

## PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DA APLICAÇÃO DE TRATAMENTO ELETROQUÍMICO E REAÇÃO DE FENTON NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Jenivaldo Lisboa de Araújo\*<sup>1</sup>; João Inácio Soletti<sup>2</sup>; Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta<sup>3</sup>; Josealdo Tonholo<sup>4</sup>

<sup>1 2 3 4</sup> Universidade Federal de Alagoas, AL, Brasil

Rec.: 04.07.2017. Ace.: 05.09.2017

### RESUMO

Visando promover um mapeamento dos trabalhos relacionados ao uso de processos eletroquímicos e/ou da reação de Fenton na remediação de efluentes da produção de biocombustíveis, utilizou-se bancos de patentes (INPI, Derwent Innovations Index, WIPO, Espacenet e Lens) e de artigos (Periódicos), de forma a elucidar as tendências científicas e tecnológicas impostas a estas fontes alternativas de energia. Identificou-se a liderança de EUA e China tanto na produção científica quanto patentária no tema. Países como Brasil, Tailândia, Coreia do Sul e Colômbia foram identificados como bons desenvolvedores científicos, apesar da modesta produção tecnológica. Não foram encontradas citações de trabalhos ou patentes que agregassem simultaneamente a produção de biodiesel e o tratamento por meio de reação de Fenton e pela via eletro-oxidação. A maior parte das patentes identificadas com o tema está classificada com os códigos C02F, C12P, C10L e B01D.

Palavras-chave: Biodiesel. Reação de Fenton. Eletrorremediação de efluentes.

### PROSPECT OF APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL TREATMENT TECHNOLOGY AND FENTON REACTION IN WATER REMEDIATION OF BIODIESEL PRODUCTION

### ABSTRACT

The mapping of the knowledge and technologies related to the use of electrochemical processes and/or Fenton reaction on remediation of wastewater from the production of biofuels, was performed using patents database (INPI, Derwent Innovations Index, WIPO, Espacenet and Lens) and articles (Journals), in order to elucidate scientific and technological trends imposed on these alternative sources of energy. The Leadership was attributed to USA and China also in scientific literature as well at the patent issue. Countries like Brazil, Thailand, South Korea and Colombia were identified as good scientific developers, despite the modest technological production. No citations were found for scientific papers neither for patents treating simultaneously biodiesel production and processing by Fenton's reaction or electrochemical technology. Most of the patents identified with the topic are classified with the codes C02F, C12P, C10L and B01D.

Keywords: Biofuel. Fenton reaction. Electroremediation of produced water.

Área tecnológica: Processos químicos e/ou físicos. Tratamento de águas residuais.

\* Autor para correspondência: [jenivaldochemscience@gmail.com](mailto:jenivaldochemscience@gmail.com)

## INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel tem crescido continuamente, inclusive no Brasil, conforme dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2015), tendo em vista a disponibilidade de terras agricultáveis, diversidade de matéria-prima e grande produção de etanol, além da criação de uma legislação que obriga o seu uso junto ao óleo diesel (BRASIL, 2005). O grande interesse na busca por fontes energéticas renováveis e com menor impacto ambiental tem também impulsionado a pesquisa neste setor, buscando reduzir a dependência em relação aos combustíveis fósseis (BARBOSA et al., 2008).

Todavia, o grande problema gerado pela produção deste biocombustível está na água residual derivada da necessidade de lavagem para remoção de resíduos de catalisador, glicerina e outras impurezas que possam estar contaminando o biodiesel após a transesterificação, com a geração de 3L de água residual para cada litro de biodiesel produzido (GOLDANI et al., 2012). Segundo Fávaro e colaboradores (2009), este efluente possui um pH alcalino, em torno de 10,5, o qual é originado em decorrência do maior uso de catalisadores básicos durante a reação. Além disso, os mesmos autores descrevem outras propriedades relacionadas a este resíduo, como alto valor de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Teor de Óleos e Graxas (TOG), os quais chegam a atingir valores médios de  $4.390 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5.000 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Tais dados demonstram a necessidade pela busca por processos que permitam a degradação destes contaminantes, contribuindo com a minimização do impacto ambiental gerado por este resíduo. Dentro desta perspectiva, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) encontram bastante espaço, tendo em vista sua alta capacidade de oxidação da matéria orgânica, a qual ocorre pela geração do radical  $\bullet\text{OH}$  ( $E^\circ = 2,80 \text{ V vs. ENH}$ ), que é um poderoso agente oxidante, não seletivo, possuindo a capacidade de mineralizar a matéria orgânica presente a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (HINCAPIÉ-MEJÍA et al., 2011). Dentre os POAs, a reação de Fenton apresenta-se como bastante promissora, visto o baixo custo dos reagentes empregados no tratamento ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) e a possibilidade de utilizar-se de catálise solar para melhoria da qualidade do efluente tratado. Há a possibilidade, inclusive, de uso de minerais como fonte de ferro, barateando muito o processo (MACHADO, 2007).

Além deste, os tratamentos eletroquímicos também se demonstram interessantes na remediação de efluentes oleosos, tal como o de biodiesel, tendo em vista a geração eletroquímica de bolhas de hidrogênio auxiliam na separação água/óleo, reduzindo a matéria em suspensão, em técnica conhecida como eletroflotação. Ao mesmo tempo, estes processos possibilitam a oxidação da carga orgânica, contribuindo com a melhoria da qualidade do efluente final.

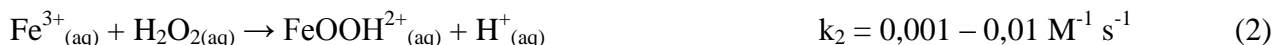
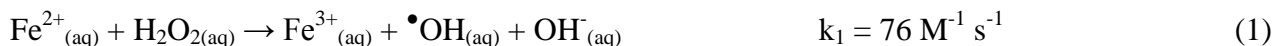
Assim, o presente trabalho apresenta um monitoramento do uso da reação de Fenton e/ou tratamento eletroquímico em águas residuais da produção de biodiesel, com o intuito de avaliar o panorama do estágio atual e identificar as tendências no desenvolvimento científico e tecnológico relacionado a esta área. Onde a partir do mapeamento das patentes foram avaliadas as formas de tratamento empregado no efluente problema empregando a reação de Fenton e/ou processos eletroquímicos, além da importância econômica para indústria e a necessidade do processo de inovação. Ao mesmo tempo, a prospecção tecnológica contribui com a identificação de gargalos ainda existentes, permitindo a realização de investigações posteriores, que busquem contribuir com o avanço tecnológico no setor.

## DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

O processo Fenton consiste na reação entre sais de ferro e peróxido de hidrogênio em meio ácido (pH 3), durante a qual ocorre a quebra da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando o radical hidroxila e o íon hidroxila. Durante o processo, o ferro atua como doador de elétrons, permitindo um aumento na

ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

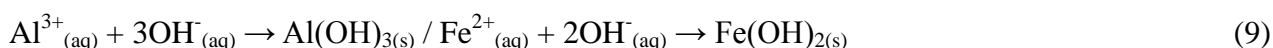
eficiência do processo, tal como pode ser observado nas Equações 1 a 6 (NOGUEIRA et al., 2007):



O uso deste valor de pH se dá pelo favorecimento de uma forma de equilíbrio entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , tendendo a um benefício para existência do estado de oxidação 2+, o qual age como catalisador para o processo. Além disso, o aumento do pH favorece a formação de hidróxidos de ferro, os quais são insolúveis em água, o que paralisa a reação de Fenton. Todavia, encontram-se na literatura trabalhos (MONCAYO-LASSO et al., 2008; ZEPP et al., 1992) que objetivam investigar faixas de pH acima de 3, como forma de aperfeiçoar esta tecnologia. Esta possibilidade decorre da geração de íons  $\text{H}^{+}$  durante a reação (Equações 2 e 5), permitindo uma redução do pH.

Por outro lado, o tratamento eletroquímico baseia-se no emprego de uma diferença de potencial entre eletrodos, acarretando em um par de reações redox, as quais podem promover três metodologias distintas de tratamento, sendo elas: a eletrooxidação direta (EO), a eletrocoagulação e a eletroflotação. Estes processos podem contribuir no tratamento de efluentes oleosos, como o de biodiesel, de duas formas: seja na separação de fases água-óleo ou na oxidação da matéria orgânica presente na água residual. Estes processos apresentam como vantagem: (1) a economia de energia, por permitir o tratamento a temperatura ambiente; (2) a boa performance advinda da possibilidade de adequação da geometria do reator utilizado para aumentar a qualidade do tratamento; (3) facilidade de controle, visto que a degradação ou separação dos contaminantes é determinada pelo potencial usado e densidade de corrente empregada (SANTOS et al., 2006).

No caso do processo de eletrocoagulação, há o uso de eletrodos de sacrifício como ânodo, os quais liberam íons  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  (Equações 7 a 9), permitindo a agregação da matéria em suspensão em forma de coágulos, os quais, em virtude da maior densidade, precipitam, arrastando os contaminantes para o fundo do reator (RAMALHO, 2008).



Por outro lado, a eletroflotação acontece através da formação de gases, dentre os quais se destaca o hidrogênio (Equação 10). Estes promovem o arraste das partículas em suspensão para a superfície, permitindo a clarificação do efluente e, em caso de matrizes oleosas, um aumento na separação entre água e óleo.



A EO, porém, diferentemente dos outros tipos de tratamento eletroquímico que conduzem à

ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

separação de fases, age na oxidação da matéria orgânica presente, a qual ocorre de formas diferenciadas com base no tipo de eletrodo empregado. Onde, dentre os tipos de eletrodos mais usados, o eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) e os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) são os mais empregados (HUITLE e FERRO, 2006).

Os eletrodos de DDB possuem algumas vantagens, tais como: superfície inerte e com baixa adsorção, boa estabilidade à corrosão e elevado sobre potencial de O<sub>2</sub>. (MARTINÉZ-HUITLE e FERRO, 2006). Além disso, tais eletrodos permitem a geração de radical hidroxila por meio da eletrólise da molécula água, o que possibilita a oxidação de poluentes orgânicos presentes na água residual. Contudo, de acordo com o substrato utilizado, os eletrodos DDB podem apresentar um elevado custo, inviabilizando sua aplicação em escalas industriais. Assim, alguns pesquisadores (CHEN et al., 2003; CHEN e CHEN, 2006) tem buscado outros substratos, como o Ti, que reduzam o gasto na produção destes eletrodos, mantendo sua estabilidade.

Já os ADEs são caracterizados pela deposição de uma fina (em torno de µm) camada de óxidos metálicos ativos (IrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>) sobre uma base metálica, a qual comumente é feita de titânio, apresentando uma boa estabilidade química e eletroquímica, grande área eletroquimicamente ativa, além de baixo custo, o que favorece sua aplicação em reatores industriais (COMNINELLIS e PULGARIN, 1993). Estes eletrodos promovem, assim como os DDB, a geração de radicais hidroxila (Equação 11) que atuam na oxidação indireta dos contaminantes. Ao mesmo tempo, há o processo de transformação dos óxidos metálicos depositados em óxidos superiores (MO<sub>x+1</sub>) que liberam átomos de oxigênio junto aos radicais orgânicos (Equações 12 e 13) que adsorvem na superfície do eletrodo, promovendo a quebra das moléculas orgânicas, sendo este mecanismo denominado de oxidação direta (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).



\*Radical orgânico

Desta forma, o presente trabalho apresenta um panorama do uso desses processos (eletroquímico ou Fenton) na remediação de efluente gerado durante o processo de produção de biodiesel, seja de forma unitária ou acoplada a outras formas de tratamento.

## METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado adotando-se inicialmente 05 bases de dados como fonte de pesquisa patentária, sendo elas: Derwent Innovations Index, European Patent Office (EPO/Espacenet), Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), World Intellectual Property Organization (WIPO) e Lens.

As pesquisas foram realizadas pelo método de busca combinada (avançada) na primeira página (front page) em todas as bases escolhidas, utilizando termos característicos ao material tecnológico e ao processo, aplicando operadores booleanos e de truncamento para alguns casos. Sendo realizadas duas etapas de filtragem de resultados, onde a primeira consistiu no uso dos termos 1 e 2 descritos nas Tabelas 1 a 3, havendo um segundo filtro mediante o uso do terceiro termo também mencionado nas tabelas anteriormente referidas.

ARAÚJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

A busca realizada na base INPI foi realizada somente com palavras em português, sendo que para o monitoramento nas demais bases foram utilizados termos em inglês. Os termos escolhidos foram: biodiesel; biocomb\* (biof\*); resid\* (wast\*); efluente (effl\*); eletro\* (electro\*); fent\*; ferro (iron). As pesquisas se limitaram às palavras contidas na primeira página de cada patente.

Realizado o primeiro e segundo filtro, foram analisados individualmente os títulos de resumos com relação ao objeto pretendido, o qual se denominou “patentes de interesse”: documentos ou depósitos relacionados ao uso da tecnologia eletroquímica e/ou reação de Fenton aplicados na remediação de efluente da produção de biodiesel. Por sua vez, a grande maioria dos depósitos encontrados estava relacionada à produção do biodiesel e uso de outras tecnologias de remediação e não ao tratamento de efluente por meio dos processos que são objeto da presente prospecção. Desta forma, foram excluídos deste quantitativo patentes focadas em tratamento biológico, microbiológico, produção de biocombustíveis, além de depósitos relacionados à recuperação de águas residuais não derivadas da produção de biodiesel.

As Tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, os resultados obtidos através dos bancos de patentes do Derwent Innovations Index, EPO/Espacenet, WIPO, Lens e INPI. A coleta de dados foi realizada durante os meses de janeiro a fevereiro de 2016.

**Tabela 1** - Pesquisa por combinações de palavras-chave nos sites Derwent Innovation Index, EPO/Espacenet, WIPO e Lens.

Termo 1	Termo 2	Termo 3	Patentes totais				Patentes de interesse
			Derwent	EPO	WIPO	Lens	
Biodiesel	Wast* or Effl*	-	1.323	879	710	151	0 <sup>(*)</sup>
Biodiesel	Wast* or Effl*	Fent* or Iron	68	-	9	-	0
Biodiesel	Wast* or Effl*	Electro*	87	-	13	124	2 <sup>(**)</sup>
Biodiesel	Fent* or Iron*	-	-	21	-	6	1 <sup>(***)</sup>
Biodiesel	Electro*	-	-	89	-	3.589	2 <sup>(*)</sup>
Biof*	Wast* or Effl*	-	2.858	2.310	2.084	304	(*)
Biof*	Wast* or Effl*	Fent* or Iron	205	38	27	10	0
Biof*	Wast* or Effl*	Electro*	284	102	102	264	2

Fonte: Os autores, 2016.

(\*) Houve filtragem dos dados em um ou mais bancos de patentes.

(\*\*) Dentre as patentes de interesse obtidas, uma corresponde à mesma patente encontrada na base do INPI.

(\*\*\*) A patente retornada a partir do uso destes termos é a mesma dentre as que foram obtidas por meio da pesquisa utilizando-se os termos “biodiesel and electro\*”.

**Tabela 2** - Pesquisa por combinações de palavras-chave no site do INPI.

Termo 1	Termo 2	Patentes totais	Patentes de interesse	Termo 1	Termo 2	Patentes totais	Patentes de interesse
Biodiesel	Resid*	88	1	Biocomb*	Resid*	35	0
Biodiesel	Efl*	18	0	Biocomb*	Efl*	5	0
Biodiesel	Ferro	7	0	Biocomb*	Ferro	1	0
Biodiesel	Fent*	0	0	Biocomb*	Fent*	0	0
Biodiesel	Eletro*	21	1 <sup>(*)</sup>	Biocomb*	Eletro*	6	0

Fonte: Os autores, 2016.

(\*) A patente retornada a partir do uso destes termos é a mesma que foi obtida por meio da pesquisa utilizando-se os termos “biodiesel and (resid\*)”.

ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

Como forma de auxiliar a compreensão dos dados de monitoramento realizou-se ainda uma pesquisa sobre artigos publicados que façam referência ao objeto de estudo. Para isso, empregou-se o buscador do Portal Periódicos da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), utilizando-se dos mesmos termos aplicados na busca patentária, conforme a Tabela 3. Onde a coluna referente aos “artigos de interesse” foi elaborada de maneira similar às “patentes de interesse”, com análise individual dos títulos e abstracts dos artigos apurados. Tendo sido encontrados dois artigos de revisão, dos quais foram buscados posteriormente os trabalhos citados pelos mesmos, de modo a possibilitar uma melhor compreensão dos avanços alcançados na pesquisa sobre a aplicação destas tecnologias na remediação de águas residuais da produção de biodiesel.

**Tabela 3** - Pesquisa por combinações de palavras-chave no Portal Periódicos.

Termo 1	Termo 2	Termo 3	Artigos totais	Artigos de interesse
Biodiesel	(Wast* or Effl*)		2.206	(*)
Biodiesel	(Wast* or Effl*)	Electro*	457	8
Biodiesel	(Wast* or Effl*)	(Fent* or Iron)	32	2(**)
Biof*	(Wast* or Effl*)		17.289	(*)
Biof*	(Wast* or Effl*)	Electro*	4.910	(*)
Biof*	(Wast* or Effl*)	“Electro*”	236	1(**)
Biof*	(Wast* or Effl*)	(Fent* or Iron)	390	2(**)
Biodiesel	(Resid* or Efl*)		11	0
Biodiesel	(Fent* or Ferro)		0	0
Biodiesel	Eletro*		87	2(**)
Biocomb*	(Resid* or Efl*)		3	0
Biocomb*	(Fent* or Ferro)		0	0
Biocomb*	Eletro*		59	0

Fonte: Os autores, 2016.

(\*) O resultado foi filtrado com o uso de mais termos para afunilamento da quantidade de patentes.

(\*\*) Os artigos de interesse encontrados através destes termos correspondem aos mesmos artigos apurados por meio dos termos “biodiesel and (wast\* or effl\*) and electro\*”. Sendo que dois artigos correspondem a uma revisão do estado da arte que aborda, ao menos, uma das tecnologias trabalhadas no presente artigo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mediante o estudo nas diversas bases, percebe-se que tanto o número de patentes quanto o número de artigos publicados relacionados à área investigada ainda é muito pequeno, demonstrando a necessidade de maiores investigações para ampliação do aporte tecnológico acerca da remediação deste efluente. Sendo que dentre as duas tecnologias pesquisadas, a reação de Fenton apresentou-se como a de menor aplicação nos estudos existentes, encontrando-se apenas três trabalhos que fazem menção deste processo, em contrapartida aos 15 trabalhos relacionados ao uso do tratamento eletroquímico.

*Análise do perfil tecnológico*

Um fator interessante de ser observado é que apesar do alto número de artigos e patentes retornados nas pesquisas, apenas uma pequena parcela corresponde ao objeto de interesse, de modo a alcançar-se um total de 06 patentes e 11 artigos que demonstram uma relação com o uso de tratamento eletroquímico ou Fenton na água residual da produção de biodiesel. Isto pode ser observado inclusive por meio de uma análise dos códigos de classificação internacional de patentes, onde, dentre aqueles que foram relacionados por meio da pesquisa no site da WIPO, apenas os códigos B01D (“*Separation*”) e C02F (“*Treatment of Water, Waste Water, Sewage, or Sludge*”) correspondem a processos de separação de fases e tratamento de águas residuais, respectivamente.

Outra análise que deve se fazer com as patentes de interesse é acerca dos países e dos depositantes/autores relacionados. De modo que analisando as 06 patentes apuradas nas Tabelas 1 e 2, tem-se como países de origem: Estados Unidos, China, Brasil e Coreia. Figurando, conforme aponta a Tabela 4, entre os principais players: Cameron Solutions Inc. Formely Nat Tank Company, Acher – Daniels – Midland Company, Tangshan Jinlihai Biodiesel Company Limited, University Inner Mongolia Science & Technology, Universidade Federal de Lavras e Dae Hee Ahn. A presença de Brasil, China e Estados Unidos não é uma surpresa, tendo em vista as agressivas políticas que adotam na produção de combustíveis alternativos ou biocombustíveis (SU et al., 2015).

**Tabela 4** - Depositantes, países e inventores das patentes de interesse apuradas.

N°	Depositante	Inventor(es)	País
01	Cameron Solutions Inc Formely Nat Tank Company	Sams Gary W Summers William A Randhava Sarabjit S Jeremie Ray GROOS	Estados Unidos
02	Acher – Daniels – Midland Company	Ahmad K. Hilaly Krishnamurthy Mani Rishi Shukla	Estados Unidos
03	Tangshan Jinlihai Biodiesel Company Limited	Wang Hong Li Hongpeng Feng Liyan Feng Liguang Wen Guangming	China
04	University Inner Mongolia Science & Technology	Jiang Haiming Pan Jian Gang Li Xia	China
05	Universidade Federal de Lavras Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais - Fapemig	Joaquim Paulo da Silva Laís de Oliveira Ferreira Juliana Ferreira de Brito Teodorico de Castro Ramalho	Brasil
06	Dae Hee Ahn	Dae Hee Ahn	Coreia

Fonte: Os autores, 2016.

Ao mesmo tempo, os 11 artigos de interesse apurados demonstram uma supremacia da Tailândia como principal país na pesquisa sobre o uso da tecnologia eletroquímica e/ou reação de Fenton aplicada na remediação de efluente da produção de biodiesel. Além deste país, também figuram: Colômbia, Brasil, Japão, Espanha e Irã, conforme apresentado na Tabela 5.

Dentre os principais países depositantes de patentes de invenção a China ocupa o primeiro lugar em número de patentes totais, tal como é apresentado no gráfico da Figura 1, o qual foi obtido a partir de informações disponíveis no site da WIPO. Logo após, em um contexto geral, estão a República

ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

da Coreia e os Estados Unidos, sendo que após a avaliação das patentes de interesse, os Estados Unidos iguala-se em à China, tal como pode ser visto no gráfico da Figura 2 e na Tabela 4.

**Tabela 5** - Instituições, países e autores dos artigos de interesse apurados.

Nº	Instituição	Autor(es)	País
01	Chulalongkorn University Mahasarakham University	Orathai Chavalparit Maneerat Ongwandee	Tailândia
02	Chulalongkorn University	Pattaraluk Jaruwat Sangkorn Kongjao Mali Hunsom	Tailândia
03	Chulalongkorn University The Bangchak Petroleum Public Company Limited	Krit Ngamlerdpokin Sasipan Kumjadpai Preeya Chatanon Ungsika Tungmanee Sulalit Chuenchuanom Pattaraluk Jaruwat Prarinya Lertsathitphongs Mali Hunsom	Tailândia
04	Chulalongkorn University Mahasarakham University	Anchalee Srirangsan Maneerat Ongwandee Orathai Chavalparit	Tailândia
05	Universidad de Antioquia	Gina Maria Hincapié Mejía David Ocampo Gloria M. Restrepo Vásquez Juan Miguel Marín Sepúlveda	Colômbia
06	Universidad de Antioquia	Kelly Viviana Patiño López Sandra M. Arroyave Juan Miguel Marín Sepúlveda	Colômbia
07	Universidad de Antioquia	Ximena María Vargas Ramírez Gina Maria Hincapié Mejía Kelly Viviana Patiño López Gloria M. Restrepo Vásquez Juan Miguel Marín Sepúlveda	Colômbia
08	Universidade Federal de Campina Grande	Janaina Moreira de Meneses Robelsa de Fátima Vasconcelos Thalys de Freitas Fernandes Gilmar Trindade de Araújo	Brasil
09	Kumamoto University	Asli Yuksel Misuru Sasaki Motonobu Goto	Japão
10	Universidad de Córdoba	J. A. Siles M. C. Gutiérrez M. A. Martín A. Martín	Espanha
11	Tarbiat Modares University Islamic Azad University	Saeb Ahmadi Ebrahim Sardari Hamed Reza Javadian Reza Katal Mohsen Vafaie Sefti	Irã

Fonte: Os autores, 2016.

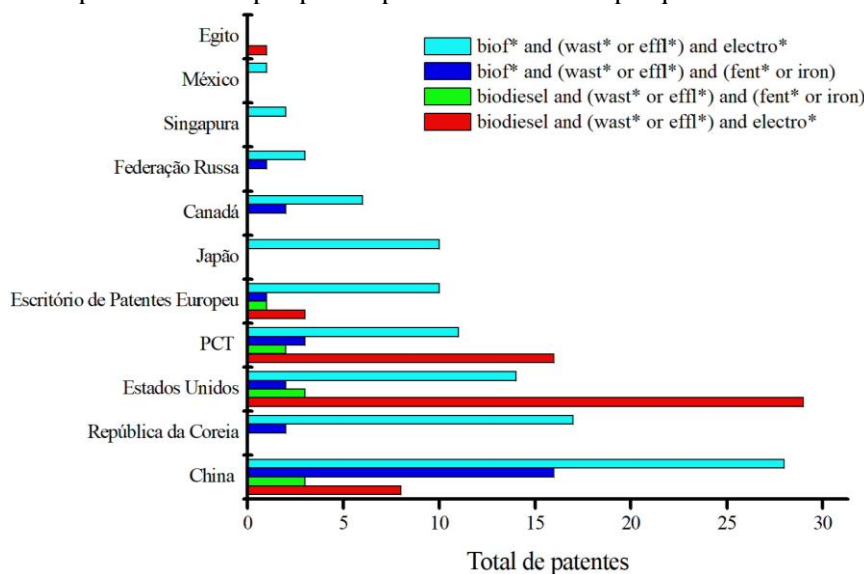
A presença destes dois países (EUA e China) como os principais depositantes pode estar associada

ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.



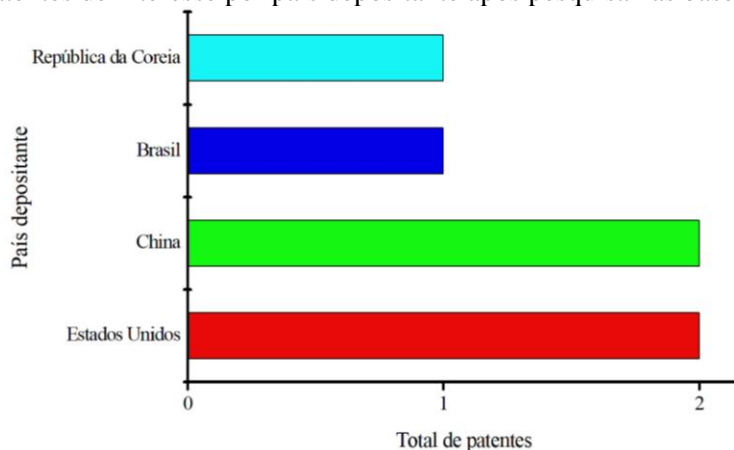
ao quantitativo de patentes de invenção e modelos de utilidade que os mesmos vêm gerando ao longo dos anos, tal como pode ser analisado no gráfico da Figura 3, obtido a partir de pesquisa no site da WIPO (dados de fevereiro de 2016), utilizando-se as abreviações de cada país (CN, US e BR) existentes no número das patentes. O gráfico denota ainda o considerável crescimento do número de patentes chinesas, revelando um maior investimento na proteção do conhecimento gerado, e uma determinação nas políticas públicas de propriedade industrial. Podendo-se associar esta maior tendência inovadora destes países com o fato de figurarem entre aqueles de maior contribuição na pesquisa relacionada ao uso das tecnologias patenteáveis, como aquela que é objeto de investigação do presente artigo.

**Figura 1** - Número de patentes totais por país depositante conforme pesquisa em banco de dados da WIPO.



Fonte: Os autores, 2016.

**Figura 2** - Patentes de interesse por país depositante após pesquisa nas bases de dados adotadas.

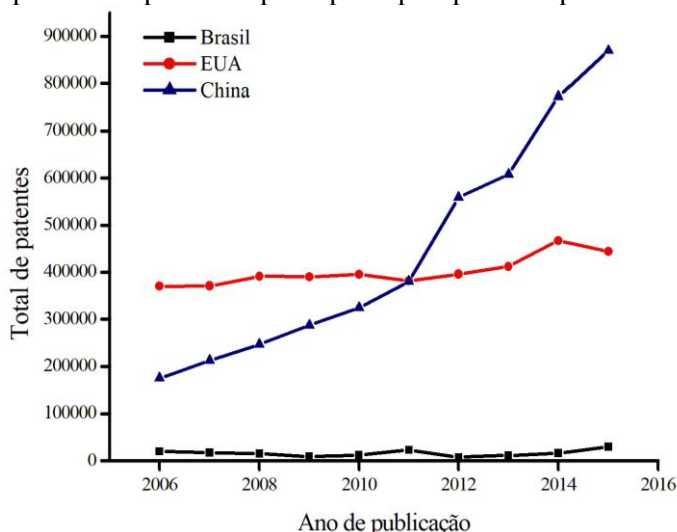


Fonte: Os autores, 2016.

Além disso, esta tendência de aumento no número de patentes geradas pelas empresas e pesquisadores também refletiu no quantitativo de trabalhos que foram retornados mediante o uso dos diferentes termos, tal como pode ser observado no gráfico da Figura 4. Revelando a crescente

preocupação pelo desenvolvimento de processos que envolvam fontes alternativas de energia, os quais, tal como o biodiesel, necessitam de técnicas otimizadas que possibilitem o reaproveitamento ou remediação da água empregada durante a produção para descarte no ambiente.

**Figura 3** - Número de patentes depositadas pelos principais países depositantes por ano.

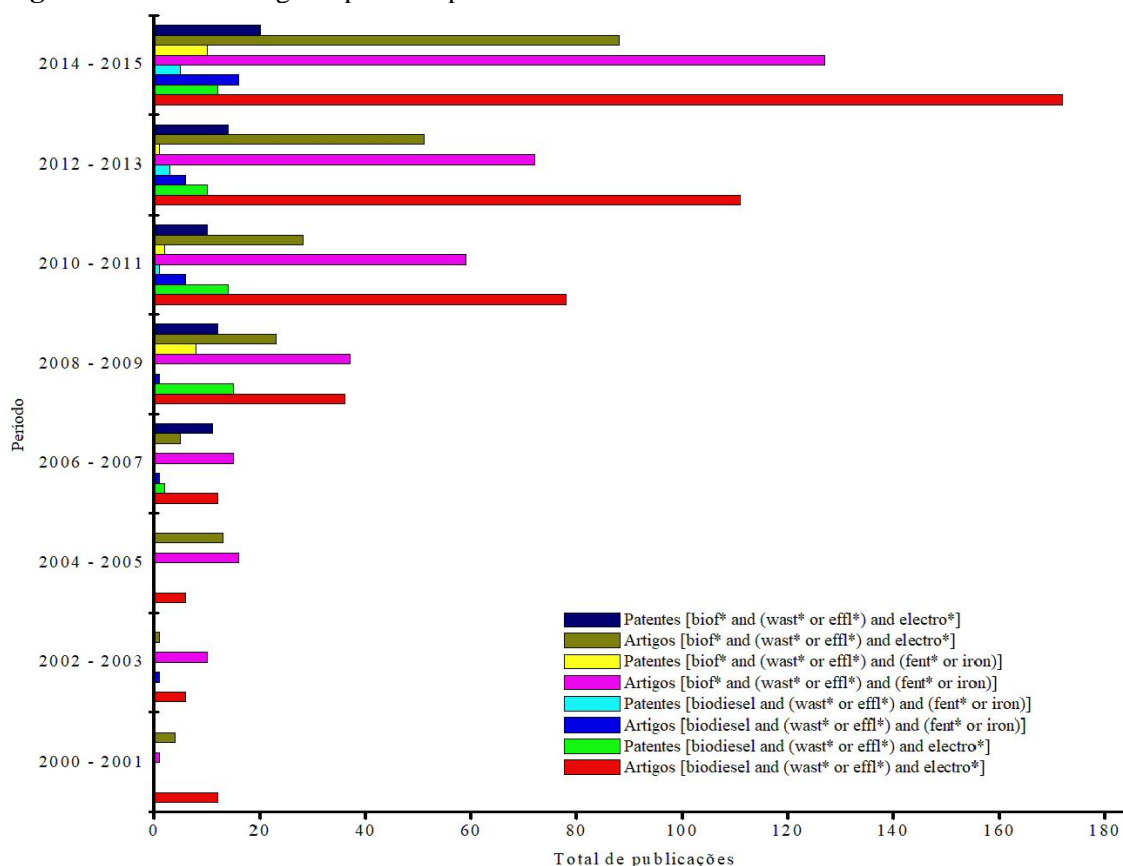


Fonte: Os autores, a partir de dados da WIPO, fev. 2016.

Outro fator que vale ressaltar é o fato das publicações em forma de artigo terem iniciado antes das primeiras publicações de patentes relacionadas aos termos aplicados. O que pode ser associado à necessidade de investigações preliminares que permitam o desenvolvimento de uma tecnologia com aplicação industrial, condição esta que deve ser observada na elaboração da patente de invenção ou modelo de utilidade.

Sendo que, conforme a Tabela 6, há um considerável número de patentes relacionadas a outras classificações. Sendo que apenas no termo “Biof\* and (Wast\* or Effl\*) and Electro\*” houve um maior quantitativo de trabalhos com classificação C02F (“*Treatment of Water, Waste Water, Sewage, or Sludge*”), o que pode justificar ainda ter sido este o único termo em que foi obtida uma patente enfocando a remediação de águas residuais de biodiesel após busca na base de dados da WIPO.

**Figura 4** - Total de artigos e patentes publicados entre os anos de 2000 a 2015.



Fonte: Os autores, 2016.

**Tabela 6** - Número de patentes depositadas de acordo com a classificação, empregando-se os termos: (T<sub>1</sub>) Biodiesel and (Wast\* or Effl\*) and Electro\*; (T<sub>2</sub>) Biodiesel and (Wast\* or Effl\*) and (Fent\* or Iron); (T<sub>3</sub>) Biof\* and (Wast\* or Effl\*) and Electro\*; e (T<sub>4</sub>) Biof\* and (Wast\* or Effl\*) and (Fent\* or Iron).

Termos	7C	B01D	B01J	B09B	B82Y	C01B	C02F	C05F	C07C	C10G
T <sub>1</sub>	-	-	9	-	-	4	4	-	8	5
T <sub>2</sub>	-	1	2	-	1	2	-	-	1	-
T <sub>3</sub>	2	16	-	2	-	-	59	-	-	-
T <sub>4</sub>	1	-	2	-	-	-	24	1	-	-
Termos	C10L	C11C	C12M	C12N	C12P	E04H	G01N	H01M	H05H	
T <sub>1</sub>	20	5	8	7	18	-	-	-	-	
T <sub>2</sub>	1	1	3	1	4	-	-	-	-	
T <sub>3</sub>	-	-	3	4	7	-	7	20	3	
T <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	1	-	-	-	

Fonte: Os autores, 2016.

Verifica-se a existência de um grande número de trabalhos empregando reatores biológicos na remediação das águas residuais de biodiesel, os quais estão inseridos dentre os resultados descritos ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

pelo código C02F (“*Treatment of Water, Waste Water, Sewage, or Sludge*”) da Tabela 6. Revelando que as patentes identificadas não se constituem unicamente por processos que empreguem as tecnologias alvo do presente artigo.

### *Análise dos trabalhos publicados*

Dentre os trabalhos apurados, pode-se citar inicialmente o estudo de Hincapié-Mejía e colaboradores (2011), o qual comparou a eficiência do processo foto-Fenton com a fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$ . Tendo sido capaz de alcançar taxas de remoção próximas a 100% para Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT) e 99,5% para remoção de metanol por meio da reação de foto-Fenton em suas condições otimizadas ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 35 \text{ mmol L}^{-1}$ ), partindo-se de um efluente com carga orgânica 100 vezes menor que a carga bruta após a lavagem. Contudo, ao aplicar tais condições a uma amostra de efluente bruto houve uma redução considerável da eficiência de tratamento, tendo atingido 7,04% para DQO e 27,15% para COT. Por outro lado, a patente CN104310715 descreve um processo de tratamento sequenciado, empregando a reação de Fenton como etapa intermediária entre um processo eletroquímico e um reator biológico, relatando uma redução massiva da DQO inicial do efluente. O que também foi observado nos estudos de Ramírez e colaboradores (2012), os quais acoplaram um reator biológico junto a um reator de foto-Fenton, alcançando uma redução maior que 90% para as Demandas Química e Bioquímica de Oxigênio e de 72% para Carbono Orgânico Total (COT).

Por outro lado, os estudos voltados a processos eletroquímicos concentraram-se no emprego de eletrodos de sacrifício em tratamentos por eletrocoagulação, havendo ainda um amplo campo para avaliação de outros processos, tal como a eletro-oxidação. A qual somente é apresentada como alternativa na recuperação destas águas em 04 trabalhos, onde dentre eles figura-se os ensaios promovidos por Jaruwat e colaboradores (2010) que empregaram eletrodos de dióxido de rutênio suportados em titânio em efluente de biodiesel pré-tratado por protonação. Neste trabalho, os autores empregaram uma amostra real de água residual de biodiesel, descrevendo ter alcançado uma remoção de 95% de DBO e 100% de DQO e TOG após 7 horas de eletrólise na presença de  $\text{NaCl}$   $0,061 \text{ mol L}^{-1}$ .

Patiño e colaboradores (2012), utilizaram o processo de eletro-oxidação, revelaram uma modesta capacidade de remoção no caso estudado. Já, com o uso de eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB), alcançou uma remoção de apenas 10,44% para COT e de 8,96% para Demanda Química de Oxigênio. Percebe-se, desta forma, que há ainda a necessidade de desenvolvimento de trabalhos que busquem otimizar o tipo de eletrodo a ser empregado na remediação da água residual de biodiesel, possibilitando uma melhor compreensão acerca do efeito do material eletródico em relação à eficiência de remoção dos contaminantes.

Contrário ao que foi observado na aplicação do processo de eletro-oxidação, a maioria dos trabalhos empregando eletrocoagulação tem revelado remoções superiores a 90% da DQO (SILES et al., 2001; NGAMLERDPOKIN et al., 2011; MENESES et al., 2012; SRIRANGSAN et al., 2009; CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009; AHMADI et al., 2011). Porém, mesmo tendo apresentado uma boa redução deste parâmetro, esta técnica apenas permite a separação dos contaminantes da água, não contribuindo para mineralização dos compostos presentes. Tão logo, a busca pelo investimento em tecnologias de oxidação tal como a reação de Fenton e a eletro-oxidação torna-se importante, permitindo o desenvolvimento de tecnologias de tratamento com menor geração de subprodutos.

Além disso, pode-se verificar a necessidade do uso de técnicas acopladas para melhoria das taxas de remoção de matéria orgânica neste efluente ao se aplicar a reação de Fenton. Sendo que o

ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

tratamento isolado, mesmo com fotocatalise, apresentou uma eficiência consideravelmente inferior aos processos acoplados, tal como apontaram os estudos existentes. Tão logo, a busca por novas investigações sobre novas formas de tratamento sequenciado são importantes de modo a otimizar a remediação das águas residuais de biodiesel. Tornando-se assim uma propensa área de relevância para pesquisa, já que há uma tendência crescente de substituição dos combustíveis fósseis, o que impulsiona estudos relacionados ao desenvolvimento de biocombustíveis e redução dos impactos ambientais advindos de sua utilização.

## CONCLUSÃO

Dentre as tecnologias pesquisadas, percebeu-se que o uso de técnicas eletroquímicas apresenta maior aplicação nos estudos da literatura existente. Sendo que, o número de patentes produzidas por pesquisadores brasileiros voltados à área ainda é pequeno quando comparado com trabalhos produzidos em outros países, tais como China e Estados Unidos.

Todavia, ainda há um vasto campo a ser pesquisado, em especial no tocante ao emprego da reação de Fenton, a qual, apesar de demonstrar-se eficiente quando acoplada a outros métodos de tratamento (HINCAPIÉ-MEJÍA et al., 2011; CN104310715), ainda possui poucos trabalhos que permitam uma melhor definição de sua potencialidade na remediação deste tipo de resíduo.

Ao mesmo tempo, apesar do crescimento no número de publicações observado a partir dos gráficos da Figura 4, também demonstra-se uma superioridade do quantitativo de artigos produzidos em detrimento do número de patentes. Tendo estas só começadas a ser publicadas coincidentemente em torno do ano de 2005, no qual houve a publicação da lei brasileira nº 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética nacional.

Percebe-se também que os principais países produtores de conhecimento nesta área, tanto no tocante a patentes, quanto a artigos, são: Tailândia, com 23,5% dos trabalhos publicados; Colômbia, com 17,6% das publicações; e China e Estados Unidos, ambos com aproximadamente 11,8% dos estudos publicados. Ao mesmo tempo, não encontrou-se uma correlação direta entre os grupos de pesquisa geradores de patentes e aqueles que publicaram artigos, sendo o Brasil o único país em comum nas duas modalidades de publicação. Contudo, no que condiz aos artigos, há a presença de publicações feitas por meio de colaboração entre diferentes instituições, sendo as principais produtoras de artigos de interesse, as seguintes universidades: Chulalongkorn University (36,4%), Universidad de Antioquia (27,3%) e Mahasarakham University (18,2%).

Tão logo, com base nos trabalhos avaliados, verifica-se a existência de um largo campo a ser pesquisado, como forma de melhor avaliar a eficiência das tecnologias eletroquímicas e reação de Fenton na remediação de águas residuais da produção de biodiesel, tal como a aplicação destes processos de modo associado e uso da técnica de eletrooxidação.

## REFERÊNCIAS:

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Produção de biodiesel (barris)**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=8738>>. Acessado em: 21 de julho de 2015.

AHMADI, S.; SARDARI, E.; JAVADIAN, H. R.; KATAL, R.; SEFTI, M. V.. Removal of oil from biodiesel wastewater by electrocoagulation method. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 30, n. 3, p. 634 – 641, 2013.

ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

BARBOSA, R. L.; SILVA, F. M.; SALVADOR, N.; VOLPATO, C. E. S.. Desempenho comparativo de motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel. **Ciênc. Agrotec., Lavras**, v. 32, n. 5, p. 1.588 – 1.593, set./out. 2008.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477 – 482, 2002.

BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 14 jan. 2005.

CAPES. Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. PERIÓDICOS, (2016). Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em: 27 de janeiro de 2016.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M.. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 1491 – 1496, 2009.

CHEN, X.; CHEN, G. Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 1, p. 45 – 49, 2006.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L.. Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3 – 6, p. 995 – 1001, 2003.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C.. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub>, anodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 23, n.2, p. 108 – 112, 1993.

Derwent Innovations Index, (2016). Disponível em: <[http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/DIIDW\\_GeneralSearch\\_input.do?product=DIIDW&search\\_mode=GeneralSearch&SID=4EdXKA3e8w3K2KIucG&preferencesSaved=>](http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/DIIDW_GeneralSearch_input.do?product=DIIDW&search_mode=GeneralSearch&SID=4EdXKA3e8w3K2KIucG&preferencesSaved=>)>. Acessado em: 28 de janeiro de 2016.

EPO. European Patent Office. ESPACENET, (2016). Disponível em: <<http://worldwide.espacenet.com/>>. Acessado em: 27 de janeiro de 2016.

FAVARO, L.G.; ZENATTI, D.C.; GOMES, B.M. (Orient.). Caracterização da água de lavagem de biodiesel e determinação do pH e da dosagem ótima de sulfato de alumínio para remoção da turbidez. In: ENCONTRO ANUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 18., 2009, Londrina. *Anais...* Londrina: UEL, 2009. Disponível em: <<http://www.eaic.uel.br/artigos/CD/2978.pdf>> Acessado em: 03 abr. 2012.

GOLDANI, E.; BONI, L. A. B.; FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELLI, M.. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DE AGROENERGIA, 2., 2008, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: Embrapa Clima Temperado, 2009. CD-ROM.

HINCAPIÉ-MEJÍA, G. M.; OCAMPO, D.; RESTREPO, G. M.; MARÍN, J. M.. Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. **Información Tecnológica**, v. 22, n. 2, p. 33 – 41, 2011.

HUITLE, C. A. M.; FERRO, S.. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Review**, v. 35, p. 1324 – 1340, 2006.

INPI. Instituto Nacional de Propriedade Industrial, (2016). Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>>. Acessado em: 27 de janeiro de 2016.

JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M.. Management of biodiesel wastewater by the combined process of chemical recovery and electrochemical treatment. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 531 – 537, 2010.

LENS (2016). Disponível: < <https://www.lens.org/lens/>>. Acessado em: 28 de janeiro de 2016.

MARTINÉZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S.. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect process. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324 – 1340, 2006.

MACHADO, L. L.. **Utilização de composto carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis**. 2007. 167 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T.. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: Investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 235 – 240, 2012.

MONCAYO-LASSO, A.; PULGARIN, C.; BENÍTEZ, N.. Degradation of DBP's precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. **Water Research**, v. 42, n 15, p. 4125 – 4132, 2008.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C.. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400 – 408, 2007.

PATIÑO, K. V.; ARROYAVE, S. M.; MARÍN, J. M.. Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavabo de la Producción de Biodiesel. **Información Tecnológica**, v. 23, n. 2, p. 41 – 52, 2012.

RAMALHO, A. M. Z.. **Estudo de reatores eletroquímicos para remoção de Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fenol e BTEX em água produzida**. 2008. 87f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

RAMÍREZ X M V, MEJÍA G M H, VIVIANA K, LÓPEZ P, VÁSQUEZ G R, SEPÚLVEDA J M M. Wastewater treatment from biodiesel production via acoupled photo-Fenton–aerobic sequential batch reactor (SBR) system. **Water Science & Technology**, v. 66, p. 824–30, 2012.

SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S.. The application of ARAUJO, J. L. et al. Prospecção tecnológica da aplicação de tratamento eletroquímico e reação de fenton na remediação de água de produção de biodiesel.

electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, v. 64, p. 393 – 399, 2006.

SILES, J. A.; GUTIÉRREZ, M. C.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A.. Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing, **Bioresource Technology**, v. 102, p. 6348 – 6351, 2011.

SRIRANGSAN, A.; ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O.. Treatment of Biodiesel Wastewater by Electrocoagulation Process. **Environment Asia**, v. 2, p. 15 – 19, 2009.

SU, Y.; ZHANG, P.; SU, Y.. An overview of biofuels policies and industrialization in the major biofuel producing countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 991 – 1003, 2015.

WANG; PENG, L.; LIDAN, F.; GUANG, F.; WEN, G. M.. **Treatment method for biodiesel wastewater**. CN104310715. Data de depósito: 04.11.2014.

WIPO. World Intellectual Property Organization, (2016). Disponível em: <<http://www.wipo.int/portal/en/index.html>>. Acessado em: 06 de fevereiro de 2016.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J.. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 2, p. 313 – 319, 1992.