

ANÁLISE ESTATÍSTICA DO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE OLEOSO VIA ELETROFLOCUÇÃO EM REATOR BATELADA

Thalys de Freitas Fernandes¹; Gerônimo Barbosa Alexandre²; Jorge Jacó Alves³; José Nilton Silva⁴

^{1,4}Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química
E-mails - thalys.fernandes@yahoo.com.br; nilton@deq.ufcg.edu.br

³Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola
E-mail - jaco-m@hotmail.com;

²Instituto Federal do Pernambuco, Professor EBTT do Curso Técnico em Eletroeletrônica
E-mail - geronimo.alexandre@garanhuns.ifpe.edu.br

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível com características totalmente renováveis, entretanto, seu processo produtivo gera grandes volumes de efluentes que necessita passar por um processo de tratamento, antes de ser lançado no meio ambiente. Diante disso, este trabalho tem como objetivo avaliar estatisticamente, via superfície de respostas, o efeito do pH inicial, do tempo reacional e da diferença de potencial elétrico, sobre as variáveis: pH final, óleos e graxas e o consumo energético, após o tratamento de um efluente oleoso por eletrofloculação. Para a realização dos experimentos, obteve-se o efluente a partir da purificação do biodiesel, via transesterificação homogênea. Desenvolveu-se um sistema constituído por um reator batelada, cilíndrico, com capacidade para 0,6 dm³, constituído por eletrodos retangulares de alumínio com área efetiva de 520 cm², os quais foram acoplados a uma fonte elétrica com tensão elétrica ajustável. Dos resultados encontrados, observou-se que o pH do efluente eleva-se, se for inicialmente ácido e reduz-se, se for inicialmente alcalino, a concentração de óleos e graxas reduz-se em até 98,89 % para um tempo racional de 19 minutos, aproximadamente, o que resultou num gasto energético menor ou igual a 2,0 kWh para processar 1,0 m³ de efluente oleoso.

Palavras-chave: eletrofloculação, tratamento de efluentes, análise estatística, meio ambiente.

ABSTRACT

The Biodiesel is a biofuel with fully renewable characteristics; however, its production process generates large volumes of wastewater that needs to undergo a treatment process before being released into the environment. Thus, this study aims to measure statistically, via surface responses, the effect of initial pH, reaction time and the electric potential difference on the variables final pH, oil and grease and energy consumption after treatment an oily effluents by eletrofloculação. To the experiments, we obtained the effluent from the biodiesel purification via homogeneous transesterification. We developed a system consisting of a batch, cylindrical reactor with a capacity of 0.6 dm³, consisting of rectangular aluminum electrodes with an effective area of 520 cm², which were coupled to a power source with adjustable voltage. From the findings, it was observed that the pH of the effluent rises, it is initially acid and reduces, if initially alkaline, concentration of oils and greases is reduced by up to 98.89% for a reasonable time 19 minutes approximately, resulting in a lower energy expenditure or equal to 2.0 kWh to process 1.0 m³ of oily wastewater.

Key-Words: eletrofloculation, wastewater treatment, statistical analysis and environment.

1. INTRODUÇÃO

No processo de produção do biodiesel, água é geralmente introduzida no sistema, durante a purificação, como solvente para a remoção de impurezas, tais como: resto de álcool, catalisador, mono, diglicerídeos e triglicerídeos residuais, além de sabões contidos no biocombustível. Esta etapa de lavagem é repetida de três a sete vezes, dependendo da quantidade de impurezas presentes na mistura que é necessário serem removidas [FERNANDES *et al.*, 2015]. Desta forma, a água residual da etapa de lavagem do biodiesel apresenta-se inapta a ser lançada diretamente no corpo hídrico, pois, apresenta parâmetros, tais como: pH, quantidade de sólidos totais, óleos e graxas, demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez, fora de especificação [MENESES, 2012]. Assim, surge a necessidade de um tratamento, de modo a se obter um efluente final com características que se enquadrem nos padrões de emissão exigidos pelos órgãos ambientais, a exemplo da resolução CONAMA nº 430 de 13 de março de 2011, para que o mesmo possa ser devidamente descartado no meio ambiente ou reutilizado no processo.

Tradicionalmente são utilizados tratamentos físico-químicos e biológicos para esse tipo de efluentes e similares. Os

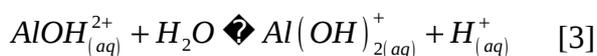
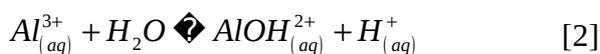
processos físico-químicos comumente aplicados envolvem caixa de gordura e flutuadores. Porém, tem-se observado algumas desvantagens inerentes como: baixa eficiência, custos com reagentes (polieletrólitos e outros agentes flocculantes) e baixa remoção da matéria orgânica solúvel. Há também a preocupação de alguns desses aditivos resultarem numa contaminação secundária do efluente tratado [JUN LU *et al.*, 2015].

Portanto, vem-se despertando o avanço de pesquisas de novas tecnologias, a exemplo da eletrofloculação, que é um processo eletroquímico caracterizado pela sua simplicidade de operação e aplicação em diversos tipos de tratamento, a exemplo: do tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel [MENESES, 2012], tratamento de água oleosa por eletrofloculação [GOBBI, 2013], desenvolvimento de um reator tubular para o tratamento de efluente gerado na produção do biodiesel [FERNANDES E ARAÚJO, 2012], entre outros.

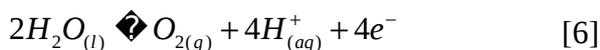
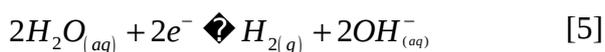
Independentemente do material utilizado como eletrodos, o que ocorre é a geração dos gases hidrogênio e oxigênio, via eletrólise das moléculas de água. Estas bolhas são responsáveis pelo transporte das partículas coaguladas até a superfície do efluente e, com isto, há a formação de uma camada de espuma cuja espessura aumenta com o decorrer do

tratamento, no reator eletroquímico. Estas partículas coaguladas são resultantes da liberação dos íons metálicos, que se hidrolisam e formam espécies intermediárias, que variam conforme o pH da solução. Assim, há a formação do hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$, no caso dos eletrodos serem de alumínio, que é o agente coagulante das impurezas dissolvidas no efluente [CHEN, 2004].

De acordo com Meneses *et al.* [2012], as principais reações eletroquímicas para os processos em que são utilizados eletrodos de alumínio como ânodos de sacrifícios são:



A aplicação de uma corrente elétrica no meio aquoso provoca a hidrólise da água em seus constituintes moleculares. Consequentemente são formadas bolhas de gás hidrogênio no cátodo e de oxigênio no ânodo, como mostrado nas reações a seguir:



É com base nessas ideias que esse trabalho teve como objetivo, avaliar

estatisticamente, por intermédio de superfícies de resposta, o efeito do pH inicial, do tempo reacional e da diferença de potencial aplicada, sobre o pH final, a remoção de óleos e graxas e o consumo energético. O estudo foi realizado com um efluente oleoso obtido na purificação do biodiesel, utilizando um reator eletroquímico de batelada, com eletrodos de alumínio.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese do biodiesel e a geração do efluente

Na síntese do biodiesel foi utilizado o óleo de algodão comercial e refinado, adquiridos nos estabelecimentos comerciais de Campina Grande, além do Álcool Metílico Absoluto 98% Anidro (Merck) e o Hidróxido de Potássio (KOH) (Lentilhas) (Merck).

Após a reação de transesterificação, realizou-se a etapa de purificação do biodiesel, por via úmida, na qual foram realizadas, em média, seis lavagens consecutivas com um volume de 0,5dm³ de água a temperatura entre 323 e 333K, gerando aproximadamente 3,0dm³ de efluente para cada batelada. Seguidamente, o efluente foi quantificado quanto à (o): pH, condutividade, óleos e graxas. Foi armazenado em garrafas plásticas (PET), segundo as normas do

Standart Methods [APHA, 1992] e, então, seguiu para a etapa de tratamento.

2.2. Variáveis do processo

Como variáveis independentes desse estudo, foram avaliados o efeito do pH inicial - pHi do efluente, o tempo reacional - t (min - minutos) e a diferença de potencial elétrico - DDP (V-Volts). Na Tabela 1 são apresentadas as variáveis independentes do processo com seus respectivos níveis. Com nível inferior (-1), o nível central (0) e o nível superior (+1).

Tabela 1 - Variáveis independentes do processo.

Variável	(-1)	(0)	(+1)
pHi	6,0	7,5	8,0
t/min	10	20	40
DDP/V	3,5	4,15	6,0

Com o *software* estatístico Minitab® 17.0 foi montada uma matriz de planejamento experimental com as combinações das variáveis independentes da Tabela 1, com três repetições no ponto central, totalizando onze experimentos. Foram adicionadas três réplicas ao ponto central, visto que, a adição desses pontos possibilita replicar certos pontos no fatorial 2^k dando proteção contra a curvatura e permitindo uma estimativa independente do

erro a ser obtido [MONTGOMERY *et al*, 2004].

2.3. Montagem do sistema e realização dos experimentos

Para a confecção do reator eletroquímico foram selecionados os seguintes equipamentos: fonte alimentadora de corrente contínua 110 V, reator cilíndrico de vidro com capacidade para 0,6 dm³, eletrodos de alumínio com 13 cm de largura, 20 cm de comprimento e 0,1 cm de espessura, parafusos e espaçadores de plásticos para manter a conexão e a distância entre as placas, além de um cronômetro digital para se controlar o tempo de tratamento.

Na Figura 1 é apresentado o sistema experimental para a realização do processo de eletrofloculação.



Figura 1: Sistema experimental para tratamento por eletrofloculação.

Após o processo de síntese, o efluente foi inserido no reator batelada sob agitação de

200 rpm. Conectaram-se os cabos da fonte de corrente contínua no cátodo e no ânodo e, mergulhou verticalmente a colmeia de eletrodos no reator contendo o efluente.

Aplicou-se uma diferença de potencial elétrico na fonte e monitorou-se a corrente elétrica gerada no meio reacional. Em paralelo, mediu-se o tempo reacional pré-estabelecido, observando os fenômenos decorrentes. Transcorrido o tempo de tratamento, removeu-se o lodo gerado, destinando-o a um aterro sanitário. O efluente tratado passou por um sistema de filtração a vácuo, para a retirada dos traços de material oleoso coagulado. Após a filtração, armazenou-se o efluente em garrafas (PET), para serem realizadas as análises de pH e óleos e graxas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resultados da caracterização do efluente bruto

A análise do efluente bruto gerado na produção do biodiesel apresentou parâmetros como pH e óleos e graxas muito além dos valores permitidos pela resolução CONAMA nº 430 de 13 de março de 2011, que estabelece as condições e padrões máximas para o descarte de efluentes oleosos, conforme se observa na Tabela 2.

Tabela 2 - Caracterizações físico-químicas do efluente gerado na purificação do biodiesel.

Variável	Resultado	Limite	Unidade
pHi	5 - 11	6 - 9	-
Condutividade	0,497	-	mS.cm ⁻¹
O&G*	9.055	≤ 50	mg.dm ⁻³

*Óleos e Graxas

Para cada batelada foram gerados em média 0,350 dm³ de efluente residual o qual, durante as primeiras lavagens apresentou um pH em torno de 11,26 e, cujo valor reduziu-se ao longo do processo, atingindo um valor médio final 5,0 após a última lavagem. O que ratifica a necessidade da implementação de um sistema de tratamento, pois, dependendo do valor do pH do efluente a ser lançado no corpo hídrico, os sistemas aquáticos podem apresentar características corrosivas ou incrustantes, bem como influenciar na taxa de crescimento de microrganismos [MENESES, 2012]. Além disso, os altos teores de óleos e graxas dificultam o tratamento biológico dos corpos hídricos devido à formação de um filme na camada superficial, impossibilitando a aeração, já na digestão anaeróbica, os óleos e graxas contribuem para o acúmulo indesejado de material flutuante, comprometendo o funcionamento operacional do sistema de tratamento [MENESES, 2012].

Na Figura 2 é apresentado o reator batelada em funcionamento no processamento de um volume de reator.



Figura 2 - Fotografia do reator eletroquímico em funcionamento.

Na Figura 3 é apresentado o reator, com destaque para a visão superior, contendo material oleoso coagulado e flotado.



Figura 3: Fotografia da visão superior do reator contendo material flotado.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises físico-químicas dos ensaios relativos à execução da matriz de planejamento proposta, quanto à (o): pH final (pH_f), óleos e graxas (O&G) e o consumo energético (CE) por metro cúbico de efluente tratado, respectivamente.

Tabela 4: Resultados obtidos para as variáveis dependentes do processo.

Ensaio	pH_f	O&G mg.dm^{-3}	CE kW.h.m^{-3}
1	7,73	100	0,1206
2	6,45	400	0,1556
3	9,37	500	1,847
4	10	166,67	1,9496
5	9,23	133,33	2,128
6	9,6	400	1,1013
7	9,44	366,67	5,376
8	6,24	266,67	3,528
9	9,01	266,67	1,1675
10	9,21	300	1,1672
11	9,23	253,58	1,1509

3.2. Análise estatística do processo

Através da análise estatística com superfícies de resposta, verificou-se o efeito de cada variável independente e suas interações, sobre as variáveis dependentes do processo.

3.2.1. O pH final

A análise estatística para o pH final mostra, com 95% de significância que o pH inicial e tempo reacional são as variáveis que mais influenciam para a redução ou elevação daquela variável. Na Figura 4, observa-se a superfície de resposta para a variável pH final, em função do pH inicial e do tempo reacional.

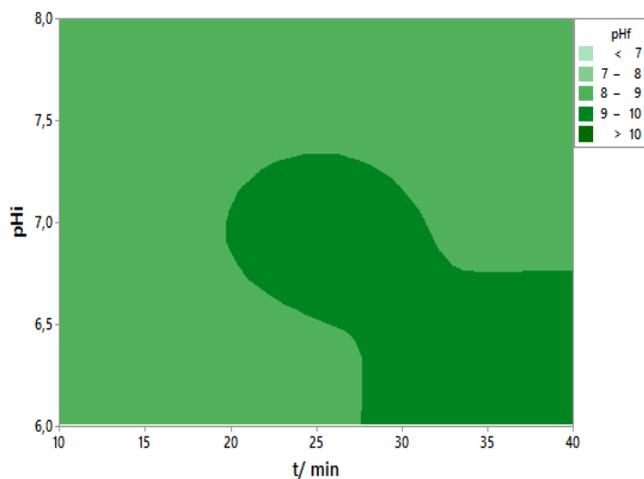


Figura 4: Superfície de resposta para o pH final em função do pH inicial e do tempo reacional.

De acordo com a Figura 4, independentemente do tempo de tratamento, para uma faixa de $7,4 \leq \text{pHi} \leq 8$, contribui para que o pH do efluente decaia para valores aproximadamente neutros. Já, para uma faixa de $6 \leq \text{pHi} \leq 8$ e um tempo reacional acima de 27 minutos, contribui para o aumento do pH do efluente. Segundo [MOUEDHEIN *et al.*, 2008] e [MENESES *et al.*, 2012] ao estudarem o processo de eletrofloculação com eletrodos de alumínio, concluíram que,

quando o pH inicial do efluente é alcalino, o pH final diminui, já quando o pH inicial é ácido, o pH final eleva-se. De acordo com os autores, quando o pHi é ácido, a hidrólise das moléculas de água no cátodo é favorecida frente à hidrólise no ânodo. Assim, inicia-se a formação de hidroxilas (OH^-), o que induz ao aumento do pH do meio. [GATSIOS *et al.*, 2015] ao estudarem a remoção de metais pesados de águas residuais de indústrias, num reator batelada, com eletrodos de alumínio e ferro, verificaram que quando se variou o pH inicial no intervalo 2 a 6, obtiveram após os experimentos, efluentes com pH iguais a 7,40 e 6,50, respectivamente.

3.2.2. Óleos e graxas

A variável foi avaliada estatisticamente em termos de concentração para 95% de significância. Na Figura 5 é apresentada a superfície de resposta para óleos e graxas, em função do tempo reacional e do pH inicial.

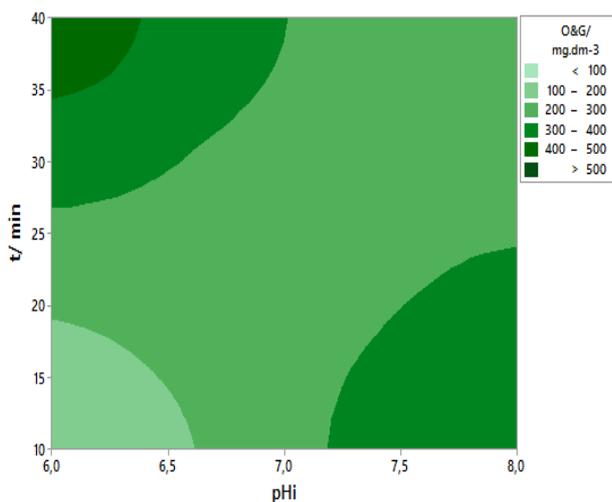


Figura 5: Superfície de resposta para óleos e graxas em função do pH inicial e do tempo reacional.

De acordo com a Figura 5 as maiores remoções de óleos e graxas são obtidas para um intervalo de $6,0 \leq \text{pHi} \leq 6,6$ e um intervalo de tempo menor que 19 minutos. Entretanto, para o mesmo intervalo de tempo, verifica-se que para uma faixa de $7,2 \leq \text{pHi} \leq 8$, a concentração de óleos e graxas eleva-se de 200 a 400 mg.dm⁻³. [CHAVALPARIT & ONGWANDEE, 2009] ao estudarem a otimização da eletrocoagulação baseada em superfícies de resposta, observaram que a maior remoção de óleos e graxas para o efluente do biodiesel foi de 97,83%, obtida para um pHi igual a 6,0. Para a faixa de $6,0 \leq \text{pHi} \leq 6,6$ e um tempo reacional acima de 20 minutos, a remoção de óleos e graxas aumenta de 100 mg.dm⁻³ para valores acima de 500 mg.dm⁻³. Observações que também foram verificadas por [GATSIOS *et*

al., 2015], [GOBBI, 2013] e [MOUSSAVI *et al.*, 2011], que são decorrentes da passivação dos ânodos e da polarização dos cátodos.

Observa-se da comparação entre os valores coletados para a Tabela 3 com os da Tabela 4, que a remoção variou na faixa de 94,48 % a 98,89 % e, de acordo com a Figura 5, essa remoção ocorre para um intervalo de tempo menor que 26 minutos.

3.2.3. O Consumo energético

O consumo energético foi avaliado estatisticamente para 95 % de significância e, conforme a superfície de resposta apresentada na Figura 6, a diferença de potencial elétrico e o tempo reacional são as variáveis independentes que mais influenciam para a elevação ou redução daquela variável.

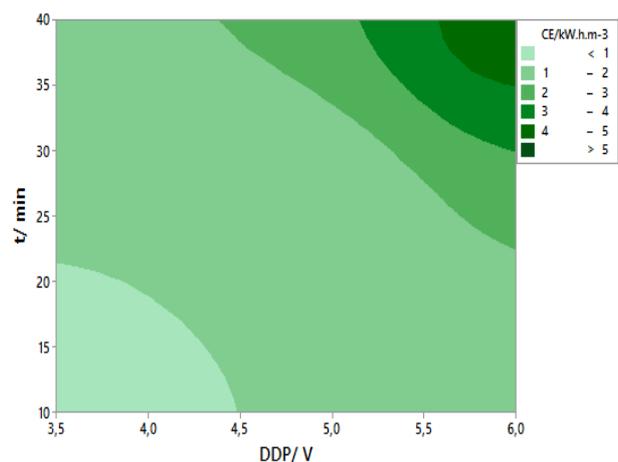


Figura 6: Superfície de resposta para o consumo energético em função da diferença de potencial e do tempo reacional.

O consumo energético E_{cons} em (kWh.m⁻³) pode ser calculada pela (Equação 1), conforme apresentada por [VLACHOU *et al.* 2013] e [BOUHEZILA *et al.* 2011].

$$E_{cons} = \frac{P \cdot \Delta t}{1000 \cdot V_t} \quad [7]$$

sendo, (Δt) a variação do tempo em horas, (P) a potência elétrica e (V_t) o volume de efluente tratado em m³.

Independentemente da diferença de potencial elétrico aplicado, as maiores remoções de óleos e graxas são obtidas para um intervalo de tempo menor que 19 minutos, conforme se observa para óleos e graxas. Portanto, de acordo com a Figura 6, equivale afirmar que valores menores que 2,0 kWh.m⁻³ podem ser conseguidos para operar uma batelada de efluente com a máxima remoção de contaminantes oleosos. Segundo CHAVALPARIT e ONGWANDEE [2009] para um sistema ajustado nas suas melhores condições operacionais, observaram que o tratamento por eletrocoagulação de 1,0 m³ de efluente resultante da purificação do biodiesel requer um consumo energético de 5,57 kWh. Portanto, o sistema mostra-se eficiente em termos energéticos para o tratamento de

efluente da purificação do biodiesel, quando comparado com o resultado da literatura.

4. CONCLUSÕES

A partir da análise estatística realizada para o pH final, óleos e graxas e para o consumo energético, em relação as variáveis independentes: pH inicial, tempo reacional e diferença de potencial, pôde-se observar que o pH do efluente decresce, se inicialmente estiver acima de 7 e eleva-se se estiver abaixo daquele valor, sendo os melhores resultados encontrados quando se opera o reator batelada para uma faixa de pH entre 7 e 8.

A remoção de óleos e graxas é fortemente dependente do pH inicial e do tempo reacional. Para um intervalo de tempo menor que 19 minutos, o sistema consegue remover até 98,89 % dos contaminantes oleosos.

Já o consumo energético está diretamente relacionado à diferença de potencial aplicado e ao tempo de experimento. Observou-se que para a máxima concentração de óleos e graxas removida pelo reator, um consumo energético menor ou igual a 2,0 kWh.m⁻³ pode ser obtida.

Portanto, com base na análise estatística realizada o sistema mostrou-se eficiente em termos de remoção de contaminantes oleosos

do efluente resultante da produção de biodiesel e em termos energéticos, quando comparado com a literatura.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. New York, 1992.

BOUHEZILA, F.; HARITI, M.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. *Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor*, Desalination, v. 280, p. 347 – 353, 2011.

CHAVALPARIT, ORATHAI; ONGWANDEE, MANEERAT. *Optimizing eletrocoagulation process for the treatment of biodiesel wasterwater using response surface methodology*. Journal of

Environmental Sciences, v. 21, n. 11, p. 1491-1496, 2009.

CHEN, G. *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Hottest Articles, 2004 Separation and Purification. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Data de acesso: 14/05/2016.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO nº 430, de 13 de Março de 2011. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Data de acesso: 21/10/2016.

FERNANDES, T. FREITAS; ALEXANDRE, G. BARBOSA; SILVA, J. NILTON; ARAÚJO, G. TRINDADE. *Planta experimental para tratamento de efluente da produção do biodiesel*. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC, v.2, p. 1-4, 2015. Disponível em: <<http://www.confeca.org.br>>; Data de acesso: 20/10/2016.

FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. *Desenvolvimento de um reator tubular para tratamento de efluente gerado na produção de biodiesel por eletrofloculação*. Projeto de Iniciação Científica (PIBIC), Centro de

ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2012.

GATSIOS EVANGELOS.; HAHLADAKIS, N. JOHN.; GIDARAKOS EVANGELOS. **Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals.** Journal of Environmental Management, v. 154, p. 117 – 127, 2015.

GOBBI, L.R.A. **Tratamento de água oleosa por eletrofloculação.** 120p, 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Espírito Santo, Brasil.

JUN LU.; YAN LI.; MENGXUAN YIN.; XIAOYUN MA.; SHENGLING LIN. **Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions,** Chemical Engineering Journal, v. 267, p. 86 – 92, 2015.

MENESES, J.M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T.

Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation/flotation process: investigation of operational parameters. Química Nova, v. 35, n. 2, p. 235-240, 2012.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F., **Estatística Aplicada à Engenharia.** Segunda edição. Rio de Janeiro. Editora LCT. 35 p. 2004.

MOUEDHEIN, G.; FEKI, M.; WERY, M. DE P.; AYEDI, H. F. **Behaviour of aluminium electrodes in electrocoagulation process,** J. Harzad. Mater, v. 150, p.124 – 135, 2008.

MOUSSAVI, G.; KHOSRAVI, R.; FARZADKIA, M. **Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: Batch and continuous experiments.** Desalination, v. 278, p. 288 – 294, 2011.

VLACHOU, M.; HAHLADAKIS, J.; GIDARAKOS, E. **Effect of various parameters in removing Cr and Ni from model wastewater by using electrocoagulation.** Glob. Nest. J, v.15, p. 494 e 503, 2013.