

TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL UTILIZANDO ELETROFLOCULAÇÃO.

Mara Eliza dos SANTOS¹

Lucas Aparecido BITTENCOURT²

¹ Mara Eliza dos Santos é professora dos Curso de Engenharia Florestal e de Biocombustíveis da Faculdade ULT/Jaguariaíva. (e-mail: mara.santos@fajar.edu.br).

² Lucas Aparecido Bittencourt é mestrando no Programa associado em rede de pós-graduação em bioenergia – PPGB(UEL, UEM, UEPG, UNICENTRO, UNIOESTE e UFPR).(e-mail: lucasbint@hotmail.com).

RESUMO

A produção de biodiesel como alternativa à substituição de combustíveis fósseis vem ganhando espaço no cenário mundial. No entanto essa prática produz um resíduo que merece estudo para sua aplicação e descarte. Trata-se da água de lavagem, que precisa de tratamento para atender a resolução do CONAMA N° 357. Um dos tratamentos que pode ser utilizado para tratar esse resíduo é a técnica de eletrofloculação. A água residual contém excessos de reagente, catalisador entre outros compostos solúveis. A aplicação da eletrofloculação tem por objetivo neste trabalho, a minimização desses contaminantes para que posteriormente esta água possa ser utilizada novamente no processo. Ou propiciar descarte adequado à legislação vigente, ou seja, alcançar melhores resultados físico-químicos desta água residual. Os resultados alcançados

indicam que o processo de eletrofloculação nas condições operacionais estudadas é uma alternativa tecnicamente eficaz diminuindo o valor do pH, sólidos totais, DQO e aumentando o Oxigênio dissolvido. Porém a quantidade de DBO foi elevada não sendo um bom resultado desta técnica em estudo, é preciso repensar a metodologia empregada para que se possa ter controle durante o processo em diversos fatores como tempo de eletrofloculação, corrente fornecida pela fonte, diferentes eletrodos, temperatura, para melhores resultados.

Palavras Chave: Água de purificação. Biocombustível. Tratamento. Reutilização.

ABSTRACT

The production of biodiesel as an alternative to replacement of fossil fuels is becoming more popular on the world stage. However this practice produces a residue that deserves study for your application and disposal. This is the wash water, which needs treatment to meet the CONAMA resolution No. 357. One of the treatments that can be used to treat this waste is electroflocculation technique. The waste water contains excess reagent, catalyst and other soluble compounds and application of electroflocculation aims in this work to minimize these contaminants so that later this water can be used again in suitable process or discard the current legislation, ie, achieve better results physicochemical this wastewater. The results indicate that the process of electroflocculation studied in operating conditions is a technically effective alternative lowering the pH , total solids, COD and increasing the dissolved oxygen. But the amount of BOD was high not being a good result this technique under study , it is necessary to rethink the methodology so that we can have control over the process on several factors such as electroflocculation time, current supplied by the source, different electrodes, temperature, for best results .

Keywords:Purificationwater. Biofuel. Treatment. Reutilization

1 INTRODUÇÃO

A previsível escassez do petróleo tem efeitos diretos sobre diversas áreas, como os setores de transporte, energético, agrícola e industrial apresentando impactos significativos de âmbito econômico, social e ambiental.

Desta forma tem se buscado novas alternativas como o biodiesel e o etanol obtidos de fontes renováveis de energia conhecidos comobiocombustíveis.

O biodiesel obtido de óleos vegetais apesar de poder ser usado *in natura* ainda causa muitos danos ao motor de ciclo diesel por ser muito viscoso e deixar depósitos no motor entre outros. (MORAES, 2008). Sendo assim tem se buscado uma alternativa para tornar os óleos vegetais mais próximos ao diesel de petróleo, como a transesterificação, uma das principais rotas de conversão de óleos vegetais e gorduras em biodiesel. O biodiesel é definido quimicamente como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998). Para o aumento cada vez mais elevado de produção de biodiesel se eleva a produção de efluentes líquidos gerado na produção com isso busca alternativas para os tratamentos que ainda constitui num problema de destinação dentro das indústrias.

Considerando que não há ainda uma legislação específica para o efluente (águas de lavagem) investigado, no plano nacional, foi usada como referência a Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementam e alteram a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA; no

plano estadual, a legislação ambiental, a Portaria Nº 154, de 22 de julho de 2002, da Superintendência Estadual do Meio Ambiente – SEMACE, que dispõe sobre padrões e condições de lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras.

A produção de biodiesel e álcool é importante para o crescimento do país e para diminuição da produção de poluentes e gases causadores do efeito estufa muito em função da origem de suas matérias-primas. Entretanto, como em qualquer produção existe a geração de efluentes. Os efluentes resultantes da produção de álcool e biodiesel são respectivamente o vinhoto, água de lavagem da purificação de biodiesel e a glicerina.

O grande problema é o volume de água de lavagem gerada por litro de biodiesel produzido. A etapa de lavagem de biodiesel é realizada com o intuito de purificar e atender as normas de comercialização da ANP. Na água de lavagem da purificação de biodiesel pode ser verificada a presença de ácidos graxos livres provenientes do óleo utilizado no processo, a presença de parte do álcool usado em excesso na produção (reação de transesterificação), pequenas quantidades do catalisador utilizado e parte do óleo que não é convertida no processo. (BRITO, 2008). Essa combinação de compostos possui uma carga orgânica muito superior quando comparada com outros tipos de efluentes líquidos gerados, como os de curtumes, frigoríficos e aterros sanitários.

Em geral, utilizando métodos tradicionais de lavagem, para cada litro de biodiesel produzido, são necessários, no mínimo, 3 litros de água de lavagem (BONI et al, 2007) . Com o aumento da produção de biodiesel existe a preocupação com o volume produzido do efluente líquido. Se esse tipo de efluente for lançado *in natura* em corpos receptores compromete a qualidade das águas, afeta a fauna e flora e, portanto, devem ser objeto de tratamento prévio.

Diante à preocupação com o meio ambiente o tratamento que se mostra economicamente viável para este tipo de efluente onde o consumo de energia é

relativamente baixo e podendo reutilizar esta água novamente no processo ou para descarte em um corpo hídrico é a técnica de eletrofloculação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada neste trabalho foi a partir dos dados descritos por MOLLAH (2004) e GOLDANI (2008), na qual afirma que o tratamento químico com agentes floculantes se mostra economicamente viável, tendo em vista que, para uma indústria de porte médio com produção diária de biodiesel de 100.000 L, o custo do tratamento da água de lavagem não chega a 0,7% do faturamento anual da empresa, além da possibilidade de reuso da água tratada no próprio processo.

A matéria prima, utilizada nesse trabalho é a água de lavagem do biodiesel, proveniente do processo de purificação deste biocombustível. O biodiesel utilizado neste trabalho foi obtido a partir de óleo soja pelo processo de transesterificação alcalina produzida no Laboratório de Pesquisa em Eletroquímica – GPEL, campus do CEDETEG-UNICENTRO no município de Guarapuava – PR.

O procedimento para obtenção da água de lavagem do biodiesel é apresentado na Figura 1.

FIGURA 1 - Obtenção da água de lavagem do biodiesel



Fonte: O autor

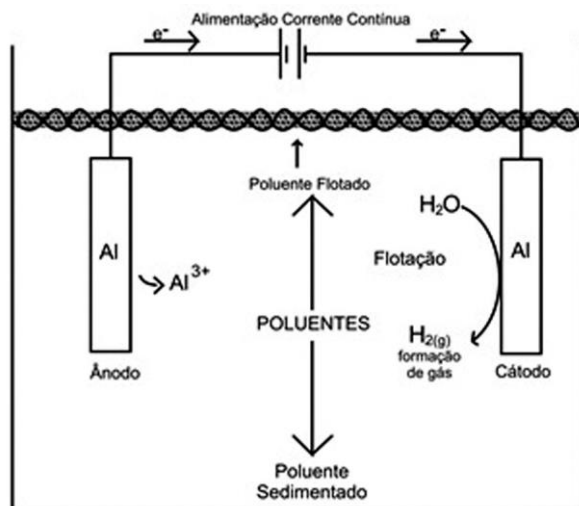
A lavagem do biodiesel foi realizada da seguinte maneira: um litro de biodiesel foi lavado três vezes com 1 litro de água aquecida, cada vez, produzindo no total 3 litros de resíduo. A água utilizada para a lavagem foi aquecida na temperatura de aproximadamente 55°C para aumentar a eficiência na dissolução dos resíduos.

Em seguida a água de purificação foi submetida ao processo de eletrofloculação a fim de precipitar os ácidos graxos residuais presentes. O processo será descrito em detalhes na sequência do trabalho.

Para a realização do processo de eletrofloculação fez-se necessária a montagem de um reator com eletrodos de alumínio.

A Figura 2 apresenta um modelo esquemático e o princípio de funcionamento do reator em escala laboratorial utilizado no processo de eletrofloculação.

FIGURA 2 - Esquema do reator eletroquímico utilizado no processo da eletrofloculação para o tratamento da água de lavagem.



Fonte: BRITO, Juliana Ferreira de et al. O tratamento para a água de purificação de biodiesel usando electroflocculation. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 35, n. 4, 2012. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-404220

O reator de escala laboratorial é constituído por um copo de béquer com capacidade para 1000 mL, eletrodos de alumínio e garras do tipo jacaré. Na parte superior do reator foi acoplado uma tampa com suporte para posicionar os eletrodos a uma distância fixa de 4 cm. Para a alimentação da corrente elétrica aplicada no processo foi utilizada uma fonte de corrente contínua de modelo 40 w, com carga máxima de 9 V. Os eletrodos constituem-se de duas placas de alumínio (12,2 cmx7,0 cm x 1,8 mm) com área superficial entre placas de 4 cm², conforme apresentado na Figura 2.

Antes de iniciar o procedimento experimental foram medidos os valores de: pH, DQO, DBO, sólidos totais e O₂ dissolvido.

Para a realização dos experimentos da EF foram adicionados 1000 mL de água de lavagem do biodiesel no reator eletroquímico juntamente com os eletrodos. Após o tempo de reação determinado para cada experimento entre 1,

2, 3, 6, 12 e 24 h após a eletrofloculação as amostras foram recolhidas, e submetidas às análises físico-químicas.

Alíquotas de 1 mL do efluente foram retiradas em 1, 2, 3, 6, 12 e 24 h após a eletrofloculação para análises e o potencial aplicado foi cedido por uma fonte de alimentação 9 V e corrente de 0,5 A.

As análises de DBO, DQO, pH, Condutividade da água de lavagem do biodiesel foram realizadas no Laboratório E-12 do Bloco E (da Engenharia Civil) no campus Uvaranas - UEPG no município de Ponta-Grossa – PR.

Nas determinações analíticas dos parâmetros físicos e químicos: pH, DQO, DBO, O₂ dissolvido, condutividade e sólidos totais, as determinações foram realizadas em triplicata.

As medidas de pH foram realizadas pelo método eletro métrico utilizando um aparelho pHmetro TECNAL com a temperatura de 17.8°C.

Para calibração do aparelho foram utilizados padrões normais de pH, de acordo com a faixa de leitura da amostra.

As análises de sólidos totais e O₂ Dissolvido da água de lavagem do biodiesel foram realizados no laboratório 7 da União Latino-americana de Tecnologia campos Fajar do município de Jaguariaíva – PR.

A análise dos teores de sólidos totais da amostra foi realizada em um reator do tipo TE-021 DRY BLOCK para o aquecimento da amostra à temperatura de 110°C. A diferença entre a massa final do recipiente após a secagem da amostra, e do recipiente inicial, representa os sólidos totais.

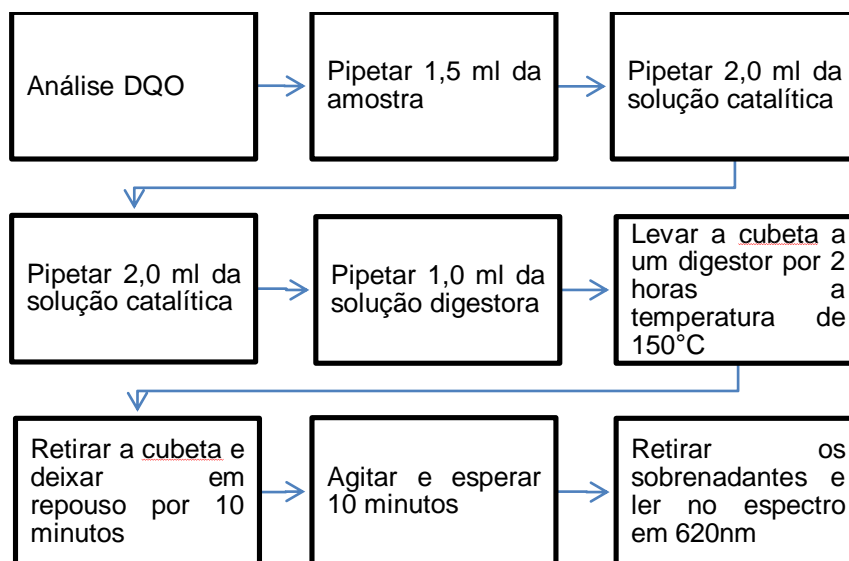
As medidas do oxigênio foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando um aparelho portátil da marca Digimed.

Realizou-se a medida antes e depois da técnica de eletrofloculação para análise do resultado final.

As medidas da condutividade foram realizadas pelo condutivímetro da marca tecnoponmCA 150. Realizou-se a medida antes e depois para análise do resultado final.

As análises da DQO (Demanda Química de Oxigênio) foi realizada no espectrofotômetro modelo UVmini – 1240 da marca SHIMADZU, e Digestor modelo Dry – Block da marca Cienlab a uma temperatura de 150° como esta descrito na Figura 3.

FIGURA 3 - Fluxograma da Analise da DQO



Fonte: O Autor

A DQO consiste em uma técnica utilizada para a avaliação do potencial de matéria redutora de uma amostra, através de um processo de oxidação química. É uma medida do equivalente do oxigênio da porção de matéria orgânica na amostra que é susceptível a oxidação por um oxidante forte, e pode ser utilizada para auxiliar nas análises da qualidade da água dos diversos ecossistemas aquáticos.

As análises de DBO foram realizadas em duplicata para medir a concentração de oxigênio dissolvido nas amostras, adicionando 100 ml da amostra em frascos de Winkler, para que não haja troca de gases com a atmosfera, mantendo o oxigênio da amostra isolado. Estes frascos são levados

a uma incubadora, que mantém todas as amostras a 20°C, durante 5 dias no escuro, para evitar que mais oxigênio se dissolva na amostra. Durante este período, existe a redução no teor de oxigênio dissolvido da água, para satisfazer as reações bioquímicas de decomposição de compostos orgânicos biodegradáveis. Quanto maior a quantidade de matéria orgânica biodegradável nas amostras, maior é o consumo de oxigênio durante os 5 dias de incubação e, portanto, maior o valor da DBO.

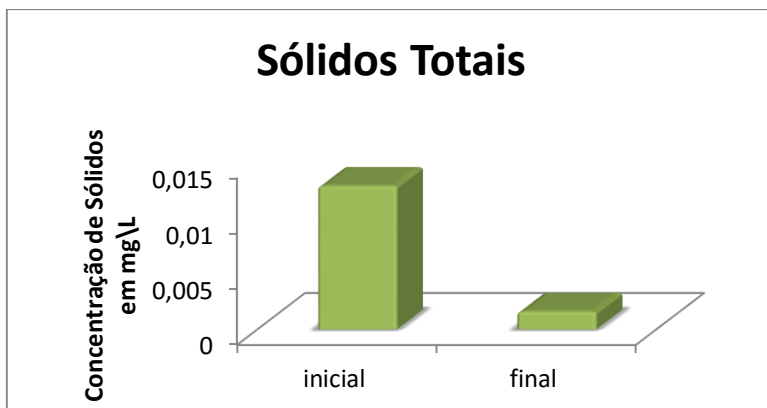
2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Sólidos totais (ST)

A análise de sólidos totais realizada antes do processo de eletrofloculação apresentou o valor de 0,0129 g/mL e depois do tratamento o valor foi de 0,0016 g/mL. Aplicou-se o teste de Tukey, realizado no programa Assistat ao nível significância de 5%, e o resultado demonstrou que estatisticamente os valores diferem entre si, o que sugere a eficiência do processo de 87,6% de redução. Na Figura 8 é demonstrada a diferença entre esses valores, antes e após o tratamento utilizando a técnica de eletrofloculação.

A Figura 4 apresenta a concentração dos sólidos da amostra após a utilização da técnica de eletrofloculação.

FIGURA 4 - Gráfico da Concentração de Sólidos Totais em mg/L.



Fonte: Os autores.

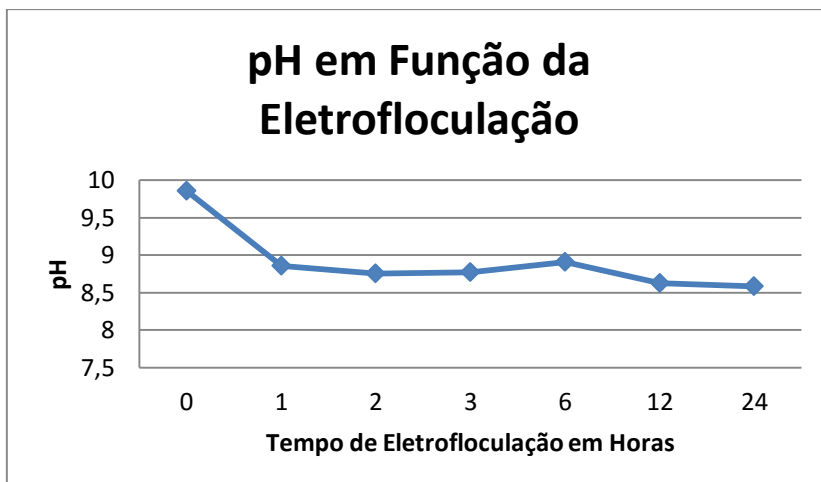
Segundo a RESOLUÇÃO CONAMA 357 o descarte de sólidos totais pode chegar ao máximo de 0,030mg/L.

2.2 pH da água de lavagem

O pH inicial da água de lavagem medido foi de 9,85 à temperatura de 17,9°C. Durante a eletrofloculação foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de tratamento (1, 2, 3, 6, 12 e 24 h) para o controle de pH. Após 24 horas de tratamento o pH medido foi de 8,58.

A Figura 5 apresenta a variação do pH em função do tempo de 24 horas de tratamento da amostra utilizando a técnica de eletrofloculação.

FIGURA 5 - Gráfico da Variação do pH em Função do Tempo de Tratamento da Amostra Utilizando a Técnica de Eletrofloculação.



Fonte: Os autores.

Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade nos resultados da amostra coletados durante processo de eletrofloculação. Portanto, é possível dizer que todos os valores de pH diferem entre si, como este trabalho pretende deixar o pH o mais próximo do neutro o pH final após as 24 horas de tratamento é o que obteve melhor resultado, deixando em conformidade com os padrões da resolução do CONAMA N° 357 que diz que o pH bom para o descarte em corpos hídricos de ser entre 5 a 9.

2.3 Condutividade

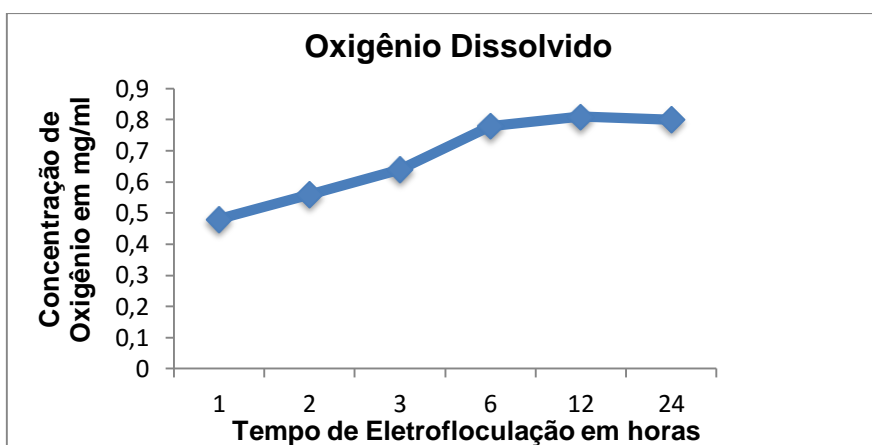
A condutividade da água residual antes da aplicação da técnica de eletrofloculação foi de 153,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ após o tratamento diminuiu a condutividade para 99,62 $\mu\text{S}/\text{cm}$. De acordo com as normas do CONAMA para água em rios a condutividade ideal é de 100 à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Com isso a técnica de eletrofloculação não interfere mesmo tendo uma diminuição na condutividade da água residual.

2.4 Teor do Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido antes da aplicação da técnica de eletrofloculação mostrou-se muito baixo com valor médio de 0,48 mg/mL conforme é apresentado na Figura 10.

A Figura 6 apresenta os valores de O₂ dissolvido vs o tempo de eletrofloculação aplicado ao efluente tratado.

FIGURA 6 - Gráfico do O₂ dissolvido vs o tempo de eletrofloculação



Fonte: O Autor

Após 24 horas de eletrofloculação o oxigênio dissolvido aumentou para 0,79 mg/mL.

Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade para mostrar que o tratamento 4 e 5 que correspondem respectivamente ao tempo de 6 e 12 horas de tratamento, diferem estatisticamente entre si, porém o tratamento 6 correspondente ao tempo de 24 horas de tratamento, e é estatisticamente igual aos tratamentos 4 e 5. Para evitar gasto energético desnecessário utilizado no tratamento é interessante realizar o teste 5, pois há um aumento significativo de O₂, com um gasto energético menor já que o teste será realizado com 12 horas onde se apresenta resultados relevantes referente ao teor de O₂ dissolvido. Apesar do aumento de Oxigênio Dissolvido não foi possível atingir os padrões da

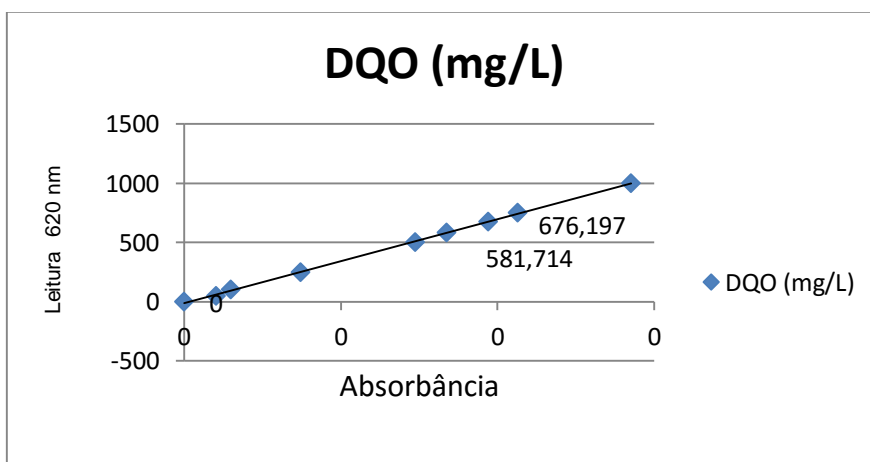
resolução do CONAMA N° 357, onde mostra que o mínimo de Oxigênio dissolvido para descarte em corpo de água é no mínimo de 4 mg/mL, pois água com conteúdo de oxigênio dissolvido muito baixo, não sustentam peixes e organismos similares.

2.5 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Após o tratamento utilizando a técnica de eletrofloculação a DQO apresentou uma redução eficaz esta técnica com valor inicial de 0,1675 e 0,1942 de absorvância e após o tratamento 0,1504 e 0,1410 de absorvância conforme mostra as figuras 11 e 12.

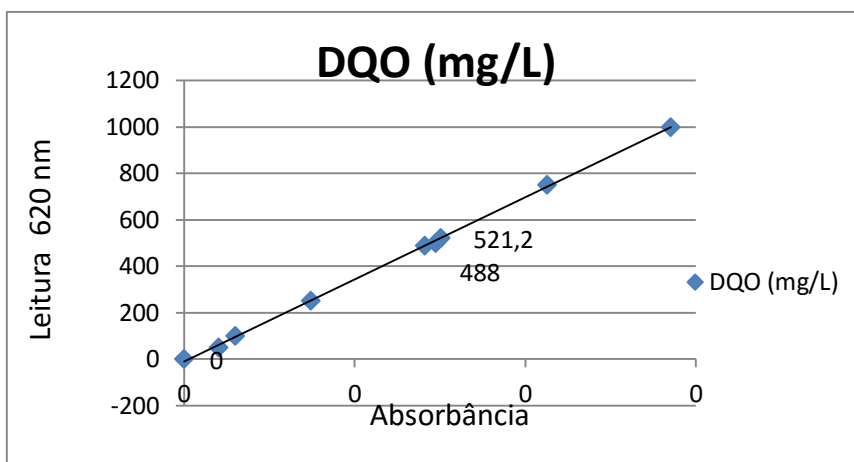
A Figura 7 apresenta a análise colorimétrica da DQO antes do processo de eletrofloculação.

FIGURA 7 - Gráfico da Análise Colorimétrica de DQO Inicial.



Fonte: Os autores.

A Figura 8 apresenta a análise colorimétrica da DQO depois do processo de eletrofloculação.

FIGURA 8 - Gráfico da análise colorimétrica de DQO final

Fonte: Os autores.

Porém não atingiu os padrões da resolução do CONAMA N°357, a qual recomenda que a demanda química de oxigênio (DQO) não devem exceder a 25 e 125 mg/L. O cálculo da análise da DQO foi realizado utilizando uma curva de calibração e para a equação da reta aplicou-se a regressão linear na qual obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) de 0,9995 com equação da reta $y = 3538,7x - 11,018$, por meio da qual calculou-se os valores de DQO conforme demonstram as tabelas 1 e 2 respectivamente:

A Tabela 1 apresenta os dados em triplicata para a análise de DQO do efluente estudado.

Tabela 1 - Dados em triplicata da DQO

Abs 1	Abs2	Abs3
0	0	0
0,030	0,012	0,019
0,029	0,030	0,031
0,075	0,077	0,071

0,139	0,145	0,159
0,214	0,220	0,205
0,280	0,291	0,285

Fonte: Os autores.

A Tabela 2 apresenta os valores da média entre as triplicatas da DQO

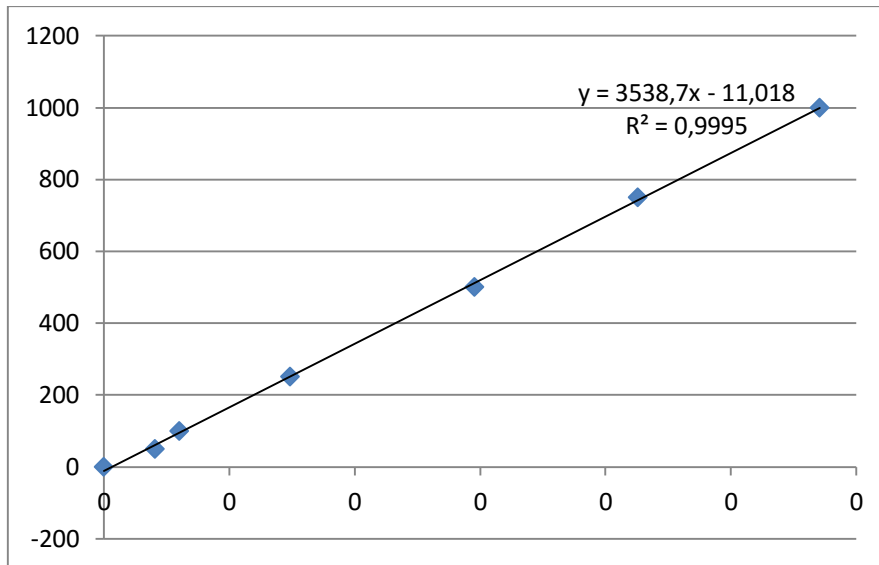
Tabela 2 - Média da DQO

Abs (média)	DQO (mg/L)	DQO Real (DQO/L)
0	0	0
0,020	50	61
0,030	100	95
0,074	250	252
0,148	500	512
0,213	750	743
0,285	1000	999

Fonte: Os autores.

A Figura 9 apresenta a curva de calibração utilizando os dados acima citados:

FIGURA 9 - Curva de calibração para análise colorimétrica de DQO



Fonte: Os autores.

2.6 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Após o tratamento a DBO da amostra foi medida e apresentou um elevado consumo de Oxigênio durante os 5 dias como pode ser observado na tabela 3:

Tabela 3 - Determinação Bioquímica de Oxigênio em mg.L⁻¹

Dias	Água destilada (média) mg.L ⁻¹	Após tratamento (média) mg.L ⁻¹	Antes do tratamento (média) mg.L ⁻¹
1º	5	29,5	5
2º	10	42,5	0
3º	10	48,5	0
4º	10	62,0	0
5º	10	64,5	0

Fonte: Os autores.

Portanto o tratamento através da técnica de eletrofloculação não foi eficaz a fim de tornar a DQO próxima ao valor recomendado pela resolução do CONAMA N° 357, na qual descreve que quando a DBO for muito alto, o oxigênio da água é rapidamente consumido, ficando redutor e dando início a decomposição anaeróbica da matéria orgânica.

Este tipo de decomposição é responsável pela produção de subprodutos poluidores e que degradam a qualidade da água. Dentre estes produtos podemos citar: metano (CH₄), amônia (NH₃) e gás (H₂S).

3 CONCLUSÃO

A técnica de eletrofloculação no tratamento do efluente proveniente da purificação do Biodiesel (água de lavagem), se mostrou eficiente para remoção de diferentes poluentes, proporcionando a redução de diferentes parâmetros como pH, DQO, sólidos totais e elevando o oxigênio dissolvido.

Os resultados mostram a eficiência do processo de eletrofloculação no tratamento da água de purificação de biodiesel. Além disso, considerando a geração “in situ” do agente coagulante que por sua vez, forma os flocos do material particulado e ao mesmo tempo flotação do resíduo gerado, este processo mostra bastante interessante no ponto de vista ambiental, com menor geração de lodo.

Porém a elevação da DBO não foi um fator satisfatório para esta técnica fazendo-se necessário repensar a metodologia, avaliando outros fatores visando melhores resultados durante o processo em estudo.

Nos trabalhos futuros sugere-se adaptar a metodologia a fim de realizar processos controlados de eletrofloculação resultando em uma boa remoção dos parâmetros citados e diminuição da DBO. Sugere-se ainda, testar diferentes valores de pH e medir a temperatura durante o processo de eletrofloculação, para verificar as interferências de tais parâmetros no processo.

REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DA ÁGUA – ANA. Disponível em <<http://pnqa.ana.gov.br/IndicadoresQA/IndiceQA.aspx>> acesso em 25 jul. 2014.

Revista da União Latino-americana de Tecnologia, Jaguariaíva, n.3, p. 26-46, 2015

ISSN 2447-4584

BONI, L.A.B., GOLDANI, E., MILCHAREK, C.D. SANTOS, F. A. DOS.
Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel. **Periódico Tchê Química**. Vol. 4 – N. 7 – JAN/2007. Porto Alegre. p. 41-50, 2007. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/revista7.pdf>>. Acesso em: 18 de outubro de 2015.

BRITO, Juliana Ferreira de et al. O tratamento para a água de purificação de biodiesel usando electroflocculation. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 35, n. 4, 2012. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000400014 &lng=en&nrm=i so>. Acesso em 25 de julho de 2014 <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000400014>.

GOLDANI, E. et al. **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel**. Disponível em <<http://www.ctec.ufal.br/professor/elca/tratamento%20f%C3%8Dsico-qu%C3%8dmico%20dos%20efluentes%20l%C3%8dquidos.pdf>>

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, **present and future perspectives of electrocoagulation**. *J. Hazard. Mater.*, v.114, p.199–210, 2004.

MORAES, M. S. A. Biodiesel de Sebo: **Avaliação de Propriedades e Testes de Consumo em Motor a Diesel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo; VARGAS, Rogério Matheus.
Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 9, n. 3, May 1998 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50531998000300002&lng=en&nrm=iso>. access on 24 July 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002>.