 ou 2,0 L/min. Relativamente aos estudos da influência do pH, o seu valor era ajustado à priori com NaOH ou HCl. Nos ensaios que envolveram o controlo de pH, a alimentação de O₃ era interrompida, o pH medido no vaso de expansão. Neste mesmo local, adicionava-se ácido ou base e era feita a recirculação do efluente até atingir o valor desejado. Por fim testou-se também o ozonólise catalítica, homogénea e heterogénea. No que respeita à primeira, o catalisador foi adicionado à amostra de efluente e, com o caudal de ozono fixo, iniciou-se a contagem do tempo e a introdução de ozono. Já para a catálise heterogénea, o catalisador sólido foi inserido no tubo central, aprisionado em invólucros de saquetas de chá.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho, cujo principal objetivo foi a aplicação do processo de ozonólise para tratar efluentes da indústria de produção de biodiesel.

5.1. Caracterização do efluente industrial

5.1.1. Análise da variabilidade temporal

O efluente em estudo é proveniente de uma indústria nacional de produção de biodiesel, que utiliza OAU como matéria-prima. O objetivo do presente estudo é avaliar a possibilidade de introduzir um tratamento de ozonólise entre os processos atualmente existentes: eletrocoagulação e tratamento biológico. A Figura 5.1 mostra um esquema simplificado da sequência dos processos de tratamento de efluentes que se pretende implementar, sendo que os estudos realizados foram apenas dedicados à ozonólise.



Figura 5.1. Esquema representativo do sistema de tratamento que se pretende implementar na indústria em estudo.

A variabilidade da matéria-prima utilizada (óleos alimentares usados-OAU) para a produção de biodiesel induz, naturalmente, alguma variabilidade no efluente gerado. Por esse motivo, é primordial proceder à análise de dados disponíveis acerca da variabilidade das principais propriedades do efluente. A Figura 5.2 mostra a evolução temporal, ao longo de cerca de 1 ano, de 8 variáveis relevantes para o tratamento dos efluentes de biodiesel. Estes dados são referentes ao efluente após a célula de eletrocoagulação.

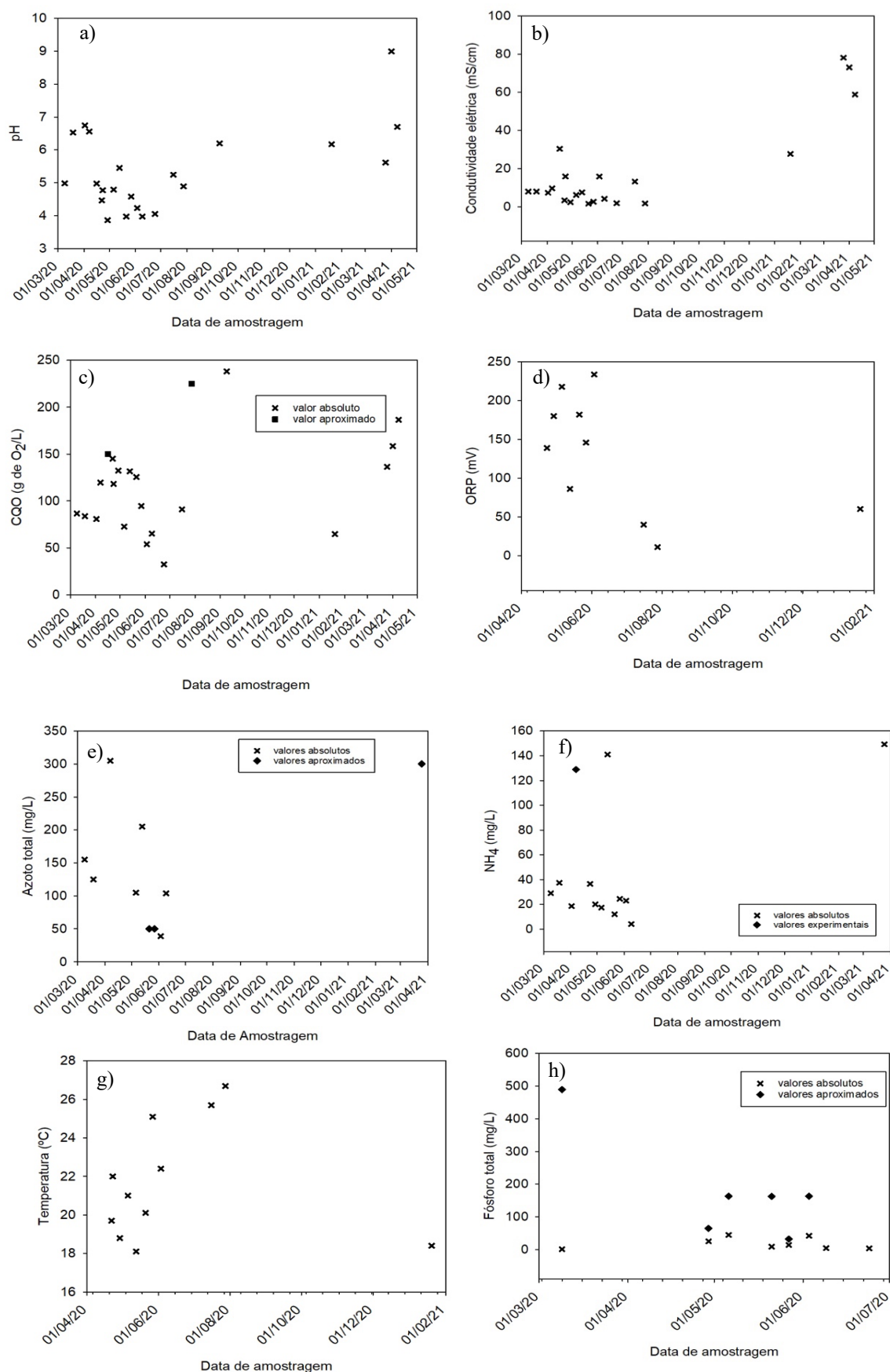


Figura 5.2. Caracterização do efluente de biodiesel com base na avaliação da evolução (a) do pH (b) ; condutividade (c) da CQO (d) ORP (e) azoto total (f) NH₄ (g) temperatura e (h) fósforo total.

Adicionalmente, com o intuito de perceber a tendência central dos resultados pertencentes a cada parâmetro em estudo, bem como a sua dispersão/simetria e ainda a identificação de valores atípicos procedeu-se à construção de diagramas de extremos e quartis de cada variável. Os pontos atípicos, ou também designados como *outliers*, podem influenciar significativamente as ilações tiradas da análise dos resultados e, por isso, a sua identificação e eliminação é fundamental. A Figura 5.3 mostra os diagramas de caixa e bigodes para cada uma das variáveis que se pretende analisar.

A partir da análise da Figura 5.2 a) é possível constatar que o pH do efluente após PEC tende a ser ácido, consequência do processo de biodiesel empregue. Com a Figura 5.3 a) comprova-se que o valor de pH alcalino, pH=9, é considerado um *outlier* e, deve por isso, ser descartado.

Um parâmetro que é essencial avaliar é a condutividade elétrica do efluente, visto que um dos processos de tratamento implementados é eletroquímico. Em adição, a condutividade é um parâmetro de extrema importância pois é uma medida da quantidade de sólidos inorgânicos e sais dissolvidos no efluente, sendo esta superior para uma quantidade de substâncias maior. Quanto maior for a salinidade do efluente menor é a quantidade de oxigénio dissolvido e, por isso, faz com que o tratamento biológico à priori não tenha a eficiência desejada. A partir da análise da Figura 5.2 b) percebe-se que a condutividade do efluente é geralmente inferior a 20 mS/cm à exceção dos valores medidos no primeiro trimestre do ano, que denotam um aumento significativo nesta variável. Com a ajuda do diagrama de caixa e bigodes, Figura 5.3 b), conclui-se que duas das três últimas medições não devem ser tidas em conta para a análise estatística dos resultados. Estes valores discrepantes podem ser resultado de anomalias processuais e deturpam a análise destes dados.

A CQO, como é possível verificar a partir da ilustração presente na Figura 5.2 c), é uma das variáveis que exhibe maior variabilidade justificando a dificuldade de tratamento deste tipo de efluentes. Tendo em consideração a Figura 5.3 c), a gama de valores típica da CQO, para o espaço temporal em análise, encontra-se entre 58-215 g de O₂/L existindo, por isso, 4 *outliers* neste conjunto de dados.

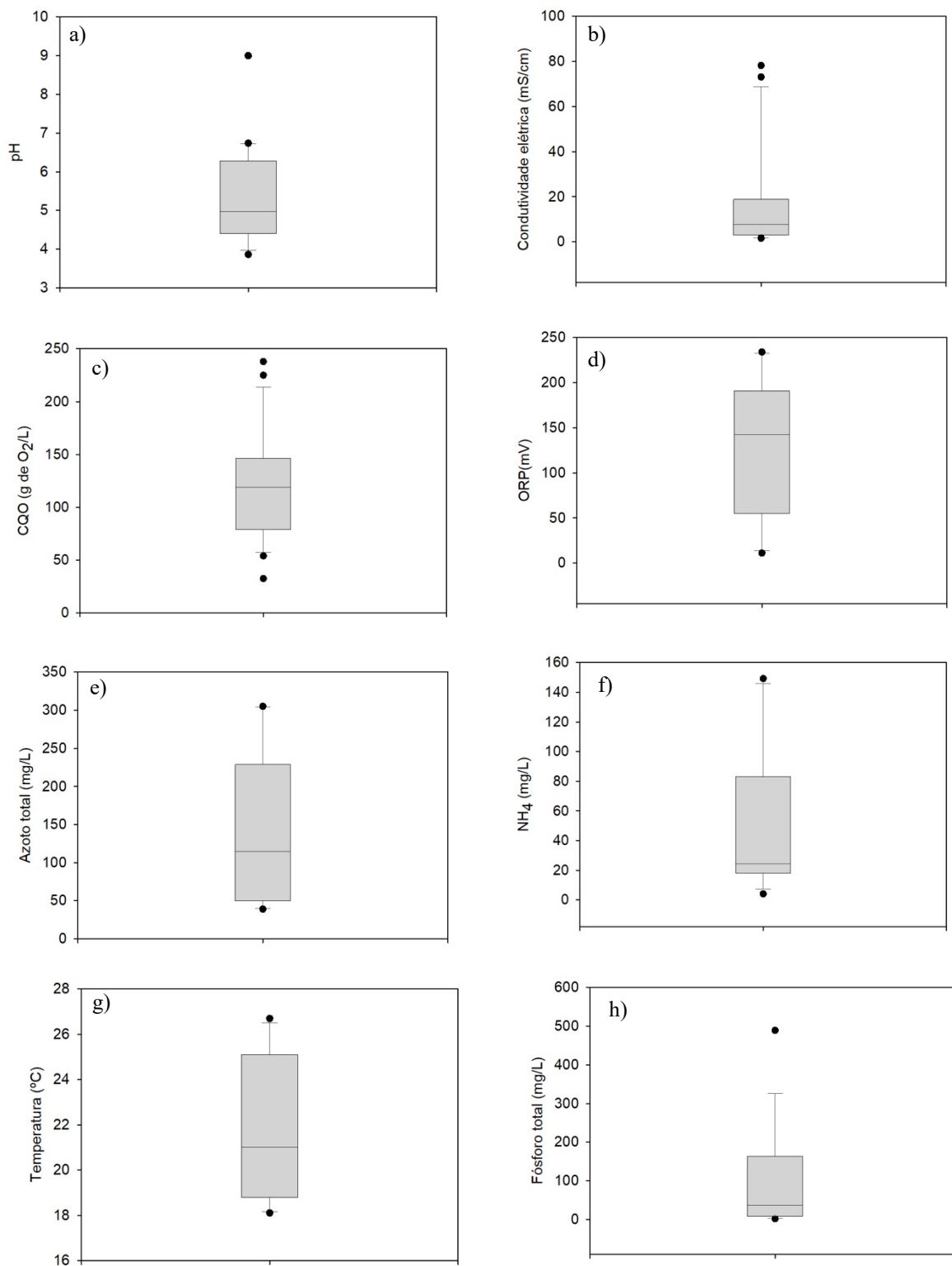


Figura 5.3. Diagrama de caixa e bigodes da variável (a) pH (n= 21) (b) condutividade (n=21) (c) CQO (n=21) (d) ORP (n=10) (e) azoto total (n=10) (f) NH₄ (n=13) (g) temperatura(n=11) h) fósforo total (n=14).

A monitorização do valor de ORP do efluente permite inferir qual a reação, oxidação ou redução, que é propício ocorrer, ou que ocorreu quando a sua medição é feita antes e após tratamento. Um valor de ORP positivo indica o potencial de oxidação do efluente, sendo que este será tão mais superior quanto maior a presença de agentes oxidantes, como é o caso do oxigénio (Gerardi, 2013). Considerando a Figura 5.2 d) e 5.3 d) o ORP do efluente é positivo, sendo que não existe nenhum valor que não deva ser tido em conta.

Parâmetros como fósforo total, azoto total e azoto amoniacal, cujos VLD definidos no Decreto-Lei são de 10 mg de P/L, 15 mg de N/L e 10 mg de NH₄/L, respetivamente, possuem, no efluente em estudo, valores superiores ao especificado. Através da Figura 5.2 percebe-se que estes parâmetros não têm uma gama bem definida, indentificando-se também um *outlier*, Figura 5.3, no caso do NH₄. A proporção de azoto e fósforo tem um papel preponderante na etapa de tratamento biológico pois, caso esta não seja ideal, pode limitar o crescimento microbiano, por isso, o conhecimento da sua concentração é essencial.

A temperatura, Figura 5.2 g) e 5.3 g), é uma das variáveis que apresenta maior constância, sendo o seu valor semelhante à temperatura ambiente, não se identificando qualquer ponto discrepante.

5.1.2. Caracterização dos efluentes estudados

Como foi possível verificar após a análise dos dados de caracterização do efluente ao longo de cerca de 1 ano, a indústria de biodiesel gera efluentes com elevada variabilidade. Este facto é muito relevante para os processos que se pretendem implementar industrialmente, que têm de ter a versatilidade para obter a eficiência pretendida, independentemente de carga poluente inicial. Tal como foi indicado na Secção 4.1, os estudos laboratoriais do presente trabalho tiveram por base o efluente que precede este tratamento PEC (TH1) e o efluente após o PEC (TH2). Estas duas amostras foram recolhidas dia 17 de junho de 2021, tendo cada uma cerca de 10L, as quais foram armazenadas num reservatório a uma temperatura de 4°C até à sua utilização.

Inicialmente, em testes preliminares, amostras de efluentes brutos (TH1 e TH2) foram tratadas pelo processo de ozonólise na instalação laboratorial. No entanto, foi desde logo evidente que essa não seria a via mais adequada para testar a unidade laboratorial. De facto, a carga poluente dos efluentes em estudo é demasiado elevada para a capacidade de produção de

ozono. Por outro lado, parte da matéria orgânica está na forma suspensa, o que aumenta a complexidade do processo. Assim, decidiu-se fazer uma filtração grosseira prévia, com recurso a um filtro convencional de café (referidas como TH1f e TH2f).

A Figura 5.4 mostra os efluentes brutos, tal como foram recebidos no laboratório da VentilAQUA após recolha na indústria nacional de produção de biodiesel. A Figura 5.5 permite comparar visualmente o efeito da filtração de cada um dos efluentes.

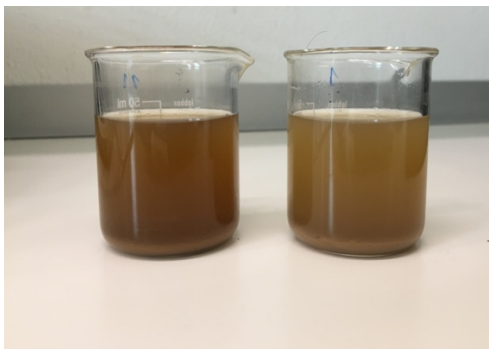


Figura 5.4. Amostra do efluente TH1 (à esquerda) e TH2 (à direita).

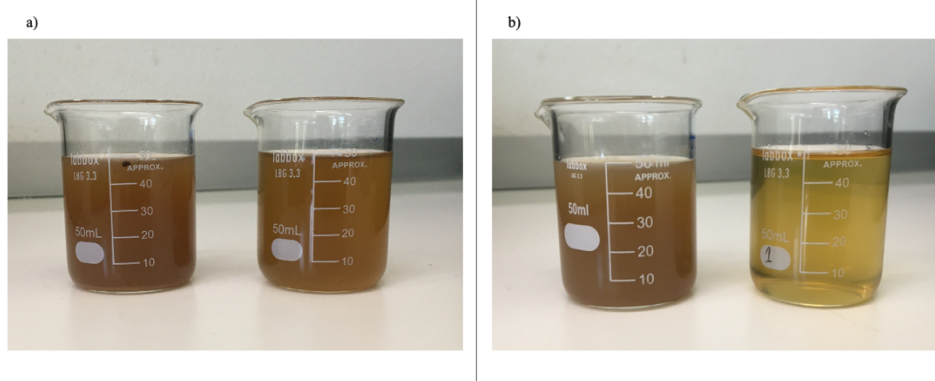


Figura 5.5. Efluente a) TH1 bruto (esquerda) e após filtração (direita) b) TH2 bruto (esquerda) e após filtração (direita).

A Tabela 5.1 resume algumas das propriedades medidas nos efluentes brutos TH1 e TH2, bem como após filtração TH1f e TH2f. Através da análise da Figura 5.4 e da Tabela 5.1 pode constatar-se que os efluentes TH1 e TH2 possuem uma quantidade considerável de sólidos suspensos. Após filtração, a Figura 5.5 evidencia o aclaramento de cada efluente, sendo mais evidente no TH2f.

Tabela 5.1. Caracterização físico-química das amostras de efluente utilizadas no âmbito deste trabalho.

	TH1($\bar{x} \pm s_x$)	TH1f($\bar{x} \pm s_x$)	TH2($\bar{x} \pm s_x$)	TH2f($\bar{x} \pm s_x$)
CQO (g de O ₂ /L)	226,27 ± 2,27	200,73 ± 9,33	142,00 ± 2,30	132,87 ± 2,72
CE (mS/cm)	40,8	37,1	51,3	49,4
pH	3,17	3,17	5,51	5,51
SST (g/L)	2,93 ± 6,13	-	14,8 ± 1,23	-
SDT (g/L)	111,47 ± 9,58	111,47 ± 9,58	22,54 ± 5,46	22,54 ± 5,46

5.2. Tratamento do efluente por ozonólise

Como já foi mencionado anteriormente, os ensaios analisados nesta secção, terão por base o efluente real da indústria de produção de biodiesel a partir OAU, TH1 e TH2, após filtração e diluição realizadas no laboratório.

Nos subcapítulos subsequentes que se seguem discutir-se-á a influência da variação de alguns parâmetros na eficiência do tratamento com ozono nos efluentes em estudo, apesar de nem todos os parâmetros terem sido avaliados nos dois tipos de efluentes.

5.2.1. Efeito do caudal e concentração de ozono

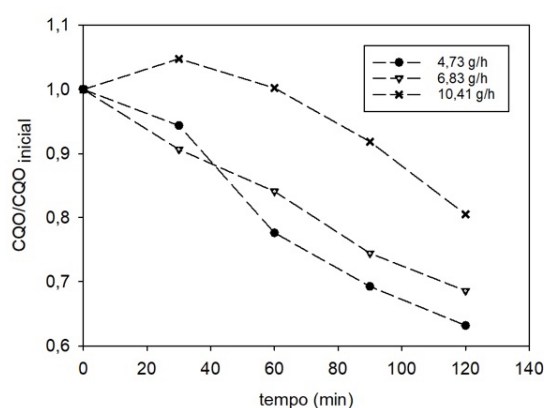
Tal como mencionado na Secção 4.4 deste trabalho, o gerador de ozono usado na instalação laboratorial não permite a manipulação do caudal de ozono. É apenas possível variar o caudal debitado pelo concentrador de oxigénio. O caudal de ozono é inferido indiretamente, segundo dados do fornecedor, encontrando-se os mesmos explicitados no Anexo B.

Tendo em conta esta limitação da instalação, foi avaliada a evolução temporal da CQO do efluente TH2f durante 120 min de ozonólise, para três caudais distintos de oxigénio, nas condições indicadas na Tabela 5.2. Os resultados obtidos nestas condições podem ser observados na Figura 5.6.

Dos três caudais mássicos testados aquele que se destaca por ser menos favorável é o de 10,4 g/h de ozono, uma vez que conduz a um menor decréscimo de carga orgânica ao fim de 120 min ($CQO/CQO_{\text{inicial}}=0,80$). Apesar de o efluente estar em contacto com uma quantidade superior de ozono por unidade de tempo, a concentração de ozono no gás é menor neste caso (6,52%), ou seja, a *driving force* para a transferência de massa é menor. Por outro lado, sendo o caudal maior, o tempo de residência é menor neste caso o que dificulta a solubilização do ozono na matriz.

Tabela 5.2. Condições operatórias dos ensaios realizados para avaliar a influência do caudal de ozono na eficiência do processo.

Parâmetros	Ensaio Experimentais		
	E1	E2	E3
pH original do efluente	5,51	5,51	5,51
pH após diluição	6,33	6,87	6,45
Q _{médio} de circulação(L/min)	0,93	0,97	0,91
Q _{oxigénio} (L/min)	1,00	0,50	2,00
Q _{ozono} (g/h)	6,83	4,76	10,41
C _{ozono} (%m/m)	8,55	11,92	6,52
CQO/CQO _{inicial}	0,632	0,685	0,805

**Figura 5.6.** Evolução temporal da CQO/CQO_{inicial} do efluente TH2f em função do caudal de alimentação de ozono ao reator.

No que diz respeito aos caudais mais baixos (ensaios E1 e E2), após 120 min de operação atingiu-se uma percentagem de remoção de 36,8% e 31,4% para um caudal de ozono de 6,83 g/h e 4,76g/h, respetivamente. Este pequeno incremento pode ter origem no facto da concentração de O₃ no gás ser superior no E2 (11,92%). Deve notar-se que existem vários parâmetros que determinam a eficiência do processo. Para além da concentração e do caudal de O₃ também o coeficiente de transferência de massa é relevante neste caso. De facto, Karamah *et al.*, (2010) demonstraram que um aumento na velocidade de introdução do gás no meio líquido de 5 m/s para 11,5 m/s resulta num aumento de cerca de 4% no k_La. Verificaram também que existe um aumento do *hold-up* do gás, o que potencia a área de contacto entre as fases e promove, conseqüentemente, a dissolução do ozono.

Deve ressaltar-se de novo que, idealmente, estas variáveis deveriam ser avaliadas de forma isolada pois, segundo dados da literatura, a eficiência do processo é potenciada pelo aumento quer do caudal de ozono inserido, quer pela concentração do mesmo na alimentação do reator. Contudo, o funcionamento do gerador de ozono usado neste estudo é a descarga de

barreira dielétrica, que assenta numa tecnologia de plataforma microfluídica. Assim, a corrente de alimentação rica em oxigénio passa por um campo elétrico de elevada energia, situando-se o mesmo entre dois elétrodos especiais. Este campo elétrico causa a quebra da molécula de oxigénio, originando radicais de elevada reatividade, responsáveis pelo surgimento da molécula de ozono. Naturalmente, quando aumentamos o caudal de oxigénio debitado pelo concentrador de O₂, o tempo de residência destas moléculas no campo elétrico é inferior e, por esse motivo, não existe tempo suficiente para a reação e a concentração de O₃ na corrente de saída é também diminuída.

Apesar de não ser possível fixar o caudal e aumentar a concentração de ozono na corrente de gás, tal como mostraram os resultados, isto seria vantajoso para o processo, uma vez que a solubilidade do ozono no efluente aumenta para concentrações superiores do mesmo na corrente de alimentação, tal como foi demonstrado por Al-Abduly *et al.*, (2014) no seu estudo. Segundo a lei de Henry, o aumento da concentração e, conseqüentemente da pressão parcial do ozono, faz com que a sua dissolução no meio seja facilitada.

Fixou-se o caudal de 6,83 g de O₃/h para os restantes ensaios. De referir ainda que o aumento do tempo de operação possibilita uma remoção de matéria orgânica superior, no entanto fixou-se um tempo de ozonólise de 120 min para os ensaios subsequentes. O ensaio E1 será considerado o ensaio “base” pois o caudal será o fixado para os restantes ensaios e não se introduziu qualquer alteração no pH do efluente diluído.

5.2.2. Efeito do pH inicial

Como já se referiu na Secção 2.5.2 deste trabalho, o pH inicial do efluente é um dos parâmetros fulcrais para a otimização do processo de ozonólise, uma vez que, esta mesma variável define qual a via reativa preferencial do ozono.

O pH inicial do efluente TH2 usado para os ensaios é de 5,79. Contudo, com a diluição de 1:100 e, após filtração, este passa a situar-se entre um pH de 6-7. O incremento de pH nos ensaios de gama básica foi conseguido com recurso a uma solução de NaOH (10%), já para o ensaio cujo pH se encontrava na gama ácida utilizou-se uma solução de HCl (10%). A Tabela 5.3 mostra as condições operatórias dos ensaios realizados com o intuito de avaliar o efeito do pH na eficiência do processo de ozonólise. Note-se que o volume de ácido e base referido foi adicionado a 2L de amostra de efluente diluído.

Tabela 5.3. Condições operatórias dos ensaios realizados para inferir a influência do pH inicial do efluente TH2f na eficiência do processo.

Parâmetros	E4	E5	E6	E7	E8
pH original do efluente	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51
pH após diluição	6,33	6,61	7,01	6,81	7,12
pH do ensaio	6,33	9,56	11,01	12,28	2,4
V _{HCl} (mL)	-	-	-	-	1,30
V _{NaOH} (mL)	-	5,5	9,7	24,00	-
Q _{médio de circulação} (L/min)	0,93	0,91	0,92	0,89	0,87
Q _{oxigênio} (L/min)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Q _{ozono} (g/h)	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83
C _{ozono} (%m/m)	8,55	8,55	8,55	8,55	8,55

Na Figura 5.7 a) encontra-se representada a redução da CQO ao longo do tempo, de modo a ilustrar a relevância do pH inicial do efluente na eficiência do processo.

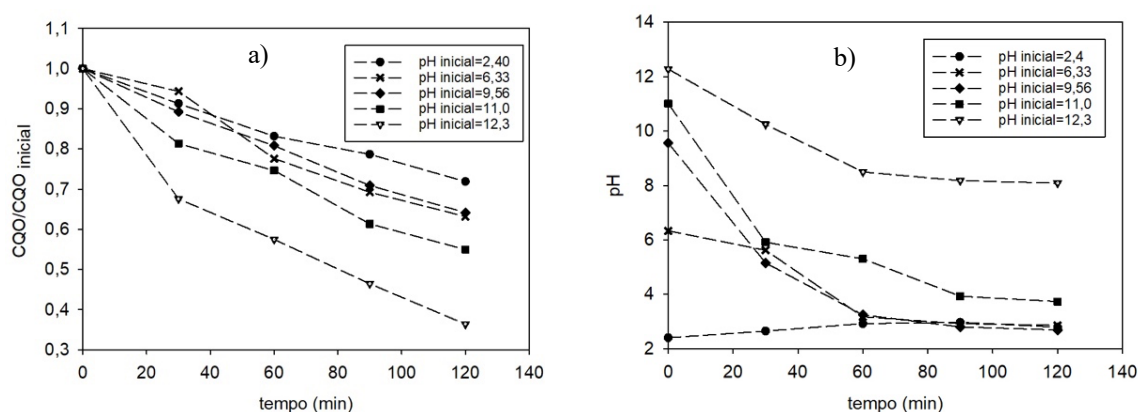


Figura 5.7. (a) Evolução temporal da CQO/CQO inicial do efluente TH2f para diferentes valores de inicial (b) Evolução do pH do efluente TH2f durante os ensaios de ozonólise.

Analisando o desempenho do processo após 2h de ozonólise constata-se que quanto mais alcalino é o pH inicial do efluente, maior é a remoção da carga orgânica. Tendo em consideração os pH testados, constata-se que a eficiência da ozonólise a pH mais alcalino foi cerca de 2,3 vezes superior à obtida com o pH mais ácido.

Tendo em consideração os fundamentos teóricos da ozonólise, quando a mesma ocorre em meio alcalino, são os radicais hidroxilo as espécies oxidantes predominantes, menos seletivas que o ozono, e que neste caso permitem atingir uma remoção superior de matéria orgânica

A literatura tem vindo a destacar a influência do pH inicial na ozonólise, de modo a tratar efluentes, para atingir a redução de carga orgânica, da cor ou de odores (Sajjad *et al.*, 2021).

Contudo, no presente estudo foi possível verificar que o pH do efluente pode sofrer alterações significativas durante o processo de ozonólise. A Figura 5.7. b) mostra a evolução do pH, avaliado em intervalos temporais de 30 min.

Atendendo à evolução temporal do pH no processo de ozonólise, verifica-se que à exceção do ensaio cujo pH inicial foi de 12,28, as amostras exibiam um carácter ácido no final do ensaio de ozonólise. Quanto ao ensaio cujo pH inicial foi de 2,4, o seu valor manteve-se praticamente constante ao longo do tempo.

Este comportamento foi anteriormente mencionado por (Lucas *et al.*, 2009, Lei & Li, 2014, Poznyak *et al.*, 2007), quando o objetivo foi a remoção da carga orgânica de efluentes das indústrias vinícola e papelreira, ou para remoção da cor de um efluente têxtil, respetivamente. Lucas *et al.*, (2009) atribuiu o decréscimo do pH à formação de ácidos dicarboxílicos, bem como pequenas moléculas orgânicas ácidas. Adicionalmente, uma justificação plausível diz respeito à dissolução do dióxido de carbono no efluente, resultante do processo de mineralização dos compostos orgânicos. De facto, a mineralização total da matéria orgânica origina dióxido de carbono, água e iões inorgânicos. Assim, relativamente à dissolução do CO₂ em soluções aquosas, importa considerar os equilíbrios das Equações 5.1 a 5.3.



Também Lei & Li, (2014) e Anastasia *et al.*, (2013) reportaram que quando o pH inicial do meio possui um carácter ácido o valor tende a manter-se constante, em virtude da baixa solubilidade do dióxido de carbono e da formação de ácidos carboxílicos na presença de iões de hidrogénio. Na prática, a variação de pH verificada no efluente depende das moléculas disponíveis para reagir com o ozono ou com os radicais hidroxilo. Como não se espera que haja uma mineralização total deve investigar-se os produtos intermédios do processo de oxidação.

Apesar de não ter sido possível caracterizar o efluente a nível molecular, pode admitir-se que o efluente da indústria de biodiesel terá na sua composição ácidos gordos, glicerol e metanol e que estes são os maiores responsáveis pela elevada carga orgânica que os caracteriza. Segundo Pinar Tanatti *et al.*, (2019), o PEC já implementado na instalação em estudo, pode remover de

forma praticamente total os ácidos gordos. Assim, o efluente deverá ter ainda quantidades substanciais de metanol e glicerol.

De acordo com Zheng *et al.*, (2010) o glicerol pode originar diversos compostos quando submetido a processos de oxidação, tal como ilustra a Figura 5.8.

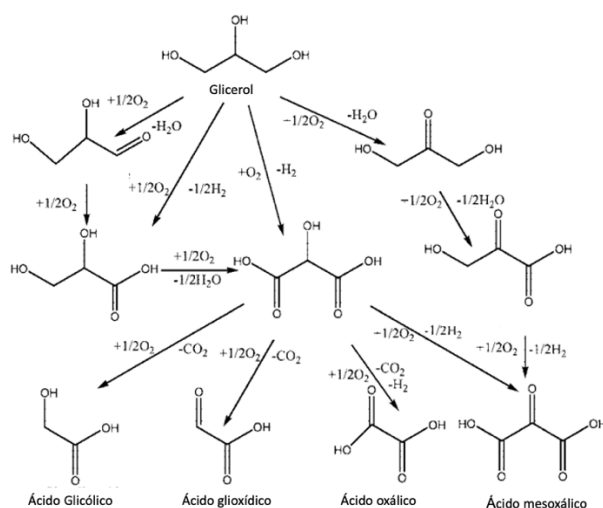


Figura 5.8. Rede reacional de oxidação do glicerol. (Adaptado de Zheng *et al.*, (2010)).

Deste modo, pode assumir-se que existe formação de diversos compostos de carácter ácido a partir do glicerol durante a ozonólise, que podem contribuir para o abaixamento do pH.

No que diz respeito ao metanol, os produtos reacionais formados dependem da via de reação predominante no sistema. Segundo Elmghari-Tabib *et al.*, (1982), quando o ozono reage diretamente com um álcool não existe quebra da cadeia e há formação de um aldeído e de um ácido carboxílico. Também Rakovsky *et al.*, (2013) refere que quando o metanol reage com o ozono dá origem a ácido etanoico (CH_3COOH) e metanal (CH_2O). Na situação em que a via preferencial é a via indireta, ou seja, quando os radicais hidroxilo são os agentes oxidantes, é reportada a formação de formaldeído, ácido fórmico e o ião formato. Deve notar-se que, mais uma vez, o pH tem um papel crucial no processo de ozonólise sendo que os dois primeiros produtos apresentam maior ocorrência quando o pH é neutro e o último quando o pH é mais ácido (Monod *et al.*, 2000).

Numa tentativa de avaliar o impacto que um controlo do pH teria no desempenho global do processo, procedeu-se a uma série de ensaios em que o pH da amostra foi corrigido para o pH inicial em intervalos de 30 min.

Testou-se ainda a influência do pH inicial do efluente para uma carga orgânica superior, especificamente para o efluente TH1f. A Tabela 5.4 resume as condições operacionais dos ensaios aos quais TH1f foi submetido.

Tabela 5.4. Condições operatórias dos ensaios realizados para inferir a influência do pH inicial do efluente TH1f na eficiência do processo.

Parâmetros	E9	E10	E11
pH original do efluente	3,92	3,92	3,92
pH após diluição	5,81	6,30	6,17
pH do ensaio	12,18	11,27	6,17
V _{HCl} (mL)	-	-	-
V _{NaOH} (mL)	20,0	17,4	14,7
Q _{médio} de circulação (L/min)	0,92	0,81	0,82
Q _{oxigênio} (L/min)	1,00	1,00	1,00
Q _{ozono} (g/h)	6,83	6,83	6,83
C _{ozono} (%m/m)	8,55	8,55	8,55

As Figuras 5.9 a) e b) representam o decréscimo da CQO e do pH verificado durante o processo de tratamento com ozono, respetivamente.

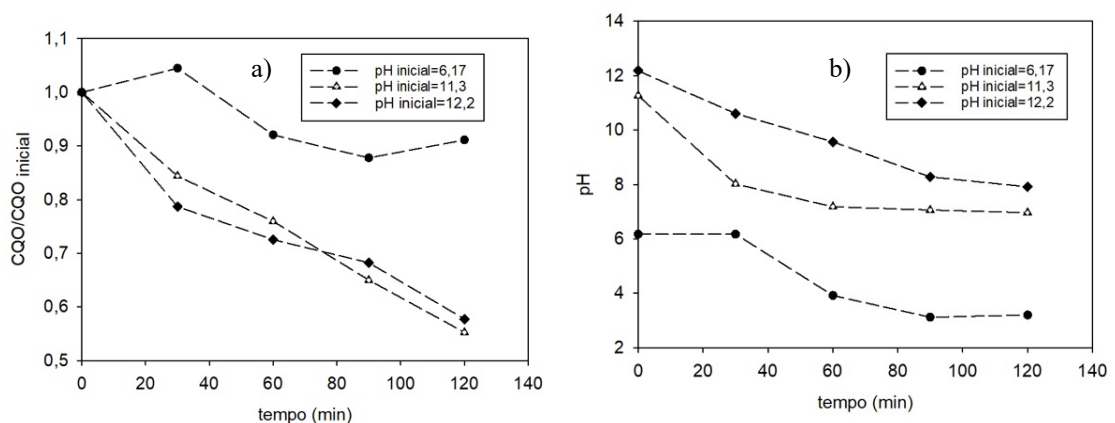


Figura 5.9. (a) Evolução temporal da CQO/CQO inicial do efluente TH1f para diferentes valores de pH inicial (b) Evolução do pH do efluente TH1f durante os ensaios de ozonólise.

Constata-se, mais uma vez, a influência positiva do pH alcalino no processo de ozonólise. A remoção da CQO para pH neutro é cerca de 3,7 vezes inferior em comparação com a remoção máxima para os pH alcalinos testados.

Tendo em consideração apenas os ensaios E9 e E10 percebe-se que, quando o processo ultrapassa 1h de operação, o pH mais baixo pode ser mais vantajoso, uma vez que há uma remoção superior de matéria orgânica e o volume de base usado é menor.

Tal como se previa, como a CQO inicial do efluente é substancialmente superior no caso do efluente TH1f não se verifica uma eliminação tão elevada quanto a verificada no efluente TH2f. No primeiro caso conseguiu-se eliminar cerca de 64% da CQO, enquanto no segundo caso a remoção foi apenas de 45%.

5.2.3. Efeito do controlo do pH

Os ensaios de ozonólise para testar o efeito do controlo de pH decorreram durante 120 min, parando a injeção de ozono a cada 30 min para que fosse possível a medição e correção do pH com uma solução de NaOH. O tempo de paragem não foi contabilizado para o tempo total de ensaio. As condições operacionais foram as mesmas das usadas no Ensaio E5 e E6, descritos na secção anterior, sendo o pH inicial de 9,56 e 10,8, respetivamente.

As Figuras 5.10 a) e b) mostram a evolução da razão CQO/CQO_{inicial} atingida em cada intervalo de 30 min e do pH com as correções a cada 30 min, respetivamente.

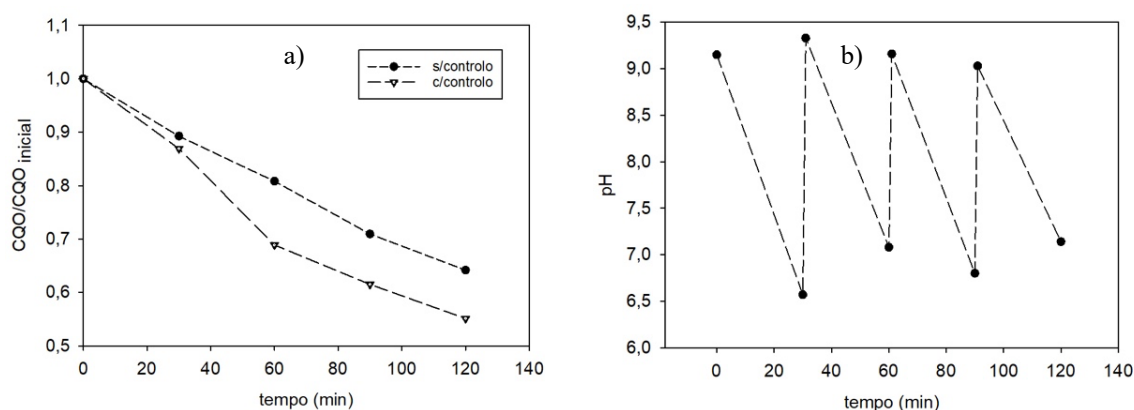


Figura 5.10. a) Influência do controlo de pH na remoção da CQO do efluente em estudo para um pH inicial de 9,15; b) evolução do pH em função do tempo.

A partir da análise da Figura 5.10 a) é possível constatar que se atinge uma remoção de carga orgânica 10% superior quando não existe controlo de pH, após 120 min de ozonólise. Apesar da dificuldade verificada em controlar esta variável no sistema experimental usado no laboratório, a nível industrial é uma prática comum e, por isso, estes resultados são interessantes quando se considera um possível *scale-up*. A variação de pH nos primeiros 30 min diminui até cerca de 6,5, sendo possível manter o pH na gama de 6,5 a 9,33, Figura 5.10 b). Como os radicais hidroxilo são menos seletivos que o ozono, há uma maior oxidação dos compostos presentes, resultando nesta melhoria face ao ensaio sem qualquer controlo.

No ensaio em análise, ao fim de 1h de ozonólise, garante-se uma remoção de CQO praticamente igual à atingida em 1h30 min de operação, quando não existe qualquer acerto do pH. Isto permite inferir que a adição controlada de base ao efluente ao longo do tempo de operação poderá ser uma vantagem, uma vez que existe uma diminuição do tempo de operação e dos gastos energéticos associados ao processo.

Adicionalmente, realizou-se outro ensaio, mas desta vez para comparar com o Ensaio 6, de forma a perceber se a correção do pH teria um efeito semelhante quando o pH inicial é superior. O pH inicial neste caso foi de 10,8 e o mesmo foi medido e ajustado em incrementos temporais também de 30 min. O decréscimo relativo à carga orgânica bem como a evolução do pH ao longo do tempo de ozonólise encontram-se exibidos nas Figuras 5.11 a) e b), respetivamente.

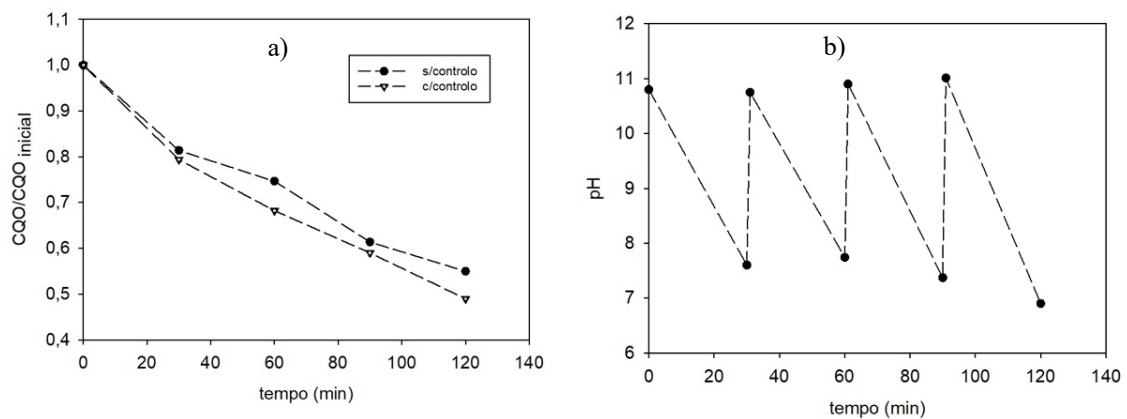


Figura 5.11. a) Influência do controlo de pH na remoção da CQO do efluente em estudo para um pH inicial de 10,8; b) evolução do pH em função do tempo.

Estes resultados mostram que a diferença de eficiências não foi tão elevada quanto aquele cujo pH inicial foi de 9,15.

Quando se procede a um ajuste temporal do pH atinge-se uma remoção de 48,9% da CQO, ao passo que no ensaio em que não se impõe qualquer interferência no sistema esta remoção alcança 54,9%. Deste modo, atingiu-se uma melhoria de 6% com controlo de pH.

Tendo em consideração os resultados anteriormente discutidos pode concluir-se que cada caso tem de ser analisado de forma particular, para que seja possível tomar a decisão baseada nas potenciais vantagens em controlar ou não o pH. Para tomar uma decisão com mais certeza é importante que se avalie o controlo de pH, mas com recurso a um controlador que faça o ajuste da variável em tempo real, e não apenas com intervalos de 30 min.

5.3. Tratamento do efluente por ozonólise catalítica

5.3.1. Catálise homogênea com FeCl_3

O objetivo destes ensaios foi avaliar qual o papel do íon Fe^{3+} no desempenho da ozonólise, pois o efluente após PEC possui uma concentração significativa de ferro. De ressaltar que para simular corretamente o efluente gerado da TH2f deveria introduzir-se um determinado rácio entre íons ferro divalente e trivalente. (Lakshmanan et al., 2009)

O FeCl_3 é um composto habitualmente usado como coagulante e, por esse motivo, é imperativo que o pH seja ácido para não existir precipitação sob a forma de hidróxidos ferrosos, como é o caso do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Zhu & Xu, (2004) constataram que, para tratar uma solução de fenóis e ácido oxálico utilizando $\text{Fe}(\text{III})$ como catalisador, atingiram uma maior remoção de CQO quando o pH usado foi de 2,8, em comparação com 3,9. Outros estudos também reportaram o pH próximo de 3 é o pH ideal quando se emprega íons férricos como catalisadores. (KISHIMOTO & UENO, 2012; Maroneze et al., 2014)

Assim, procedeu-se a vários ensaios em que o pH inicial foi cerca de 3, foi-se aumentando gradualmente a concentração de Fe no meio. A Tabela 5.5 resume as condições usadas nestes ensaios.

Tabela 5.5. Condições operatórias dos ensaios realizados para avaliar a influência da adição de FeCl_3 na eficiência do processo de ozonólise usando o efluente TH2f.

Parâmetros	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E18
pH original do efluente	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51
pH após diluição	7,12	6,95	6,07	7,63	7,20	6,93	7,20
pH do ensaio	2,4	2,5	2,47	2,72	2,68	2,39	2,87
V_{HCl} (mL)	1,3	1,5	1,7	1,1	1,4	1,2	1,6
C_{Fe} (ppm)	-	5	10	15	20	50	100
$Q_{\text{médio de circulação}}$ (L/min)	0,86	0,95	0,88	0,93	0,90	0,89	0,87
$Q_{\text{oxigênio}}$ (L/min)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Q_{ozono} (g/h)	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83	6,83
C_{ozono} (%m/m)	8,55	8,55	8,55	8,55	8,55	8,55	8,55

Nas Figuras 5.12 a) e b) encontra-se representada a evolução da carência química de oxigênio para diversas concentrações iniciais de Fe, bem como a do pH.

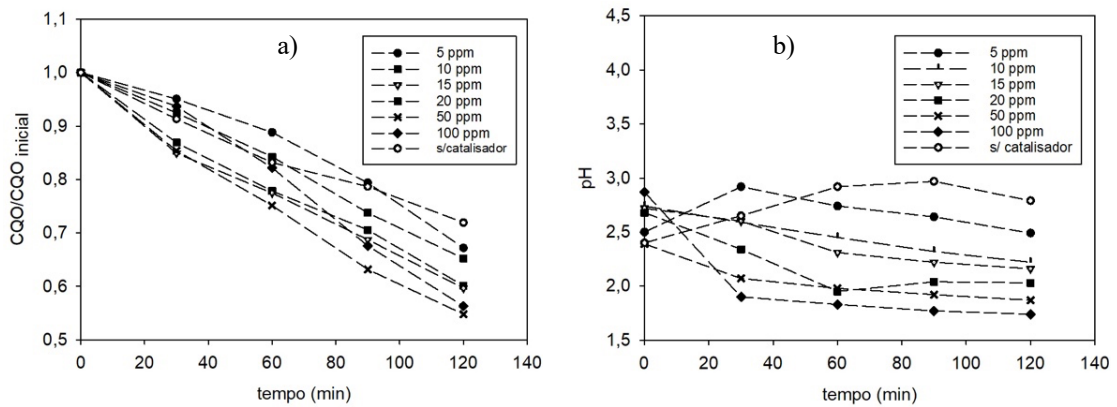


Figura 5.12. Remoção da CQO do efluente em estudo para diferentes concentrações de FeCl_3 b) Evolução do pH ao longo do tempo de ozonólise para concentrações distintas de Fe.

De um modo geral a presença de Fe^{3+} no meio tem um impacto positivo na eficiência do processo de ozonólise. A redução máxima de CQO foi de 45,2%, para uma concentração de 50 ppm, sendo que o ensaio com 100 ppm já não melhorou a eficiência, uma vez que a remoção foi de 43,6% em relação à CQO inicial de TH2f. Este facto pode indicar que o ferro, a partir de uma dada concentração atua como *scavenger*. O efluente TH2 usado neste estudo apresenta uma concentração de Fe de 46,3 ppm, pelo que pode ser vantajoso aplicar o processo de ozonólise após o PEC devido aos iões ferrosos remanescentes no efluente.

Nestes ensaios, Figura 5.12 b), foi possível verificar também que quando se trabalha com um pH ácido, nomeadamente entre 2 e 3, não se verificam mudanças bruscas do pH, ao contrário do que acontecia na gama de pH alcalinos.

A Figura 5.13 mostra efluente TH2 desde a sua forma bruta, após filtração, após diluição de 100 vezes, com uma concentração de 50 ppm de Fe antes e após o processo de ozonólise.

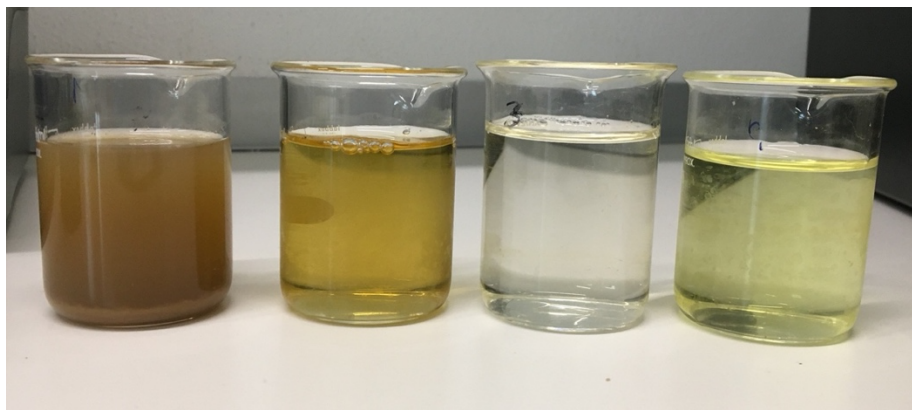


Figura 5.13. Diferentes estágios do efluente TH2: bruto, após filtração, diluído, após tratamento de ozonólise com FeCl_3 - ensaio E17 (da esquerda para a direita).

Esta sequência de imagens diz respeito ao ensaio E17, onde se adicionou 50 ppm de Fe ao efluente. Tendo em consideração o volume diminuto de FeCl_3 adicionado a coloração do efluente não altera. Contudo, após ozonólise o efluente passa a ter uma coloração amarelo/esverdeado, indicando que existiu alteração do estado de oxidação do ferro.

Um dos parâmetros medidos após ozonólise foi o ORP, estando esses mesmos valores presentes na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Valores de ORP do efluente após 120 min de contacto com ozono.

Ensaio	ORP (mV)
E12	392,0
E13	380,3
E14	394,4
E15	400,5
E16	408,2
E17	441,5
E18	475,5

Tendo em consideração a gama de pH do ensaio, bem como o potencial redox pode deduzir-se, a partir do diagrama de *Pourbaix*, Figura 5.14, qual a espécie de ferro predominante na amostra. O diagrama de *Pourbaix* corresponde a uma ilustração das fronteiras entre as zonas de estabilidade de diversas espécies iónicas de um determinado elemento.

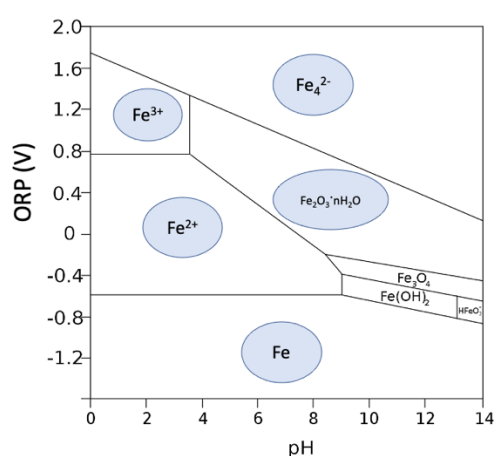


Figura 5.14. Diagrama de *Pourbaix* do elemento Fe (Adaptado de Gallina *et al.*, 2016).

Uma vez que o ORP varia entre 0,38 e 0,48 e o pH entre 1 e 3, pressupõe-se que a espécie predominante no sistema é Fe^{2+} . Isto significa que durante o processo de ozonólise existe

redução de Fe^{3+} , adicionada inicialmente na forma de FeCl_3 , a Fe^{2+} , corroborando também a alteração de cor ilustrada na Figura 5.16.

5.3.2. Catálise heterogénea

Apesar de a catálise homogénea apresentar alguma melhoria em relação ao processo simples, esta pode apresentar algumas desvantagens, nomeadamente o facto de o catalisador se encontrar dissolvido no efluente e ser necessário um processo de separação subsequente. Assim sendo a ozonólise heterogénea poderá ser uma alternativa interessante.

A ozonólise catalítica com ferro tem semelhanças com o processo de Fenton, na medida em que os iões metálicos reagem com o agente oxidante, neste caso o ozono, ou promovem ainda a sua decomposição, formando-se radicais hidroxilo. Deste modo, neste ponto do trabalho, utilizou-se também um catalisador heterogéneo desenvolvido anteriormente pela VentilAQUA para implementar no processo Fenton heterogéneo.

O catalisador desenvolvido é um catalisador de suporte polimérico à base de sílica e complexado com ferro. A Figura 5.15 mostra o catalisador *polyfenton* usado, sendo possível notar uma distribuição heterogénea de tamanhos de partículas.



Figura 5.15. Catalisador *polyfenton* utilizado nos ensaios de ozonólise catalítica heterogénea.

Devido à escassez de tempo testou-se este catalisador nas condições operatórias anteriormente otimizadas. Este catalisador foi desenhado para que, no processo Fenton, não fosse imperativo a execução do tratamento em meio ácido, mas sim o pH natural do efluente, ou seja, neutro. Assim sendo, os ensaios com o *polyfenton* foram realizados com um pH inicial neutro. Quanto à concentração optou-se também pela concentração já testada, 5g/L. A Tabela 5.7 resume as condições operatórias do ensaio com *polyfenton*. De notar que, devido ao

tamanho do catalisador, aprisionou-se o mesmo em invólucros de saquetas de chá e introduziu-se no tubo central do reator. Esta disposição estratégica teve como principais objetivos garantir o contacto eficiente do ozono dissolvido com o catalisador, bem como impedir a sua dispersão pelas tubagens, podendo provocar entupimentos. Para as condições operatórias do ensaio E19, foi realizado um E20 reutilizando o catalisador *polyfenton*. A razão deste procedimento reside no facto deste complexo ter demonstrado anteriormente melhores resultados na redução da CQO após a primeira utilização.

Tabela 5.7. Condições operatórias do ensaio realizado para inferir a influência da adição de um catalisador heterogéneo na eficiência do processo de ozonólise aplicado ao efluente TH2f.

Parâmetros	E19	E20
pH original do efluente	5,51	5,51
pH após diluição	6,62	7,58
pH do ensaio	6,62	7,58
Q _{médio} de circulação(L/min)	0,80	0,78
Q _{oxigénio} (L/min)	1,00	1,0
Q _{ozono} (g/h)	6,83	6,83
C _{ozono} (%m/m)	8,55	8,55
<i>Polyfenton</i> (g/L)	5,0	-
<i>Polyfenton</i> reutilizado (g/L)	-	5,0

As Figuras 5.16 a) e b) ilustram a redução da CQO quando se introduz 5g/L de *polyfenton* no reator (E19 e E20) e a evolução do pH do efluente durante o tratamento de ozonólise, respetivamente. Nestas figuras incluiu-se ainda os resultados do ensaio E4, intitulado-se o mesmo como ensaio “base” pois o pH inicial neste caso foi um pH neutro, dentro da gama de valores de pH na qual se pretende testar a influência do catalisador *polyfenton*.

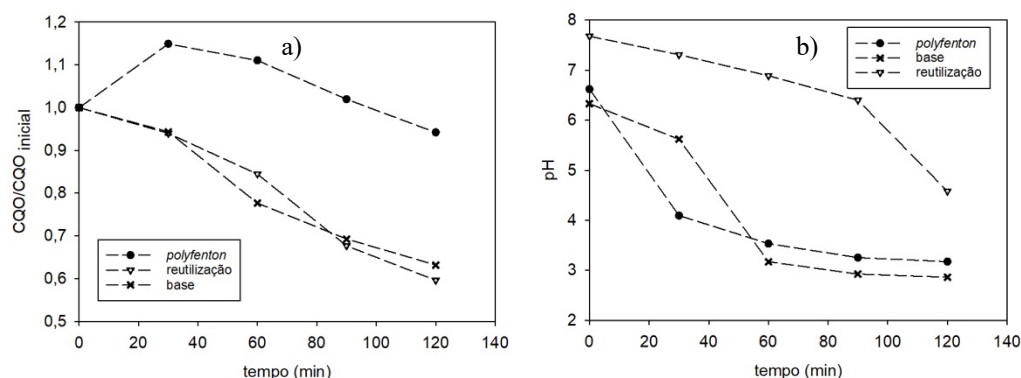


Figura 5.16. a) Influência do catalisador *polyfenton* na eficiência de remoção da CQO no efluente TH2f
b) Evolução do pH do efluente TH2f no decorrer da ozonólise catalítica heterogénea.

O comportamento apresentado pelo catalisador *polyfenton* na primeira utilização, induziu um aumento da CQO, tendo este resultado também sido observado durante os ensaios com o processo Fenton. Na verdade, o catalisador possui parte orgânica, sendo que em contacto com o meio oxidativo pode libertar grupos metoxilo, $-\text{CH}_3\text{O}$, reagir com os iões H^+ do meio e formar CH_3OH . Este facto justifica o aumento da carga orgânica verificado. Tal como expectável, para o ensaio de reutilização do catalisador (E20), esse comportamento já não se verificou, mas a eficiência no ensaio de reutilização assemelhou-se à obtida na ozonólise simples, sem qualquer tipo de catalisador.

Decorridas 2h de tratamento, o efluente tratado com o *polyfenton* reutilizado exhibe uma redução da carga orgânica de 40,4%, enquanto o ensaio base removeu 36,8%.

A Figura 5.16 b) mostra que o pH do efluente TH2f sofre uma diminuição à medida que o tempo de ozonólise aumenta, saindo da zona ótima de atuação do catalisador (gama de pH 6-9). Assim, recomenda-se que este aspeto seja estudado com mais pormenor futuramente. O facto da avaliação da eficiência do tratamento se ter focado apenas no valor da CQO faz com que a análise possa ser um pouco redutora. Deste modo, importa avaliar se a biodegradabilidade do efluente TH2f é ou não melhorada após o tratamento com ozono.

5.4. Ensaio de biodegradabilidade

A biodegradabilidade avalia a facilidade com que a matéria orgânica é utilizada como fonte de energia pelos microrganismos. Este parâmetro pode ser calculado a partir do quociente entre o valor de CBO_5 e CQO. No âmbito deste trabalho, este pode ser um parâmetro importante, uma vez que industrialmente, após os tratamentos químicos existe um tratamento biológico. Neste caso apenas se considerou o efluente TH2f e a Figura 5.17 mostra a biodegradabilidade do efluente bruto, após ozonólise simples (com um $\text{pH}_{\text{inicial}}=12$), com adição de FeCl_3 e com introdução de *polyfenton* reciclado.

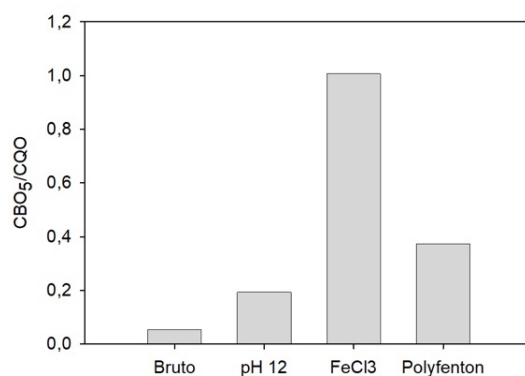


Figura 5.17. Comparação da biodegradabilidade do efluente TH2f bruto e após ozonólise para 3 condições operatórias distintas.

No que diz respeito à biodegradabilidade, o efluente inicial apresenta uma razão CBO₅/CQO muito baixa (0,05). Contudo, a ozonólise simples ($pH_{inicial}=12$), apesar de remover 64% de CQO, aumenta a biodegradabilidade apenas para 0,19. No caso da ozonólise catalítica, destaca-se o ensaio em que se usou FeCl₃ pois existe um aumento da razão de CBO₅/CQO de 0,05 para cerca de 1,0, apesar de a remoção de CQO neste último caso ter sido cerca de 45%. Por último, com utilização do *polyfenton* percebeu-se que, apesar deste catalisador não ter tido um impacto positivo na redução da CQO, notou-se que a biodegradabilidade aumentou próximo de 7 vezes, para cerca de 0,37.

5.5. Análise preliminar dos custos de tratamento

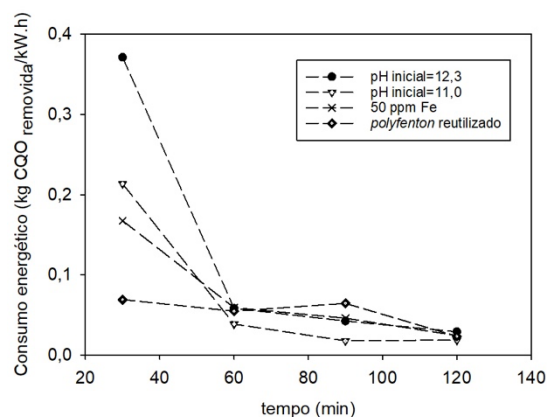
Quando se equaciona a aplicação de uma nova tecnologia, um dos fatores que mais pesa na decisão, a par da eficiência, é o seu custo associado. Apesar de todos os estudos com vista à otimização da operação dos POA, quando comparados com métodos mais convencionais têm ainda um custo associado relativamente elevado. Uma parcela significativa destes custos deve-se aos gastos energéticos. Por esse motivo, considerou-se prudente avaliar os gastos energéticos da unidade laboratorial de ozonólise. A Tabela 5.8 contém os valores usados para o cálculo do custo energético.

Tabela 5.8. Dados considerados para o cálculo do gasto energético do laboratorial de ozonólise.

Equipamento	
Concentrador de oxigénio (kW.h/m ³)	1,10
Gerador de ozono (10 kW.h/kg de O ₃)	10,0
Bomba 1(kW)	$8,25 \times 10^{-3}$
Bomba 2 (kW)	$52,5 \times 10^{-3}$

Tendo em consideração os dados enunciados na Tabela 5.8, o volume de efluente tratado e o caudal de oxigénio e ozono (ensaio base-E4) estimou-se um consumo de 229,5 kW/m³ de efluente tratado. Este valor é substancialmente superior aos valores reportados na literatura, sendo que os valores reportados se inserem numa gama muito ampla, entre 0,25-57,44 kW/m³ (Irani *et al.*, 2020; Jothinathan *et al.*, 2021; Lara-Ramos *et al.*, 2021; Malik *et al.*, 2020). O consumo energético do processo de ozonólise é dependente das características do poluente que se pretende eliminar, bem como da matriz do efluente e, por esse motivo, comparar estes parâmetros entre efluentes tão distintos, incluindo efluentes sintéticos, pode não ser o mais correto.

Deste modo, procedeu-se a uma nova abordagem com o cálculo da energia consumida por kg de CQO removida. A Figura 5.18 mostra estes valores para incrementos temporais de 30 min e ensaios distintos.

**Figura 5.18.** Consumo energético em kg de CQO removida por kWh gasto no decorrer do tempo de ozonólise para ensaios distintos (E6, E7, E17, E20).

No global, para um tempo superior de ozonólise, o consumo energético é superior, pelo que a razão kg CQO removida/kW.h diminui. Assim, terá se de compatibilizar o consumo energético com a remoção de CQO atingida em cada caso.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a aplicabilidade da ozonólise ao tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel a partir de OAU. Atualmente estes efluentes estão a ser tratados através de processos de eletrocoagulação e biológicos, e o processo de ozonólise pode vir a ser integrado nesta sequência. No âmbito deste trabalho, foi contruída uma instalação laboratorial de modo a estudar a influência das principais variáveis processuais na eficiência do processo. Através de ensaios preliminares, constatou-se que o fluxo de ozono gerado pelo equipamento disponível, conjugado com o volume do reator não eram adequados para tratar efluentes gerados industrialmente (TH1 e TH2). De facto, estes efluentes tinham uma carga orgânica enorme, não sendo possível avaliar adequadamente o decréscimo da CQO. Deste modo, procedeu-se a uma filtração e diluição de 100 vezes (TH1f e TH2f), tendo sido estes os efluentes usados subsequentemente

Inicialmente testou-se o caudal de ozono mais adequado para a unidade laboratorial tendo-se concluído que 4,76 g/h permitia obter os resultados mais favoráveis. Verificou-se ainda que a remoção de matéria orgânica é gradual, mas optou-se por um tempo de reação de 2h.

Relativamente à influência do pH inicial do efluente no processo de ozonólise, verificou-se que esta variável afeta significativamente a eficiência do processo. De um modo geral, a eficiência de remoção da CQO aumentou com o aumento do pH, tendo sido máxima, 64%, para um pH inicial de 12,3 (efluente TH2f). Durante a execução destes ensaios comprovou-se que o pH efluente, quando neutro ou alcalino, sofre um decréscimo com o tempo de ozonólise, estando este comportamento diretamente ligado às espécies químicas que se formam. Quando o pH inicial do efluente é ácido, este tende a ser constante. Por sua vez, avaliou-se o impacto processual do controlo do pH. Apesar das dificuldades experimentais, foi possível concluir que garantido um pH alcalino durante todo o processo, por exemplo, ajuda a que se atinjam remoções da CQO superiores às atingidas sem qualquer controlo.

Adicionalmente foi testada a ozonólise coadjuvada com catalisador homogéneo e heterogéneo. Para o efeito foi testado cloreto de ferro (forma Fe^{3+}) e também o *polyfenton*, respetivamente. Na ozonólise catalítica homogénea, na gama 15 a 100 ppm, o ferro permitiu alcançar remoções superiores de CQO, sendo a remoção máxima atingida de concentração de

45% (concentração de Fe de 50ppm- E17). Relativamente à remoção da CQO, o *polyfenton* teve resultados pouco satisfatórios, com uma redução máxima de CQO de 40%.

Outro aspeto investigado foi o impacto da ozonólise na biodegradabilidade. Dos ensaios realizados, constatou-se que o aumento da razão CBO₅/CQO foi superior para o ensaio E17, seguindo-se o E20 e finalmente o E7, sendo muito baixo neste último caso.

O consumo energético obtido foi de 229,5 kW/m³, estando o mesmo muito acima dos reportados na literatura e indicando a necessidade de otimização do processo neste ponto.

Em suma, o processo de ozonólise permitiu reduzir a carga orgânica e melhorar a biodegradabilidade do efluente, pelo que este pode ser integrado com os tratamentos já existentes na empresa. No entanto, sendo a carga apresentada pelo efluente muito elevada, será necessário realizar estudos adicionais para concluir acerca da viabilidade desta integração de processos.

Trabalhos Futuros

Apesar de ter sido possível obter diversas conclusões deste estudo, seria importante complementar o mesmo com alguns trabalhos futuros, designadamente:

- Avaliar alguns dos parâmetros do reator de forma mais pormenorizada, como o caudal de recirculação e o diâmetro/comprimento do *draft tube* e concluir acerca do seu impacto no coeficiente de transferência de massa e eficiência do processo.
- Estudar a influência do tamanho de bolhas de gás, na gama dos micrómetros ou nanómetros, pois prevê-se um aumento significativo da transferência de massa e, conseqüentemente, da eficiência.
- Testar um novo gerador de ozono, onde seja possível manipular de forma isolada o caudal e a concentração de ozono.
- Nos estudos de ozonólise catalítica, avaliar qual o impacto da introdução de uma fonte de ZVI (*zero valent iron*) como limalhas de ferro ou palha de aço, pois são uma forma barata de introduzir iões ferro no efluente, promovendo a economia circular com a reutilização de resíduos de outras indústrias.
- Avaliar de forma isolada a eficiência da ozonólise utilizando Fe²⁺ e Fe³⁺, como catalisador homogéneo.
- Tratar biologicamente um dos efluentes após ozonólise para concluir, de forma inequívoca, o impacto real deste tratamento no aumento da biodegradabilidade.
- Aprofundar a análise económica do processo de ozonólise

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Abduly, A., Christensen, P., Harvey, A., & Zahng, K. (2014). Characterization and optimization of an oscillatory baffled reactor (OBR) for ozone-water mass transfer. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, *84*, 82–89.
- An, C., Huang, G., Yao, Y., & Zhao, S. (2016). Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. *Science of the Total Environment*, *579*, 537–556.
- Anastasia V., (2013). Water pH changing under ozonation investigation. *Tomsk State University Journal*, *375*, 200–203.
- Barlak, M. S., Degermenci, N., Cengiz, I., Ucuñ Özel, H., & Yildiz, E. (2020). Comparison of phenol removal with ozonation in jet loop reactor and bubble column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*, 104402.
- Belkhanchi, H., Rouan, M., Hammi, M., Ziat, Y., & Chigr, M. (2021). Synthesis of biodiesel by transesterification of used frying oils (Ufo) through basic homogeneous catalysts (naoh and koh). *Biointerface Research in Applied Chemistry*, *11*(5), 12858–12868.
- Bilińska, L., Blus, K., Bilińska, M., & Gmurek, M. (2020). Industrial textile wastewater ozone treatment: Catalyst selection. *Catalysts*, *10*(6), 611.
- Chavalparit, O., & Ongwandee, M. (2009). Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*, *21*, 1491–1496.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, *38*(1), 11–41.
- Chong, C. T., Loe, T. Y., Wong, K. Y., Ashokkumar, V., Lam, S. S., Chong, W. T., Borrion, A., Tian, B., & Ng, J.-H. (2021). Biodiesel sustainability: The global impact of potential biodiesel production on the energy–water–food (EWF) nexus. *Environmental Technology & Innovation*, *22*, 101408.
- Climate Central. (2020). *Emissions Sources (2020)*.
<https://www.climatecentral.org/gallery/graphics/emissions-sources-2020>
-

- da Silva Brito, G. F., Oliveira, R., Grisolia, C. K., Guirra, L. S., Weber, I. T., & de Almeida, F. V. (2019). Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 375, 85–90.
- Daud, N. M., Sheikh Abdullah, S. R., Abu Hasan, H., & Yaakob, Z. (2015). Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 487–508.
- Deng, S., Jothinathan, L., Cai, Q., Li, R., Wu, M., Ong, S. L., & Hu, J. (2021). FeOx@GAC catalyzed microbubble ozonation coupled with biological process for industrial phenolic wastewater treatment: Catalytic performance, biological process screening and microbial characteristics. *Water Research*, 190, 116687.
- Elmghari-Tabib, M., Dalouche, A., Faujour, C., Veniem, E., Martin, G., & Legeron, J. P. (1982). Ozonation reaction patterns of alcohols and aliphatic amines. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of International Ozone Association*, 4(4), 195–205.
- Gallina, A. L., Matheus, A. P. C., Dias, B. V., De Oliveira, M. F., & Rodrigues, P. R. P. (2016). Aplicação do aço carbono e ferro Armco na produção de gás hidrogênio em ácido fórmico. *Revista Materia*, 21(4), 880–897.
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., & Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267–299.
- Gerardi, M. H. (2013). ORP Management in Wastewater as an Indicator of Process Efficiency. *Interstate Water Report*. <https://www.ysi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2013/08/orp-management-in-wastewater-as-an-indicator-of-process-efficiency>
- Ghahrchi, M., Bazrafshan, E., Badan, B. A., Shahamat, Y. D., & Gohari, F. (2020). Application of heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of high toxic effluent from a pesticide manufacturing plant. *Environmental Health Engineering and Management*, 7(2), 79–88.
- Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2000). *Ozonation of Water and Waste Water: A practical guide to understanding ozone and its application* (1st Edition). Wiley-VCH.
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1–21.

- He, S., Li, J., Xu, J., & Mo, L. (2016). Enhanced removal of cod and color in paper-making wastewater by ozonation catalyzed by Fe supported on activated carbon. *BioResources*, 11(4), 8396–8408.
- Hussain, M., Mahtab, M. S., & Farooqi, I. H. (2020). The applications of ozone-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Advances in Environmental Research*, 9(3), 191–214.
- Ikhtlaq, A., Javed, F., Akram, A., Rehman, A., Qi, F., Javed, M., Mehdi, M. J., Waheed, F., Naveed, S., & Aziz, H. A. (2020). Synergic catalytic ozonation and electroflocculation process for the treatment of veterinary pharmaceutical wastewater in a hybrid reactor. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101597.
- Irani, R., Khoshfetrat, A. B., & Forouzesh, M. (2020). Real municipal wastewater treatment using simultaneous pre and post-ozonation combined biological attached growth reactor: Energy consumption assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1.
- Jaruwat, P., Kongjao, S., & Hunsom, M. (2010). Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*, 51, 531–537.
- Jothinathan, L., Cai, Q. Q., Ong, S. L., & Hu, J. Y. (2021). Organics removal in high strength petrochemical wastewater with combined microbubble-catalytic ozonation process. *Chemosphere*, 263, 127980.
- Karamah, E. F., Bismo, S., Annasari, L., & Purwanto, W. W. (2010). Mass Transfer Study on Micro-Bubbles Ozonation in A Bubble Column. *International Journal of Chemical Engineering Research*, 2, 243–252.
- Khaled, B., Wided, B., Béchir, H., Elimame, E., Mouna, L., & Zied, T. (2014). Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 1848–1859.
- Khan, J. A., Sayed, M., Khan, S., Shah, N. S., Dionysiou, D. D., & Boczka, G. (2019). Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern. In A. H.-M. L. Blaney (Ed.), *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater: Advanced Treatment Processes* (1st Edition, pp. 299–365). Elsevier Inc.

- Khandegar, V., & Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, 128, 949–963.
- KISHIMOTO, N., & UENO, S. (2012). Catalytic Effect of Several Iron Species on Ozonation. *Journal of Water and Environment Technology*, 10(2), 205–215.
- Lakshmanan, D., Clifford, D. A., & Samanta, G. (2009). Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environmental Science and Technology*, 43(10), 3853–3859.
- Lara-Ramos, J. A., Diaz-Angulo, J., & Machuca-Martínez, F. (2021). Use of modified flotation cell as ozonation reactor to minimize mass transfer limitations. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126978.
- Lee, S. Y., & Gagnon, G. A. (2014). Review of the factors relevant to the design and operation of an electrocoagulation system for wastewater treatment. *Environmental Reviews*, 22(4), 421–429.
- Lei, L., & Li, Y. (2014). Effect of Ozonation on Recalcitrant Chemical Oxygen Demand (COD), Color, and Biodegradability of Hardwood Kraft Pulp (KP) Bleaching Effluent. *BioResources*, 9(1), 1236–1245.
- Lucas, M. S., Peres, J. A., Lan, B. Y., & Li Puma, G. (2009). Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. *Water Research*, 43, 1523–1532.
- Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N., & Mudliar, S. N. (2020). Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101193–101214.
- Malik, S. N., Khan, S. M., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N., Kanade, G., & Mudliar, S. N. (2019). Treatment of pharmaceutical industrial wastewater by nano-catalyzed ozonation in a semi-batch reactor for improved biodegradability. *Science of the Total Environment*, 678, 114–122.
- Maroneze, M. M., Zepka, L. Q., Vieira, J. G., Queiroz, M. I., & Jacob-Lopes, E. (2014). Effects of ferric ions on catalytic ozonation process on sanitary landfill leachates. *Revista Ambiente e Agua*, 9(3), 445–458.
- Martins, R. C., & Quinta-Ferreira M., R. (2011). Comparison of Advanced Oxidation Processes (AOPs) based on O₃ and H₂O₂ for the Remediation of Real Wastewaters. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 14(2), 282–291.

-
- Martins, R. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2014). A Review on the Applications of Ozonation for the Treatment of Real Agro-Industrial Wastewaters. *Ozone: Science and Engineering*, 36(1), 3–35.
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 199–210.
- Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R., & Carlier, P. (2000). Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions. *Atmospheric Environment*, 34, 5283–5294.
- Myburgh, D. P., Aziz, M., Roman, F., Jardim, J., & Chakawa, S. (2019). Removal of COD from Industrial Biodiesel Wastewater Using an Integrated Process: Electrochemical-Oxidation with IrO₂-Ta₂O₅/Ti Anodes and Chitosan Powder as an Adsorbent. *Environmental Processes*, 6, 819–840.
- Naje, A. S., Chelliapan, S., Zakaria, Z., Ajeel, M. A., & Alaba, P. A. (2017). A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(3), 263–292.
- Ngamlerdpokin, K., Kumjadpai, S., Chatanon, P., Tungmanee, U., Chuenchuanom, S., Jaruwat, P., Lertsathitphongs, P., & Hunsom, M. (2011). Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. *Journal of Environmental Management*, 92, 2454–2460.
- Palomino Romero, J. A., Cardoso Junior, F. S. S., Figueiredo, R. T., Silva, D. P., & Cavalcanti, E. B. (2013). Treatment of Biodiesel Wastewater by Combined Electroflotation and Electrooxidation Processes. *Separation Science and Technology*, 48(13), 2073–2079.
- Patiño, K. V., Arroyave, S. M., & Marín, J. M. (2012). Oxidación electroquímica y ozonización aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel. *Informacion Tecnologica*, 23(2), 41–52.
- Pereira, T., Amaro, A., Borges, M., Silva, R., Pina, A., & Canaveira, P. (2020). *National Inventory Report 2020 Portugal*.
- Pinar Tanatti, N., Mehmetbaşoğlu, M., Şengil, A., Aksu, H., & Emin, E. (2019). Kinetics and thermodynamics of biodiesel wastewater treatment by using ozonation process. *Desalination and Water Treatment*, 161, 108–115.
-

- Portugal Energia. (2019). *Plano Nacional Energia e Clima 2021-2030*.
<https://www.portugalenergia.pt/setor-energetico/bloco-3/>
- Poznyak, T., Colindres, P., & Chairez, I. (2007). Treatment of Textile Industrial Dyes by Simple Ozonation with Water Recirculation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 51(2), 81–86.
- Rakovsky, S. K., Anachkov, M. P., Iliev, V. I., & Eliyas, A. E. (2013). Ozone degradation of alcohols, ketones, ethers and hydroxybenzenes: Determination of pathways and kinetic parameters. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 16(1), 31–51.
- Ramasamy, R. K., Rahman, N. A., & San, W. C. (2001). *Effect of temperature on the ozonation of textile waste effluent*. 117, 95–97.
- Rekhate, C. V., & Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031.
- Sahar, Sadaf, S., Iqbal, J., Ullah, I., Bhatti, H. N., Nouren, S., Habib-ur-Rehman, Nisar, J., & Iqbal, M. (2018). Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. *Sustainable Cities and Society*, 41, 220–226.
- Sahu, O., Mazumdar, B., & Chaudhari, P. K. (2013). Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 2397–2413.
- Sajjad, S., Ikhlaq, A., Javed, F., Ahmad, S. W., & Qi, F. (2021). A study on the influence of pH changes during catalytic ozonation process on alumina, zeolites and activated carbons for the decolorization of reactive red-241. *Water Science and Technology*, 83(3), 727–738.
- Sari-Erkan, H. (2019). Wastewater treatment from the biodiesel production using waste cooking oil by electrocoagulation: A multivariate approach. *Water Science and Technology*, 79(12), 2366–2377.
- Schmitt, A., Mendret, J., Roustan, M., & Brosillon, S. (2020). Ozonation using hollow fiber contactor technology and its perspectives for micropollutants removal in water: A review. *Science of the Total Environment*, 729, 138664.
- Shahedi, A., Darban, A. K., Taghipour, F., & Jamshidi-Zanjani, A. (2020). A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 22, 154–169.

-
- Sonntag, C., & Gunten, U. (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications* (1st Editio). IWA Publishing.
- Srirangsan, A., Ongwandee, M., & Chavalparit, O. (2009). Treatment of Biodiesel Wastewater by Electrocoagulation Process. *Environment Asia*, 2(2), 15–19.
- Tahreen, A., Jami, M. S., & Ali, F. (2020). Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101440.
- Tanattı, N. P., Şengil, İ. A., & Özdemir, A. (2018). Optimizing TOC and COD removal for the biodiesel wastewater by electrocoagulation. *Applied Water Science*, 8(2), 58.
- Tekile, A., Kim, I., & Lee, J.-Y. (2017). Applications of Ozone Micro- and Nanobubble Technologies in Water and Wastewater Treatment: Review. *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*, 31(6), 481–490.
- Veljković, V. B., Stamenković, O. S., & Tasić, M. B. (2014). The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 40–60.
- Wang, J., & Chen, H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of the Total Environment*, 704, 135249.
- Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C., & Wu, H. (2017). Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(1), 49–89.
- Yaakob, Z., Mohammad, M., Alherbawi, M., Alam, Z., & Sopian, K. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 184–193.
- Zheng, Y., Chen, X., & Shen, Y. (2010). Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical Reviews*, 110(3), 5253–5277.
- Zhu, X. F., & Xu, X. H. (2004). Mechanism of Fe(III)-catalyzed ozonation of phenol. *Journal of Zhejiang University: Science*, 5, 1543–1547.
-

ANEXO A- CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Na Figura A. apresenta-se a curva de calibração para determinação da concentração de azul de metileno em soluções aquosas, através da medição do valor de absorvância na região do visível.

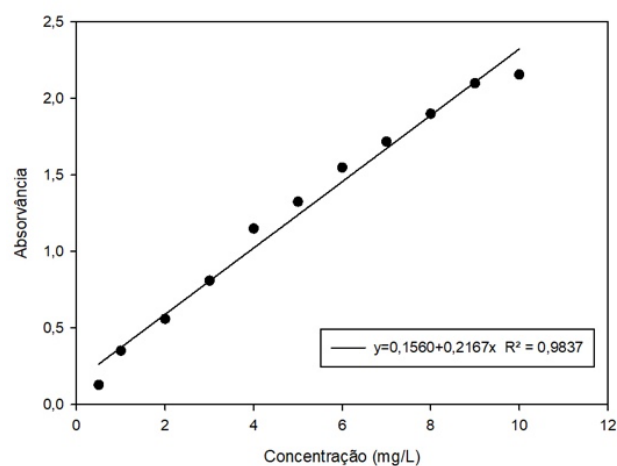


Figura A. Curva de calibração do azul de metileno

ANEXO B- DADOS RELATIVOS AO GERADOR DE OZONO

Uma vez que não é possível controlar o caudal ou concentração de ozono na unidade laboratorial instalada, usaram-se os valores facultados pelo fornecedor que indicam a concentração e caudal de ozono, para um determinado caudal de oxigénio no concentrador. Estes dados encontram-se expostos na Tabela B.

Tabela B. Dados relativos ao gerador de ozono modelo NANO.

Caudal de O₂ (Lmin⁻¹)	Concentração de O₃ (%w/w)	Caudal de O₃ (g/h)
0,5	11,92	4,76
1,0	8,55	6,83
2,0	6,52	10,41