

DANIELLE CRISTINA SILVA OLISZESKI

**TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BIODIESEL APLICANDO A TÉCNICA
DE ELETROFLOCULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO, ZINCO E AÇO
CARBONO**

GUARAPUAVA-PR

2018

DANIELLE CRISTINA SILVA OLISZESKI

**TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BIODIESEL APLICANDO A TÉCNICA
DE ELETROFLOCULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO, ZINCO E AÇO
CARBONO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis para a obtenção do título de Mestre.

Profº Drº Everson do Prado Banczek
Orientador

GUARAPUAVA-PR

Catálogo na Fonte Biblioteca
da UNICENTRO

OLISZESKI, Danielle Cristina Silva.

O47t Tratamento do efluente de biodiesel aplicando a técnica de eletrofloculação com eletrodos de alumínio, zinco e aço carbono / Danielle Cristina Silva Oliszeski. – Guarapuava, PR : [s.n.], 2018.
45f.

Orientador: Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Área de concentração em Biocombustíveis. Universidade Estadual do Centro-Oeste, PR.

1. Bioenergia. 2. Biocombustível. 3. Coagulantes. 4. Cargas iônicas. 5. Transesterificação. I. Banczek, Everson do Prado. II. UNICENTRO III. Título.

CDD 660

DANIELLE CRISTINA SILVA OLISZESKI

**TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BIODIESEL APLICANDO A TÉCNICA
DE ELETROFLOCULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO, ZINCO E AÇO
CARBONO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 05 de março de 2018.

Prof^a Dr^a Marilei de Fátima Oliveira – UTFPR

Prof^a Dr^a Cynthia Beatriz Furstenberger - UNICENTRO

Prof. Dr. Everson do Prado Banczek
Orientador

GUARAPUAVA-PR
2018

Dedico à minha família, que sempre me deu forças para alcançar meus sonhos!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por direcionar este trabalho e por ter me dado sabedoria, e discernimento para tal.

À UNICENTRO pela oportunidade de participar do PPGB e desenvolver este projeto.

Ao CNPQ pela bolsa concedida, que auxiliou este trabalho.

Ao meu orientador Prof^o Dr^o Everson do Prado Banczek, por toda paciência, disposição e ajuda que dedicou a mim.

Agradeço a Márcia Mendes por toda ajuda e tempo que disponibilizou e por ter realizado as análises no Laboratório descentralizado de esgoto da unidade regional de Guarapuava na Sanepar.

Sou grata a toda minha família que sempre esteve ao meu lado, mesmo nos dias mais complicados, especialmente meu marido Diogo Oliszeski, que todos os dias me dá seu apoio e me incentiva a buscar o que sonho.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse desenvolvido.

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS.....	vi
1.1	Objetivo geral:.....	vi
1.2	Objetivos específicos:.....	vi
2	INTRODUÇÃO.....	1
2.1	Biodiesel.....	1
2.2	Reação de Transesterificação.....	2
2.3	Purificação do biodiesel.....	3
2.3.1	Purificação por centrifugação:.....	3
2.3.2	Purificação por via seca.....	3
2.3.3	Microfiltração.....	4
2.3.4	Decantação.....	4
2.3.5	Purificação por via úmida.....	4
2.4	Tratamentos para efluente de biodiesel.....	6
2.4.1	Coagulação e Floculação com coagulantes químicos.....	6
2.4.2	Eletrofloculação.....	7
3	METODOLOGIA.....	10
3.1	Produção de biodiesel.....	10
3.2	Lavagem do biodiesel.....	11
3.3	Caracterização do biodiesel.....	11
3.3.1	Caracterização do Biodiesel.....	11
3.3.2	Teor de éster.....	11
3.3.3	Massa específica.....	11
3.3.4	Cor e aspecto visual.....	12
3.3.5	Potencial hidrogeniônico (pH).....	12
3.3.6	Índice de acidez.....	12
3.3.7	Secagem do biodiesel.....	12
3.3.8	Teor de umidade.....	12
3.3.9	Ponto de Fulgor.....	12
3.3.10	Estabilidade oxidativa.....	13
3.4	Eletrofloculação.....	13
3.5	Análise do efluente bruto e do efluente tratado.....	15
3.6	Análise dos eletrodos.....	15

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
4.1	Caracterização do biodiesel.....	17
4.2	Determinação da melhor condição para EF.....	18
4.3	Análise do efluente tratado.....	21
4.4	Análise dos eletrodos.....	24
5	CONCLUSÃO.....	27
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	28

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: Reação de transesterificação.....	2
Figura 2: Esquema da técnica de eletrofloculação.....	7
Figura 3: Diagrama de solubilidade do Hidróxido de alumínio.....	8
Figura 4: Fluxograma da produção de biodiesel a partir do óleo de soja.....	10
Figura 5: Reator de eletrofloculação.....	13
Figura 6: Gráficos demonstrativos da quantidade de massa eletrofloculada gerada em (A) Zn(+) Fe(-), (B) Fe(+) Zn(-), (C) Fe(+) Al(-), (D) Al(+) Fe(-), (E) Al(+) Zn(-) e (F) Zn(-) Al(+)......	19
Figura 7: Imagens digitais de (A) EB, (B), (C) e (D) amostra 4; (E), (F) e (G) amostra 5.....	23
Figura 8: Micrografias eletrônicas dos eletrodos das amostras 4 e 5. Em (A) Alumínio antes EF, (B) zinco antes EF, (C) Aço carbono antes EF, (D) Alumínio após EF, (E) Zinco após EF e (F) Aço carbono após EF.....	24
Figura 9: Mapeamento da superfície do alumínio, em (A) e (B) antes da EF e (C), (D) e (E) após a EF.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões de lançamento do efluente em corpos receptores de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011.....	6
Tabela 2: Combinações de eletrodos para aplicação na eletrofloculação do efluente de biodiesel de soja.....	14
Tabela 3: Caracterização físico-química do biodiesel de soja.....	17
Tabela 4: Massa média em gramas de material eletrofloculado obtido após secagem em estufa.....	18
Tabela 5: Valores médios para a perda de massa do ânodo em cada amostra após EF.....	18
Tabela 6: Massa média em gramas de floculado seco obtido através das voltagens 5V para amostras 2,4,5 e 6; e 3V para amostras 1 e 3.....	20
Tabela 7: Perda de massa de alumínio para as melhores condições.....	20
Tabela 8: Análises de EB e ET das amostras 4 e 5.....	21
Tabela 9: Composição dos elementos da superfície dos eletrodos antes e após EF.....	25

LISTA DE SIGLAS:

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM: American Society for Testing and Materials

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DQO: Demanda química de oxigênio

EB: Efluente Bruto

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva

EF: Eletrofloculação

ET: Efluente tratado

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NBR: Norma Brasileira

pH: Potencial hidrogeniônico

RESUMO

OLISZESKI, Danielle Cristina Silva. **Tratamento do efluente de biodiesel aplicando a técnica de eletrofloculação com eletrodos de alumínio, zinco e aço carbono**. 2018. Dissertação de mestrado em Bioenergia – Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava – PR. 2018.

Para atender ao padrão de qualidade exigido pela ANP, o biodiesel necessita ser purificado após sua produção, isto gera alto volume de efluente. No efluente estão presentes ácidos graxos livres, álcool, catalisador e ainda parte oleosa que não reagiu, por isto não pode ser descartado sem antes passar por tratamento, no presente trabalho utilizou-se a técnica de eletrofloculação para tratar o efluente de biodiesel, aplicando um potencial entre eletrodos metálicos para flocular a matéria orgânica, através da estabilização das cargas iônicas.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluente de lavagem de biodiesel utilizando eletrodos de alumínio, aço carbono e zinco.

Foram realizados ensaios de eletrofloculação em variadas voltagens e tempos para determinar qual a melhor condição em que a técnica ocorresse. O efluente foi analisado antes e após a eletrofloculação por pH, turbidez, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio e teor de óleos e graxas (DBO, DQO e TOG, respectivamente). Os eletrodos foram analisados antes e após a eletrofloculação por ensaios de perda de massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Utilizando eletrodo de alumínio no ânodo da célula e ferro no cátodo, obteve-se 99% de remoção de óleos e graxas do fluente, o pH assume um valor de 7 e a turbidez reduz 90% se enquadrando na norma regulamentadora. Embora DQO e DBO não reduzam tão significativamente, a eletrofloculação se mostra muito eficiente na remoção de óleos e graxas. Os ensaios de perda de massa, MEV, EDS e mapeamento de superfície indicam a dissolução do alumínio, pois após a eletrofloculação o alumínio apresenta em sua superfície produtos de corrosão.

Palavras-chave: coagulantes, cargas iônicas, transesterificação.

ABSTRACT

OLISZESKI, Danielle Cristina Silva. **Treatment of the biodiesel effluent by applying the technique of electroflocculation with electrodes of aluminum, zinc and carbon steel.** 2018. Dissertação de mestrado em Bioenergia – Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava – PR. 2018.

In order to meet the quality standards required by the ANP, biodiesel needs to be purified after its production, this generates a high volume of effluent. In the effluent, free fatty acids, alcohol, catalysts and an unreacted oily part are present, so it can not be discarded without first undergoing treatment, in the present work the electroflocculation technique was used to treat the biodiesel effluent, applying a potential between metallic electrodes to flocculate the organic matter, through the stabilization of the ionic charges.

The objective of this work was to evaluate the application of the electroflocculation technique for the treatment of biodiesel washing effluent using aluminum, carbon steel and zinc electrodes.

Electroflocculation assays were performed at various voltages and times to determine the best condition in which the technique occurred. The effluent was analyzed before and after the electroflocculation by pH, turbidity, BOD, COD and TOG. The electrodes were analyzed before and after the electroflocculation by mass loss tests, MEV and EDS.

Using an aluminum electrode in the anode of the cell and iron at the cathode, 99% removal of oils and grease from the effluent was obtained, the pH assumes a value of 7 and the turbidity reduces 90% if it falls within the norms of the resolutions. Although DQO and DBO do not reduce as significantly, electroflocculation is very efficient in the removal of oils and greases. The tests of mass loss, MEV, EDS and surface mapping indicate the dissolution of the aluminum, since after electroflocculation the aluminum has on its surface corrosion products.

Key words: coagulants, ionic charges, transesterification.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral:

Avaliar a aplicação da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluente de lavagem de biodiesel utilizando diferentes eletrodos metálicos.

1.2 Objetivos específicos:

- Determinar o tempo e potencial para o ensaio de eletrofloculação;
- Obter e caracterizar o efluente antes e após o tratamento de eletrofloculação, por: pH, turbidez, demanda química de oxigênio DQO, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e teor de óleos e graxas (TOG).
- Realizar eletrofloculação da água de lavagem, num reator eletroquímico com eletrodos de alumínio AA3003, aço carbono 1045 e zinco;
- Caracterizar morfologicamente os eletrodos antes e após a eletrofloculação.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Biodiesel

Devido à preocupação mundial com problemas ambientais, tais como aquecimento global e efeito estufa aliada a possível escassez do petróleo, surgiu uma busca constante por novos combustíveis, resultando no biodiesel, combustível alternativo para o diesel (PINTO et al, 2005). De acordo com a RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. Seção II Art 2º:

“1 - Biodiesel: combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução. ”

O Biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira; desde então a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) é responsável pela fiscalização das atividades relacionadas ao biodiesel, tais como: produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e também mistura óleo diesel – biodiesel (SILVA, 2009).

A partir de 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, 3% de biodiesel, obrigatoriamente, em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP (SILVA, 2009). Em julho de 2009, o percentual de biodiesel adicionado ao diesel passou para 4%, conforme estabelecido pela legislação em vigor (AMBROZIN E KURI, 2009). Em julho de 2014 todo óleo diesel automotivo comercializado no país recebe a adição de Biodiesel, na proporção de 7% (PETROBRAS). A lei nº 13.263, de 23 de março de 2016, altera os atuais 7% e estabelece o aumento de um ponto percentual por ano, passando para 8% em março de 2017, 9% em março de 2018 e 10% em março de 2019.

O biodiesel é considerado combustível de queima limpa, pois emite menos gases tóxicos que o diesel, e as quantidades emitidas de CO₂ se equilibram com as quantidades absorvidas pelas plantas para realizar a fotossíntese, participando de

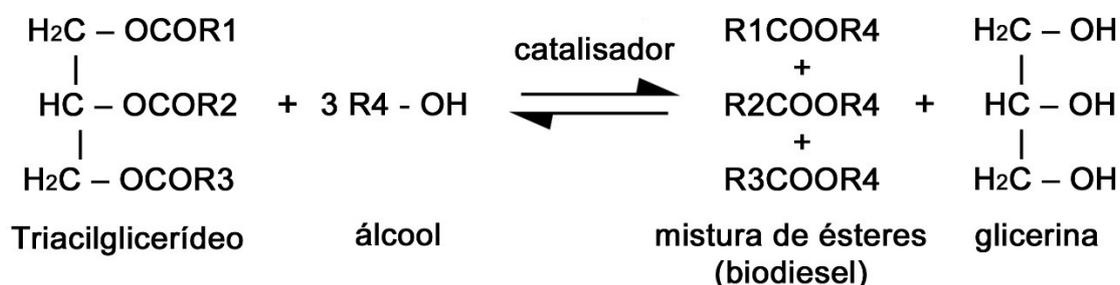
um ciclo fechado, que se inicia quando as plantas retiram CO₂ da atmosfera para realizar a fotossíntese, as plantas oleaginosas são utilizadas para a extração do óleo que será convertido em biodiesel, o combustível é utilizado nos veículos gerando a emissão de CO₂, que será novamente absorvido pelas plantas reiniciando o ciclo (ZULETA, 2012). Mas por outro lado na produção do biodiesel são gerados resíduos para sua purificação e qualidade. Estes resíduos podem apresentar um grande risco ao meio ambiente, visto que são ricos em óleos e graxas (CORDEIRO et al., 2015).

Quimicamente falando, o biodiesel é definido como etil ou metil éster de ácido graxo (DEMIRBAS, 2007). Este biocombustível é obtido através da reação de transesterificação, o processo mais comum utiliza catalisadores básicos homogêneos. Existem ainda outros processos para produção de biodiesel como craqueamento térmico, transesterificação enzimática, transesterificação supercrítica, e esterificação de borras ácidas (ENCARNAÇÃO, 2008).

2.2 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação de ácidos graxos (figura 1) retira a glicerina dos triacilglicerídeos, quando adicionado um álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalisador, gerando dois produtos, misturas de monoalquil ésteres (biodiesel) e glicerol (glicerina). Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade. (GERIS, 2007).

Figura 1: Reação de transesterificação



Fonte: Elaborada pelo autor

Esta reação tem como produtos secundários outros materiais, como mono e

diglicerídeos e ácidos graxos livres, além de álcool residual, triglicerídeos e catalisador. O teor destes materiais no biodiesel precisa ser controlado porque sua presença pode levar à deterioração do combustível durante a armazenagem. Para a retirada destes subprodutos e afim de atender ao padrão de qualidade exigido pela ANP, o biodiesel passa pelo processo de purificação. (SILVA, 2009).

2.3 Purificação do biodiesel

Ao final da reação de produção do biodiesel ocorre a separação de fases, onde a fase sobrenadante são ésteres (biodiesel), a glicerina é retirada e os ésteres obtidos passam por um processo de purificação, para retirar o excesso de catalisador, álcool, sabão proveniente da reação, óleos e graxas e glicerina residual. Esta etapa é necessária para atender as normas de comercialização da ANP. O processo gera resíduos de purificação que tem um alto teor de óleo e graxas que deve ser descartado de forma correta, a fim de não prejudicar o meio ambiente (BRITO et al., 2012).

A etapa de purificação é muito importante, pois dela depende a qualidade do biodiesel produzido. Há diversos modos de purificar o biodiesel, seja por centrifugação, via seca, microfiltração, decantação, via úmida, ou lavagem (CAVALLARI, 2012; KUHL et al., 2016 e FACCINI, 2008).

2.3.1 Purificação por centrifugação:

A centrifugação é um método eficiente de purificar o biodiesel, onde após a separação de fases, é adicionado pequeno volume de água ao biodiesel e então centrifugado por um determinado tempo, a fim de que as impurezas solúveis em água sejam removidas. Porém a centrifugação é um processo que aumenta os custos da produção de biodiesel, pois há alto consumo de energia elétrica para a purificação por este método. Medeiros (2014) adicionou 10% de água ao biodiesel e centrifugou em 2000rpm por cerca de 5 min, obteve biodiesel praticamente isento de glicerol.

2.3.2 Purificação por via seca

A purificação por via seca utiliza adsorventes para a remoção das impurezas do biodiesel. Os adsorventes possuem sítios de adsorção básica e/ou ácida, tendo forte afinidade a compostos polares. Após adicionar os adsorventes ao biodiesel, realiza-se uma filtração que os retém, e assim purificando o biodiesel (CAVALLARI, 2012).

As resinas de troca iônicas são um dos adsorventes que podem ser utilizados no método por via seca, elas extraem glicerol e água com eficiência, juntamente com sais, sabões e catalisadores, porém não são tão eficientes na remoção do álcool (KUHL *et al.*, 2016).

2.3.3 Microfiltração

A microfiltração com membranas cerâmicas é um processo baseado em exclusão por tamanho conduzido sob pressão. Os componentes são separados de acordo com seu tamanho, formato e peso. Ainda podem ser utilizadas membranas orgânicas e poliméricas, porém estas podem expandir e assim modificando o tamanho do poro (ATADASHI *et al.*, 2011).

2.3.4 Decantação

O processo de decantação é o método mais simples de purificação. Através da decantação do glicerol, ocorre o arraste de outras impurezas como álcool e catalisador, pois possuem caráter polar e são imiscíveis no biocombustível (GERIS, *et.al*, 2007).

A decantação pode durar de 1 a 8 horas, então para acelerar o processo pode ser utilizado o método de centrifugação, porém o uso de centrifugas aumenta o custo do processo (CAVALLARI, 2012).

Algumas empresas finalizam a purificação após a etapa de decantação, entretanto, ainda podem estar presentes alguns resquícios de impurezas. Para a retirada de toda ou quase toda a impureza, vem sendo aplicado o método de lavagem do biodiesel, onde são adicionados volumes de água sob agitação e em

seguida decantados e separados (FACCINI, 2008).

2.3.5 Purificação por via úmida

O método mais aplicado atualmente para a purificação do biodiesel é a extração das impurezas por um solvente, conhecido como purificação por via úmida. Visto que o glicerol e o metanol são solúveis em água, este é o solvente mais comum, a água deionizada (ROMERO, 2012).

Neste processo é adicionado certo volume de água ao biodiesel bruto, agitando-se lentamente para evitar emulsões, então deixado em repouso e em seguida após a decantação, a fase aquosa é retirada, e novamente é adicionado outro volume de água ao biodiesel. O procedimento se repete até que a fase aquosa permaneça incolor. Este é o método mais simples e econômico, porém com tantas etapas de lavagem, gera-se um grande volume de efluente com pH alto e teor de sólidos, mas que pode receber tratamento e ser devidamente descartado. Os tratamentos disponíveis para o efluente são eletroquímico, biológico, físico-químico e combinado. (ATADASHI et al., 2011).

O excesso de metanol pode ser removido antes ou após as etapas de lavagem, que está presente tanto na fase aquosa quanto na fase de orgânica, tornando a separação mais demorada, pois atua como solvente. Sendo assim, muitas vezes a remoção deste álcool é feita antes das sucessivas lavagens, mesmo não sendo recomendado devido à reversibilidade da reação de transesterificação (GOMES; ARROYO; PEREIRA, 2011).

Para cada litro de biodiesel produzido utiliza-se aproximadamente 3 litros de água para a purificação, como o aumento da produção do biodiesel vem crescendo cada vez mais água será descartada de forma errada e até mesmo contaminada. Esta água pode ser reutilizada, se tratada, evitando seu consumo excessivo (BRITO et al., 2012).

Ainda não existe uma legislação específica para o efluente (águas de lavagem) investigado, no plano nacional, sendo necessário utilizar como referência a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes que complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA

(CORDEIRO et al., 2015). Os padrões de lançamento do efluente, exigidos por esta norma, são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Padrões de lançamento do efluente em corpos receptores de acordo com a Resolução CO-NAMA nº 430/2011

pH	Entre 5 – 9
Turbidez (UNT)	Até 40
DBO (mgL^{-1})	Até 200
DQO ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$)	Até 120
Óleos minerais (mgL^{-1})	Até 20
Óleos vegetais (mgL^{-1})	Até 50

2.4 Tratamentos para efluente de biodiesel

A água de lavagem pode ser tratada pela aplicação de processos físicos, biológicos, químicos ou eletroquímicos, tais como a filtração, adsorção, eletrofloculação, coagulação, oxidação avançada, decantação e floculação. Dentre esses processos, a eletrofloculação (EF) vem se destacando. Este método utiliza uma eletrólise para separação entre os resíduos e a água, com posterior filtração. O processo é simples e eficiente, garantindo as especificações necessárias de redução de resíduos, como determina a Resolução CONAMA (CORDEIRO et al., 2015).

2.4.1 Coagulação e Floculação com coagulantes químicos

O processo comum de tratamento de efluente consiste na utilização de coagulantes químicos, que promovem a coagulação e floculação das substâncias coloidais, que podem estar dissolvidos gerando turbidez ou material sólido responsável pela cor. Geralmente os compostos coloidais possuem carga negativa e esta carga impede que eles se aproximem espontaneamente, assim ficam dissolvidos no efluente, e não são retirados por processos físicos nem biológicos (PAVANELLI, 2001).

Para anular estas cargas negativas dos compostos coloidais, são adicionados sais de Al^{3+} ou Fe^{3+} , pois possuem alta valência e carga positiva, deste modo sob agitação as cargas se anulam e as partículas interagem entre si coagulam formando flocos de maior massa, que são retirados por sedimentação (BELAN, 2014).

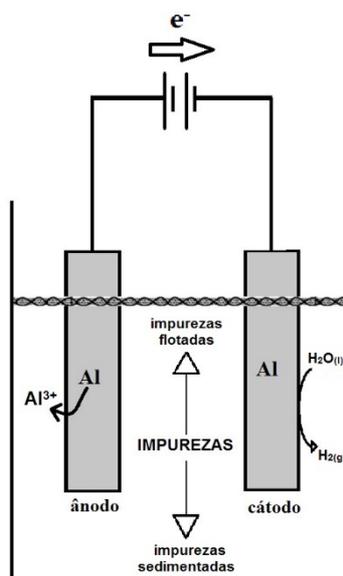
2.4.2 Eletrofloculação

A EF também utiliza íons positivos como coagulantes, porém estes são gerados *in situ* pela oxidação de eletrodos metálicos, promovida pela aplicação de corrente elétrica entre os eletrodos.

O processo ocorre num reator de EF (Figura 2), que funciona como uma célula eletrolítica, onde a passagem de corrente entre os eletrodos gera reação de oxirredução, liberando os íons positivos do metal em solução (CORDEIRO *et al.*, 2015).

O cátodo é o eletrodo que sofre redução, nele são geradas bolhas de H_2 (Gás hidrogênio) que auxiliam na floculação e flotação das partículas, clarificando o efluente. O ânodo é o eletrodo que sofre oxidação, ele gera os íons positivos em solução que coagulam os coloides do efluente. Em determinadas faixas de pH são gerados hidróxidos do metal que são pouco solúveis em água, que detêm cargas residuais positivas e interagem com partículas negativas existentes na água para formar flocos, aumentando a eficiência da retirada de poluentes do efluente (VALVERDE *et al.*, 2014).

Figura 2: Esquema da técnica de eletrofloculação

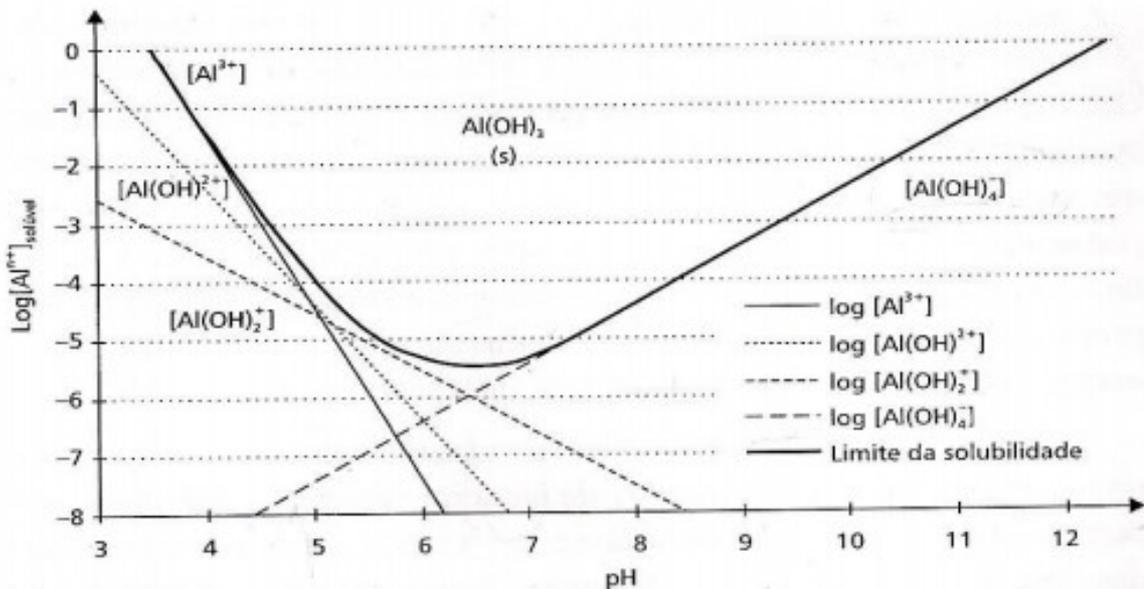


Fonte: O autor

No caso do alumínio o pH deve estar entre 6,5 a 7,0, com o pH diferente

desta faixa formam-se outros compostos iônicos solúveis e não formam flocos, como Al(OH)^{2+} , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e Al(OH)^{4-} . Um diagrama de solubilidade do Hidróxido de Alumínio está na Figura 3, a partir do qual se observa o ponto de inflexão que indica qual a melhor faixa de pH para se formar o coagulante $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ (MEDEIROS, 2008).

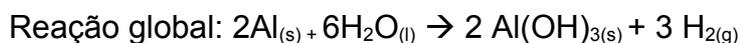
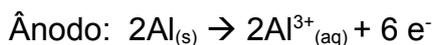
Figura 3: Diagrama de solubilidade do Hidróxido de alumínio



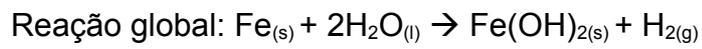
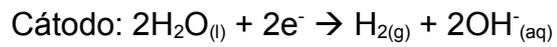
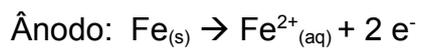
Fonte: (CERQUEIRA, 2006).

A EF é um processo que combina a floculação e coagulação, onde primeiramente através do ânodo são formados íons positivos, que são responsáveis pela estabilização das cargas negativas das impurezas gerando pequenos flocos. Estes íons positivos na maior parte interagem com a hidroxila da água e geram o hidróxido metálico carregado positivamente, que é responsável pela coagulação dos flocos. A flotação ocorre pela liberação de gás $\text{H}_{2(g)}$ no cátodo. As reações envolvidas na EF são:

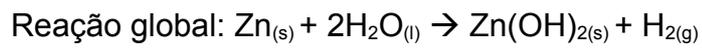
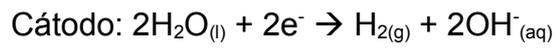
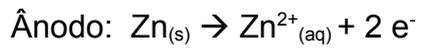
Para o alumínio:



Para o ferro (aço carbono):



Para o zinco:



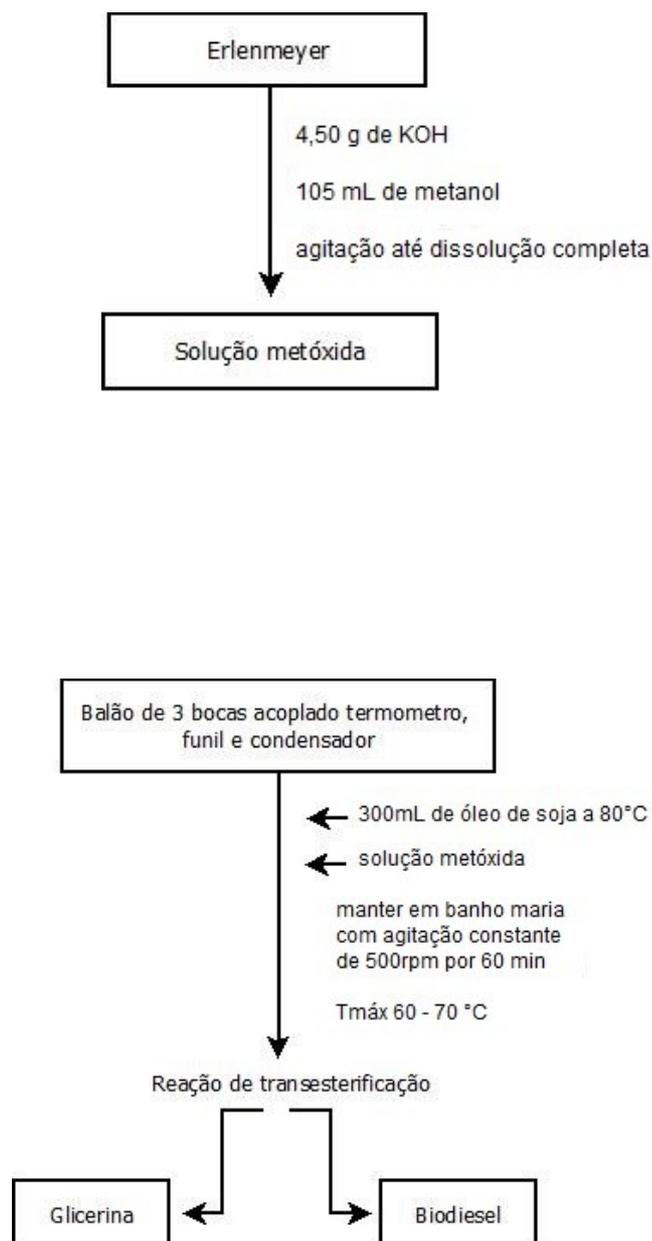
3 METODOLOGIA

3.1 Produção de biodiesel

O biodiesel foi produzido a partir do óleo soja comercial, por meio do processo de transesterificação alcalina convencional, cujo fluxograma é descrito na figura 4.

Primeiramente preparou-se a solução de metóxido, por meio da solubilização de hidróxido de potássio (catalisador) em metanol (KNOTHE, 2010). Ao término do tempo de reação a mistura foi transferida para um funil de separação, onde permaneceu em repouso por 24 horas e obteve completa separação de fases. Retirou-se então a glicerina, que foi devidamente estocada, e o biodiesel permaneceu no funil de separação para ser lavado.

Figura 4: Fluxograma da produção de biodiesel a partir do óleo de soja



3.2 Lavagem do biodiesel

Para a purificação do biodiesel foram realizadas 3 etapas de lavagens. A primeira lavagem foi realizada com solução aquosa de ácido clorídrico a 0,5% (v/v) para neutralizar o excesso de catalisador, para a segunda lavagem utilizou-se solução saturada de cloreto de sódio, para evitar emulsão durante a lavagem do biodiesel, por fim a terceira lavagem foi apenas com água destilada retirando o excesso de catalisadores, álcool que não reagiu e ácidos graxos (GERIS, 2007 e

BRITO *et al.*,2012).

Os volumes de águas residuais foram misturados, o que se denomina efluente bruto (EB), e submetido ao processo de eletrofloculação (EF).

3.3 Caracterização do biodiesel

3.3.1 Caracterização do Biodiesel

Na Europa, as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão definidas na norma EN 14214. Nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM D6751, enquanto no Brasil o mesmo é feito através da Resolução nº 45 de 25/08/2014 da ANP.

3.3.2 Teor de éster

O teor de éster foi determinado a partir de um aparelho Analisador de Combustível – ERASPEC. Cujas percentagem mínima exigida de éster é de 96,5% (m/m), de acordo com a norma EN 14103.

3.3.3 Massa específica

A massa específica foi determinada de acordo com o método NBR 7148 a 20°C utilizando um densímetro de vidro com haste graduada entre 0,800 a 0,900 g.cm⁻³; o ensaio foi realizado por meio da imersão deste densímetro em uma proveta de 500 mL contendo a amostra do combustível.

3.3.4 Cor e aspecto visual

As análises foram realizadas adicionando 50 mL de biodiesel em uma proveta de vidro observando atentamente quanto à presença de impurezas, e/ou água no fundo do recipiente e a coloração do produto.

3.3.5 Potencial hidrogeniônico (pH)

A medida foi realizada com fita indicadora de pH, inserindo esta na amostra durante 30 segundos; posteriormente, a coloração foi comparada com as cores características especificadas pelo produto.

3.3.6 Índice de acidez

O índice de acidez foi realizado de acordo com o método ASTM D664. Uma massa de 2g de biodiesel foi pesada e transferida para um erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de uma solução éter-álcool etílico (2:1) (m/m) e agitou-se; em seguida, foram adicionadas 2 gotas de fenoftaleína e titulou-se a mistura com NaOH a $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

3.3.7 Secagem do biodiesel

A secagem do biodiesel foi realizada por aquecimento a 110°C sob agitação por 120 minutos.

3.3.8 Teor de umidade

Para a realização do teste de umidade do biodiesel usou-se o aparelho Karl Fisher. Como base foi utilizada a norma ASTM D6304.

3.3.9 Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor foi realizado usando o equipamento PENSKY-MARTENS – modelo PENSKY-MARTEN, juntamente com um termômetro com escala de 0 a 200°C .

Inicialmente, a cuba de cobre é completada com a amostra de biodiesel até a marca de referência e a temperatura foi elevada sobre agitação constante. A cada 1°C , aplicou-se a chama, quando houve o primeiro “lampejo”, evidenciado por uma pequena chama levantada através do orifício da cuba obteve-se o ponto de fulgor. A determinação do ponto de fulgor foi baseado no método ASTM D93.

3.3.10 Estabilidade oxidativa

A estabilidade à oxidação foi medida no aparelho Rancimat, da marca METROHM, modelo 873, segundo a norma EN 14112, utilizando amostras de 3g de biodiesel as quais foram analisadas sob aquecimento a temperatura de 110 °C e fluxo de ar constante de 10Lh⁻¹ durante 6h. Cada ensaio foi realizado em triplicata para a obtenção dos tempos de indução.

3.4 Eletrofloculação

O EB foi tratado utilizando um reator de EF de vidro com capacidade de 100 mL, uma fonte de potencial e eletrodos de alumínio AA3003, aço carbono 1045 e zinco puro (Figura 5). A área de contato dos eletrodos com o EB foi de 15 cm² e a distância entre eletrodos foi de 2 cm (BRITO et al., 2012).

Figura 5: Reator de eletrofloculação



Os eletrodos foram combinados de diversas formas, as combinações realizadas estão descritas na tabela 2.

Tabela 2: Combinações de eletrodos para aplicação na eletrofloculação do efluente de biodiesel de soja.

Ânodo (eletrodo positivo)	Cátodo (eletrodo negativo)	Denominação
Zinco	Aço carbono	Zn(+) Fe(-) ou Amostra 1

Aço Carbono	Zinco	Fe(+) Zn(-) ou Amostra 2
Aço Carbono	Alumínio	Fe(+) Al(-) ou Amostra 3
Alumínio	Aço Carbono	Al(+) Fe(-) ou Amostra 4
Alumínio	Zinco	Al(+) Zn(-) ou Amostra 5
Zinco	Alumínio	Zn(-) Al(+) ou Amostra 6

Variou-se a tensão e o tempo aplicados na eletrofloculação, para determinar qual a melhor condição de reação. O pH é um dos fatores que afeta a qualidade da eletrofloculação, portanto o pH foi averiguado antes de realizar a técnica e quando necessário foi ajustado para pH inicial em 4, utilizando NaOH (1mol L^{-1}) ou H_2SO_4 ($0,05\text{mol L}^{-1}$), pois com o decorrer da EF é conhecido que o pH aumenta, em decorrência da redução de hidrogênio no cátodo e maior desgaste dos eletrodos no meio (TETERICZ, 2011 e GOBBI, 2013).

O EB após passar pelo tratamento de EF, foi filtrado utilizando papel filtro de faixa preta com a massa previamente conhecida. Após a filtração, obteve-se um floculado gelatinoso que ficou retido no papel filtro e um líquido que passou pelo papel e foi denominado efluente tratado (ET). Isto ocorreu para cada par combinado de eletrodos nas seguintes variações de tensão: 1, 2, 3, 4 e 5 V durante 15 min.

O floculado foi seco em estufa a 100°C por 24 horas, e então determinou-se sua massa pela equação:

$$m_{\text{floc}} = m_{\text{papel+floc}} - m_{\text{papel}}$$

Onde: m_{floc} = massa de floculado

$m_{\text{papel+floc}}$ = massa do papel com floculado seco em estufa

m_{papel} = massa do papel filtro seco antes da filtração

Para cada par combinado de eletrodo, selecionou-se a tensão que gerou maior quantidade em massa de floculado, e então nesta tensão variou-se o tempo de aplicação na EF em 15, 30 e 45 min, sempre verificando a massa de floculado obtido, a fim de encontrar o melhor par combinado com a melhor tensão e melhor tempo de aplicação da técnica, ou seja, a melhor condição que retirasse maior quantidade de floculado do EB.

Separou-se duas melhores amostras de efluente tratado (ET) para serem submetidas às análises de água, para comparar com a Resolução CONAMA nº 430.

A massa de floculado foi calculada através de:

$$m_{\text{real floc}} = m_{\text{floc}} - P$$

Onde:

$m_{\text{real floc}}$: massa de material orgânico floculado

m_{floc} : massa de floculado no papel filtro

P: Perda de massa do eletrodo

3.5 Análise do efluente bruto e do efluente tratado

Tanto EB quanto ET foram analisados antes e após a eletrofloculação, submetidos às seguintes análises: pH, turbidez, DQO (Demanda química de oxigênio), DBO (Demanda bioquímica de oxigênio) e TOG (teor de óleos e graxas dividido em óleo vegetal e óleo mineral). Todas as análises foram realizadas em triplicatas pelo laboratório descentralizado de esgoto da unidade regional de Guarapuava, que segue o Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater. 22^a ed. 2012.

3.6 Análise dos eletrodos

Os eletrodos foram analisados por MEV (Microscopia eletrônica de varredura) antes e após a aplicação da eletrofloculação, para analisar o desgaste que ocorre durante o processo. Também foram realizados ensaios de perda de massa, este ensaio é importante para conhecer quanto do eletrodo foi oxidado e gerou íons na solução, esta quantidade de íons metálicos deve ser subtraída na quantidade total de matéria eletrofloculada.

A área do eletrodo que entra em contato com o efluente é de 15 cm². Para o cálculo da perda de massa do eletrodo foi utilizada a equação:

$$P = m_i - m_f$$

Onde:

P: perda de massa

m_i : massa do eletrodo antes da EF

mf: massa do eletrodo após a EF

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do biodiesel

O biodiesel produzido está de acordo com as normas estabelecidas pela resolução nº 51 de 2015 da ANP, onde os padrões exigidos estão de acordo com a tabela 3. As análises do biodiesel são apresentadas juntamente com o padrão exigido na tabela 3, os valores obtidos comprovam a qualidade do biodiesel produzido via transesterificação alcalina.

Geris et al. (2007) obtiveram massa específica de 877 kg/m³ a 25°C, para o biodiesel que produziram através de óleo de soja *in natura* e usado em frituras. Os autores observaram cor e aspecto L.I.I de coloração amarelada, pH 7 e taxa de conversão de 89,5% e 88% respectivamente.

Ferrari, Oliveira e Scabio (2005) também encontraram massa específica de 877 kg/m³ e taxa de conversão de 89,5% para biodiesel produzido por transesterificação alcalina.

Ferrari e Souza (2009) obtiveram um tempo de 4,47 h a 110°C para a estabilidade oxidativa, enquanto que no presente trabalho este tempo foi de 4,07 h valor abaixo das 8h exigidas pela ANP, porém este valor é adequado devido ao fato que não ter sido adicionado nenhum antioxidante neste biodiesel.

Tabela 3: Caracterização físico-química do biodiesel de soja

Biodiesel de Soja	Resultados	Norma ANP
Cor e aspecto visual	L.I.I.	L.I.I.
Massa Específica (kg/m ³)	877 ± 1	850 a 900
Potencial hidrogeniônico (pH)	7,0	-
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,45 ± 0,03	Limite máx 0,50
Ponto de fulgor (°C)	110 ± 3	Limite mín 38
Teor de Umidade (mg/kg)	194 ± 5	200
Teor de éster (% m/m)	99,9 ± 0,01	96,5
Estabilidade Oxidativa (h)	4,07*	8

* sem adição de antioxidante, L.I.I = Límpido e isento de impurezas

4.2 Determinação da melhor condição para EF

Na tabela 4 são apresentados os valores da massa de floculado obtidos para cada amostra em cada voltagem, o tempo de aplicação para estes ensaios foi de 15 minutos. Selecionou-se a voltagem de 3V para as amostras 1 e 3, e de 5V para as amostras 2, 4, 5 e 6; pois foram nestas condições que se obteve maior quantidade de floculado.

Tabela 4: Massa média em gramas de material eletrofloculado obtido após secagem em estufa.

Massa média de floculado (g)						
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
	Zn(+) Fe(-)	Fe(+) Zn(-)	Fe(+) Al(-)	Al(+) Fe(-)	Al(+) Zn(-)	Zn(-) Al(+)
1V	0,7304	0,5583	0,8548	1,1481	0,7976	1,5972
2V	1,2295	0,8809	2,0625	0,7636	0,9337	1,3719
3V	3,6781	0,6955	2,142	1,3623	1,1724	1,9746
4V	2,0577	1,148	1,0937	2,0716	2,3824	2,7786
5V	2,0132	1,5136	1,5693	4,2141	4,1956	3,2537

Durante a EF é o ânodo que sofre corrosão e gera íons positivos em solução para a formação dos flocos, portanto é o ânodo quem perde massa com o decorrer da EF, os valores de perda de massa são apresentados na tabela 5.

Brito et al. (2012) obtiveram 45 mL de floculado gerado para cada 1L de efluente tratado em 12 V com corrente de 0,01 A durante 24h.

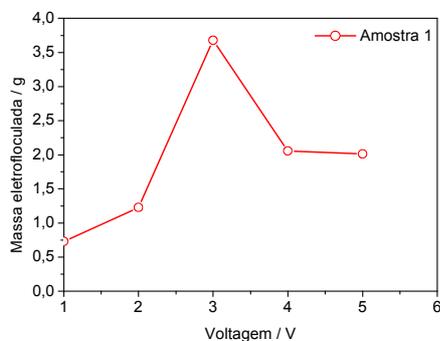
Tabela 5: Valores médios para a perda de massa do ânodo em cada amostra após EF

Perda de massa do ânodo (g)						
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
	Zn(+) Fe(-)	Fe(+) Zn(-)	Fe(+) Al(-)	Al(+) Fe(-)	Al(+) Zn(-)	Zn(-) Al(+)
1V	0,1525	0,0422	0,0426	0,0094	0,0293	0,0797
2V	0,2080	0,1603	0,1719	0,0282	0,0427	0,3085
3V	0,1575	0,2302	0,3147	0,0974	0,0809	0,2249
4V	0,7239	0,3868	0,4804	0,2032	0,2319	0,5112
5V	0,5389	0,6673	0,6274	0,5119	0,4558	0,5516

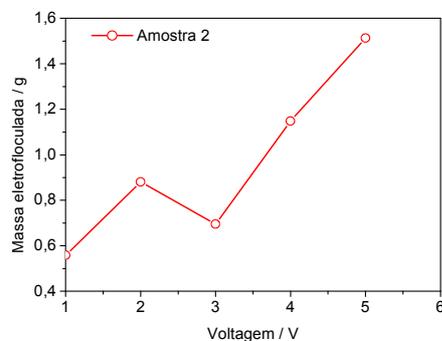
Na figura 6 estão dispostos os dados da tabela 4 em forma de gráficos, para facilitar a visualização da diferença entre as amostras. Comparando a figura 6 com os dados da tabela 5, observa-se que para as amostras 1 e 3 após a aplicação de 3V a perda de massa aumenta, porém, a quantidade de floculado não, indicando que certa quantidade de metal que está sendo oxidada não está gerando hidróxido do metal que é responsável pela formação de flocos, mas sim gerando óxido do metal, levando ao efeito de passivação, que é a perda da reatividade do metal em

determinada condição.

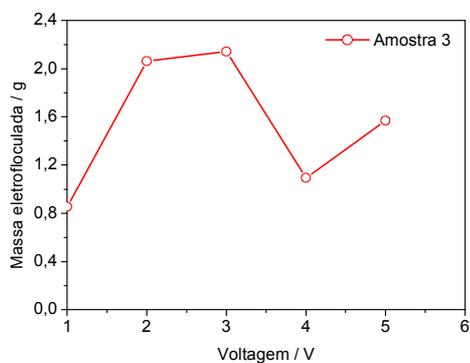
Figura 6: Gráficos demonstrativos da quantidade de massa eletrofloculada gerada em (A) Zn(+)|Fe(-), (B) Fe(+)|Zn(-), (C) Fe(+)|Al(-), (D) Al(+)|Fe(-), (E) Al(+)|Zn(-) e (F) Zn(-)|Al(+)



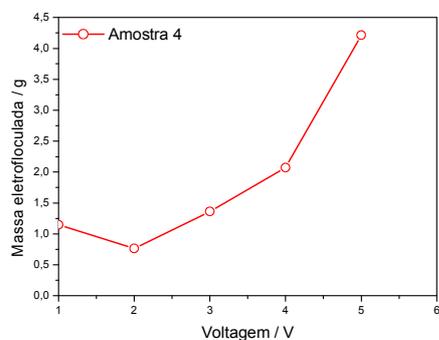
(A)



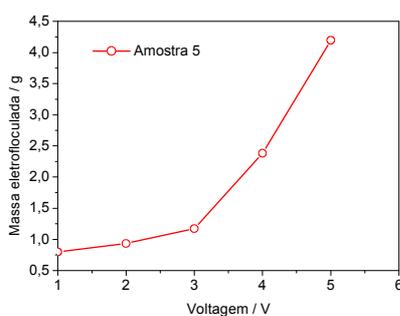
(B)



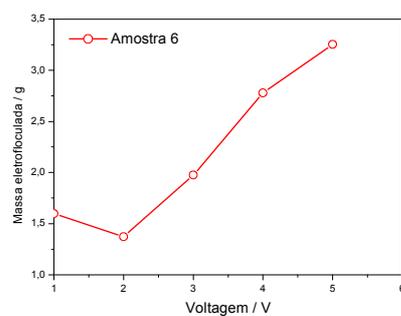
(C)



(D)



(E)



(F)

O aumento na perda de massa das amostras 1 e 3 é devido à formação de filmes superficiais sobre a superfície do cátodo, gerando a passivação. Este filme é facilmente retirado durante a lavagem do eletrodo após a EF.

Maiores quantidades de floculado são geradas quando o alumínio é utilizado como ânodo, pois o alumínio gera íons positivos com maior carga iônica em solução, o que estabiliza melhor as cargas negativas das impurezas.

Na voltagem de 3V para as amostras 1 e 3, e 5V para as amostras 2, 4, 5 e 6; variou-se o tempo em 30 e 45 minutos e as quantidades de floculado nestes tempos encontram-se na tabela 6, considerando o valor de perda de massa do ânodo foram escolhidas as amostras 4 e 5 como melhor condição, pois foram as amostras que geraram maiores quantidades de floculado. O consumo de alumínio para ambas as amostras no tempo de 45 min foi praticamente o dobro do consumo no tempo de 30 min, visto que para a amostra 4 o consumo aumenta 47,4% e para a amostra 5 o aumento é de 44,1%. Porém o aumento de massa de floculado não foi proporcional ao consumo de alumínio (Tabelas 6 e 7), uma vez que para a amostra 4 a massa de floculado aumenta 20% e amostra 5 aumenta 18,7%. Portanto as melhores condições foram no tempo 30 min em 5V para ambas as amostras.

As amostras que apresentaram melhor resposta foram 4 e 5 em 30 min com 5V, pois obtiveram maior quantidade de floculado com menor desgaste do eletrodo.

Tabela 6: Massa média em gramas de floculado seco obtido através das voltagens 5V para amostras 2,4,5 e 6; e 3V para amostras 1 e 3.

Massa de floculado (g)						
t (min)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
	Zn(+) Fe(-)	Fe(+) Zn(-)	Fe(+) Al(-)	Al(+) Fe(-)	Al(+) Zn(-)	Zn(-) Al(+)
30	1,0044	1,4665	2,7399	5,6218	4,8774	1,4629
45	1,27	1,7461	2,7879	7,0448	6,0031	3,0906

Tabela 7: Perda de massa de alumínio para as melhores condições

	Amostra 4	Amostra 5
30 min	1,1607	0,7407
45 min	2,2079	1,6777

4.3 Análise do efluente tratado

Como as amostras 4 e 5 foram definidas como melhores condições de EF, devido apresentarem maiores quantidades de floculado, o ET destas amostras foram submetidos à análise de pH, turbidez, DQO e TOG juntamente com o EB, como parâmetro comparativo.

Tabela 8: Análises de EB e ET das amostras 4 e 5

Parâmetros	EB	ET 4	ET 5	Res. CONAMA nº 430
pH	4,0*	7,8	7,3	Entre 5 – 9

Turbidez UNT	46,8	3,8	4,3	Até 40
DQO (mgO₂L⁻¹)	2350,0	1778,3	1817,0	-
DBO (mgL⁻¹)	1350	1270	1180	Remoção mín de 60%
Óleos e graxas totais (mgL⁻¹)	1654,50	154,00	303,90	-
Óleos minerais (mgL⁻¹)	584,90	0,7	1	Até 20
Óleos vegetais (mgL⁻¹)	1069,3	153,3	302,9	Até 50

* pH antes da correção: 2,4

O ET 4 teve uma redução de 25% na DQO e 6% na DBO, já o ET 5 teve redução de 22% na DQO e 13% em DBO. Isto ocorre, pois, a EF quebra as moléculas grandes em moléculas menores que permanecem dissolvidas na solução mesmo após o tratamento e passam pelo papel filtro. Estes resultados estão de acordo a literatura, visto que Cordeiro (et al., 2015) verificaram valor final de 1842 mgO₂L⁻¹ para a DQO, e 1949,70 mgL⁻¹ para a DBO, quando aplicaram 7,5V durante 10 min com eletrodos de ferro na EF do efluente de biodiesel. Enquanto que Ngamlerdpokin et.al (2011) encontraram DQO final de 1600mgO₂L⁻¹ também utilizando eletrodos de ferro.

Embora os valores de remoção mínima de DQO e DBO não estejam de acordo com a Resolução CONAMA, a técnica mostrou-se muito eficiente quando comparados os resultados de óleos e graxas, pois removeu 99,8% dos óleos minerais do ET 4 e ET 5, houve remoção de 85% dos óleos vegetais do ET 4 e 72% do ET 5.

Para que ocorra a remoção necessária de DQO e DBO o ET pode passar por um pós-tratamento biológico, visto que os óleos e graxas foram 99% removidos. É conhecido que a presença de óleos e graxas ocasiona a redução da atividade biológica devido à aderência dos componentes às células microbianas, o que dificulta a absorção de matéria orgânica (CHERNICHARO et al, 2015).

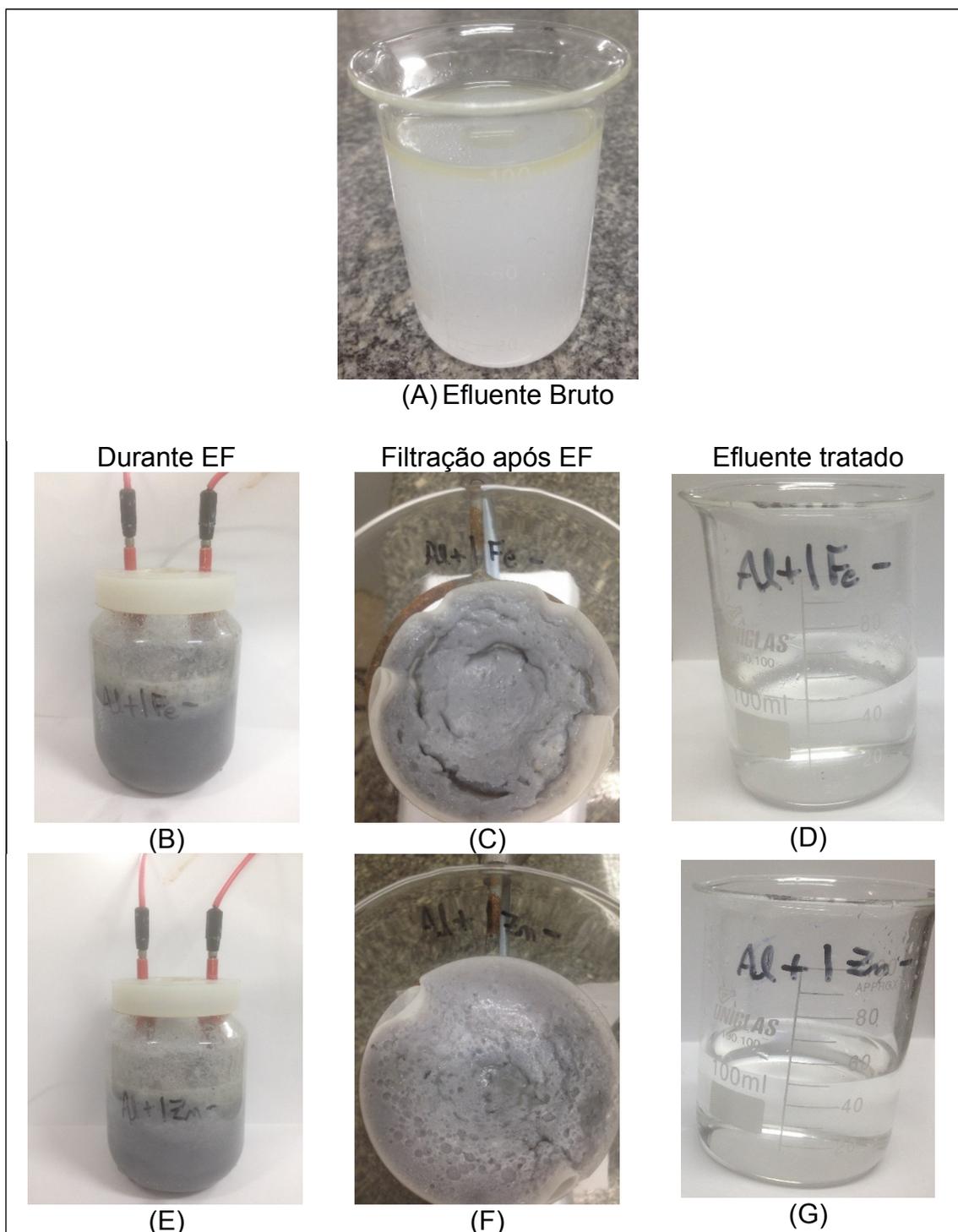
A turbidez diminuiu 90% e o pH final está dentro das normas. BRITO (et al., 2012) também obtiveram um aumento do pH após o tratamento do efluente, que em média subiu de 3,137 para 4,523 num período de 24 horas, o que é esperado, pois durante o processo de eletrofloculação ocorre a liberação de hidroxilas. De acordo com a Resolução CONAMA n. 357/2005, um efluente pode ser descartado com pH entre 5-9, apesar do pH final do efluente tratado não ser neutro é muito próximo do pH da água destilada, o que indica que esse efluente pode ser reutilizado no processo ou com pequeno ajuste pode ser descartado.

Cordeiro (et al., 2015) observaram que a turbidez do efluente diminuiu consideravelmente com o processo de eletrofloculação, o valor caiu de 68,4 para 0,026 UNT, onde a Resolução Conama nº 430/2011 prevê que o valor máximo de turbidez para que o efluente seja descartado é de até 40 UNT. Também verificaram redução de 69,1 % no teor de óleos e graxas, enquanto que no presente trabalho a redução de óleos e graxas foi de 99,9% e a turbidez assume valor em torno de 4 UNT.

A melhor combinação de eletrodos foi da amostra 4, onde o eletrodo positivo foi alumínio e o eletrodo negativo foi aço carbono, isto ocorre, pois, o aço carbono é mais nobre, ou seja, potencial de redução do que o zinco por ser composto por ferro. Portanto, nesta combinação o alumínio está mais suscetível a oxidação e conseqüentemente gera mais Al(OH)_3 . Isto justifica-se quando comparamos as massas de floculado, onde para a amostra 4 foram gerados 5,6218g de floculado com consumo de 1,1607g de alumínio, enquanto que para a amostra 5 a quantidade de floculado foi de 4,8774g com consumo de eletrodo de 0,7407g. Surge uma tendência com estes resultados, quando maior a massa de floculado maior é a remoção de óleos e graxas, pois para ET 4 a remoção de óleos totais foi de 90% enquanto que para ET 5 foi de 82% devido a maior quantidade de Al(OH)_3 em solução.

Foram capturadas imagens digitais do efluente bruto e das amostras 4 e 5 durante e após a realização da EF. A Figura 7 (A) refere-se ao efluente bruto, onde é possível observar uma lamínula de óleo sobrenadante no efluente, proveniente da lavagem. Na figura 7 (B) e (E), as imagens foram capturadas durante a EF, onde há a formação dos flocos e remoção de óleos e graxas. O ET foi filtrado resultando em um floculado que ficou retido no papel filtro (Figura 7 (C) e (F)) e a porção filtrada apresentou aparência incolor (Figura 7 (D) e (G)). Comparando todas as imagens da figura 7, pode-se observar que a remoção de óleos e graxas ocorre devido a eletrofloculação, pois a lamínula de óleo não está presente no ET, nem no floculado.

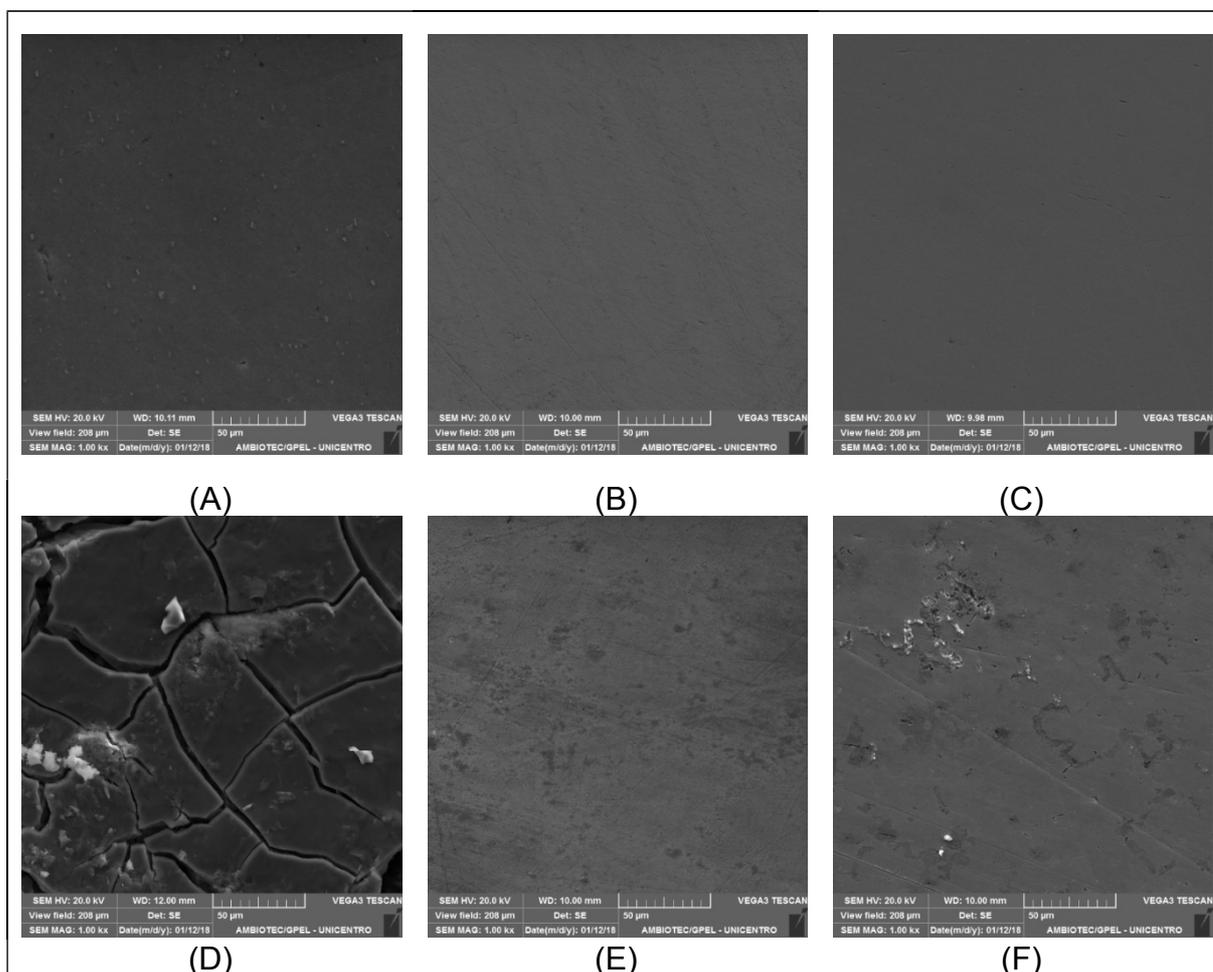
Figura 7: Imagens digitais de (A) EB, (B), (C) e (D) amostra 4; (E), (F) e (G) amostra 5



4.4 Análise dos eletrodos

Os eletrodos das amostras 4 e 5 foram submetidos às análises de MEV e EDS (espectroscopia de energia dispersiva) antes e após a EF e as micrografias da superfície dos eletrodos estão apresentadas na figura 8.

Figura 8: Micrografias eletrônicas dos eletrodos das amostras 4 e 5. Em (A) Alumínio antes EF, (B) zinco antes EF, (C) Aço carbono antes EF, (D) Alumínio após EF, (E) Zinco após EF e (F) Aço carbono após EF.



A análise destes resultados indica que o alumínio após EF apresenta produtos de corrosão em sua superfície devido à reação de oxirredução que ocorre no reator de EF, o alumínio é utilizado como eletrodo positivo, o que faz com que oxide e gere íons em solução. Enquanto que o Zn e Fe após passarem pela EF apresentam uma superfície mais uniforme do que o alumínio, pois foram empregados como eletrodos negativos e neste caso, estão reduzindo e não sofrem corrosão.

A distribuição da composição dos elementos na superfície dos eletrodos foi determinada por EDS e os resultados são apresentados na tabela 9. Ao comparar as porcentagens dos elementos antes e após EF, observa-se que os eletrodos de ferro e zinco não alteram a composição da superfície, devido ao fato de serem empregados como cátodos na célula eletroquímica, portanto eles não sofrem

corrosão.

O alumínio antes da EF apresenta porcentagem de oxigênio devido a formação espontânea de óxido de alumínio. Após a EF o alumínio teve sua superfície alterada, ele é empregado como ânodo na célula eletroquímica, sofrendo corrosão devido ao desgaste durante a EF, para gerar o agente coagulante. Na superfície do alumínio após a EF aparece Cl, que se relaciona com a formação de cloreto de alumínio, formado pela corrosão, este produto de corrosão pode ser visto na figura 8 (D), onde apresenta aspecto de “barro rachado”. O cloreto está presente, pois na segunda etapa de lavagem do biodiesel utiliza-se solução saturada de cloreto de sódio.

Tabela 9: Composição dos elementos da superfície dos eletrodos antes e após EF

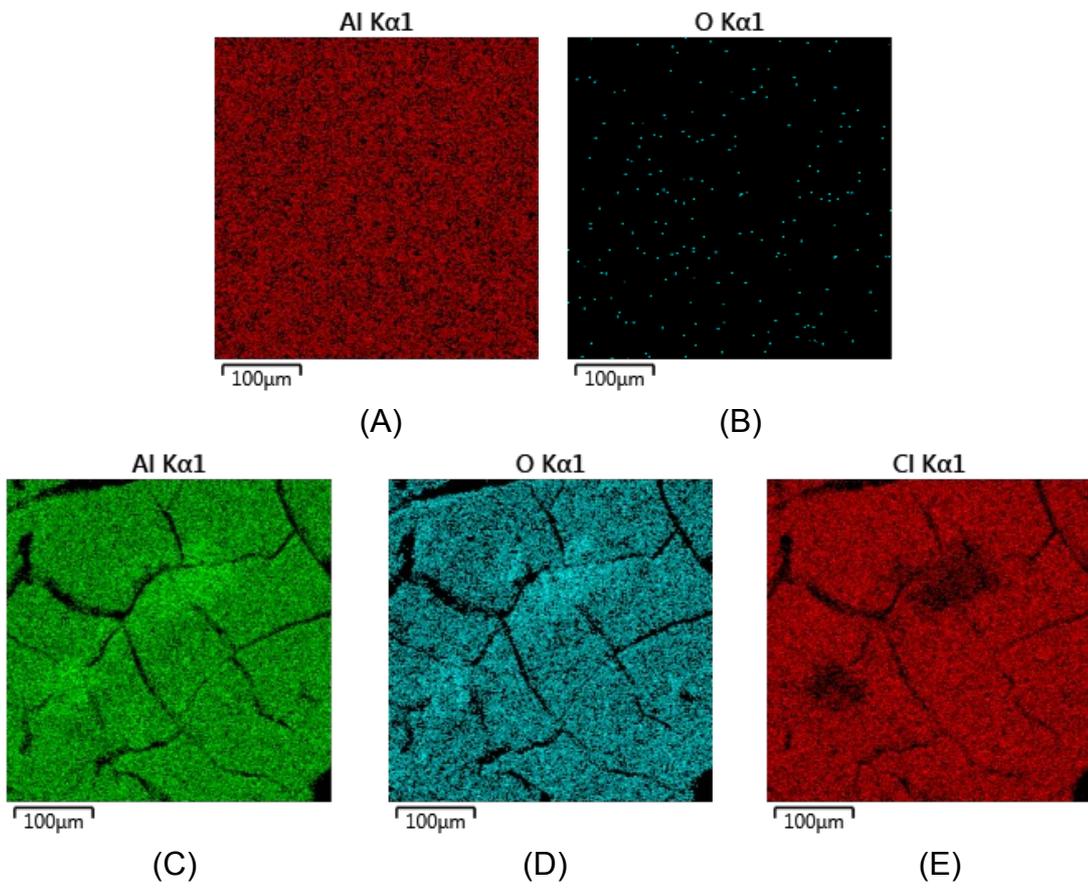
Eletrodo	Composição (% m/m)				
	O	Al	Cl	Fe	Zn
Al antes EF	47,07	52,93	-	-	-
Al depois EF	30,45	34,23	35,32	-	-
Fe antes EF	22,27	-	-	77,73	-
Fe depois EF	22,27	-	-	77,73	-
Zn antes EF	19,66	-	-	-	80,34
Zn depois EF	19,66	-	-	-	80,34

Bittencourt (2017) observou desgaste agressivo para o alumínio quando utilizou como eletrodo positivo para EF, gerado pelo maior consumo deste metal no meio reacional. Também relatou a presença de cloreto após a EF, devido ao método de lavagem empregado.

Na figura 9 são apresentadas as imagens do mapeamento de superfície para o alumínio, onde mostra a distribuição de cada elemento na superfície do metal. Ao comparar (B) com (D) que são as imagens para a distribuição de oxigênio, observa-se que em (D) após a EF há mais oxigênio na amostra e distribuído por toda a superfície, consequência da corrosão gerada durante a aplicação do alumínio como ânodo; enquanto que em (C) os pontos são mais isolados e em menor quantidade devida a formação espontânea de óxido de alumínio.

O cloreto aparece apenas após a EF e está distribuído por toda a superfície da amostra como mostra a figura 9 (E), isto indica que há a contribuição do cloreto para formação do produto de corrosão.

Figura 9: Mapeamento da superfície do alumínio, em (A) e (B) antes da EF e (C), (D) e (E) após a EF



5 CONCLUSÃO

Utilizando o método de transesterificação alcalina, obtém-se biodiesel com qualidade dentro dos padrões da ANP.

A eficiência da técnica de eletrofloculação depende do tempo e potencial empregados, neste trabalho a EF foi eficiente principalmente na remoção de óleos e graxas, onde obteve-se 90% de remoção dos óleos e graxas totais na amostra 4.

A melhor condição de aplicação de EF foi para a amostra 4, que tinha como eletrodo positivo (ânodo) o alumínio e eletrodo negativo (cátodo) o aço carbono, aplicando um potencial de 5V durante 30 minutos.

Após a EF obteve-se redução de 99,8% de óleos minerais, e 85% nos óleos vegetais. O pH do ET 4 após EF fica próximo de 7 a resolução CONAMA nº430/2011 prevê valores entre 5-9, a turbidez reduziu 90% chegando a 3,8 UNT onde o máximo permitido pela resolução é de 40. Para DQO a redução foi de 25% e DBO foi de 6%, embora estes valores não se enquadrem a resolução, a técnica se mostrou muito eficiente na remoção de óleos e graxas.

As micrografias e mapeamento da superfície indicam a dissolução do alumínio, devido ao desgaste durante a EF para gerar o agente coagulante, pois após a EF o alumínio apresenta em sua superfície produtos de corrosão.

O efluente tratado pode ser reutilizado no processo de lavagem do biodiesel, porém necessita de estudos para determinar a eficiência da reutilização.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, S. E. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.

APHA (American Public Health Association). **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 22^a ed. Washington: APHA, 2012.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; ABDUL AZIZ, A.R.; SULAIMAN, N.M.N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p.4239-4251, 2011.

BELAN, André L. D. *Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluentes têxteis: revisão bibliográfica*. 2014. 30 pág. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental em Municípios). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

BITTENCOURT, Lucas Aparecido. **Aplicação da técnica de eletrofloculação para o tratamento do efluente do biodiesel**. 2017. Dissertação Mestrado em Bioenergia – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2017.

BRASIL. LEGISLAÇÃO FEDERAL. Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014. Disponível em:<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/anp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/anp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em 15 ago 2017.

Brasil. Leis, Decretos, etc. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em: 14 abr. 2015.

Brasil. Leis, Decretos, etc. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em: 27 jan 2016.

BRITO, Juliana Ferreira de et al . Treatment for purification water of biodiesel using electroflocculation. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012 .

CAVALLARI, PEDRO IVO - *Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca*. Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena-Universidade de São Paulo. Lorena – SP 2012.

CERQUEIRA, A. A. *Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis*. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CHERNICHARO C. A. L.; VAN LIER, J. B. NOYOLA, A.; RIBEIRO, T. B. Anaerobic sewage treatment: state of the art, constraints and challenges. *Rev Environ Sci and Biotechnol.*, v.5: p. 3-19, 2015.

CORDEIRO R. B.; ALEXANDRE J. I. DA S.; SILVA J. P. F.; SALES D. C. S.; CAVALCANTI L. A. P.; Purificação e reutilização de águas residuárias da produção de biodiesel por meio da eletrofloculação. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, 2015, v. 2, n. 2, p. 51-58.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. EN 14103: fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of ester and Linolenic acid methyl ester contents. Berlin, 2003. 10 p.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. *Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação*

e hidroesterificação, uma avaliação econômica. 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FACCINI, C. S.; *Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja*. 2008. Dissertação (Mestrado Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 28, n. 1, p. 19-23, Feb. 2005.

FERRARI, Roseli Aparecida; SOUZA, Waleska Lemes de. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de giramedessol com antioxidantes. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 32, n. 1, p. 106-111, 2009 .

GERIS, Regina et al. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p.1369-1373, Outubro 2007.

GOBBI, L. C. A. *Tratamento De Água Oleosa Por Eletrofloculação*. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2013.

GOMES, M.C.S.; ARROYO, P.A.; PEREIRA, N.C. Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane. *Journal of Membrane Science*, v.378, p.453-461, 2011.

KUHL, L. A., et al. Simulação do processo de purificação por troca iônica de glicerina residual obtida na produção de biodiesel. In:Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XXI., 2016 – Fortaleza – CE.

KNOTHE, G .; *Prog. Energia Combust. Sci.* 2010, 36, 364

MEDEIROS, R. B. *Utilização da Eletrofloculação para Tratamento de Água de Produção*. 2008. 108 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Tecnologias e ciências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MEDEIROS, J. F. et al. Centrifugação: Uma Alternativa Para Purificação de Biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 3, p. 235- 242, 2014

NGAMLERDPOKIN, K.; KUMJADPAI, S.; CHATANON, P.; TUNGMANEE, U.; CHUENCHUANCHOM, 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.

Norma Brasileira. ABNT NBR 7148 - Petróleo e derivados de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro. 11 pag. 2013.

PALOMINO-ROMERO, Joel A. et al . Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 35, n. 2, p. 367-378, 2012 .

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Tese (mestrado).

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; & ANDRADE, J. B. de.; (2005). Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(6b), 1313-1330.

SILVA, Y. P. da;. *Estudo da estabilidade oxidativa de Biodiesel empregando técnicas eletroquímicas e efeitos das condições e tempo de estocagem em aço carbono*. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande

do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

TETERICZ, Adriana Maria. **Tratamento de efluente do herbicida atrazina pelo processo de eletrofloculação**. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental, União Dinâmica de Faculdade Cataratas, Foz do Iguaçu, 2011.

VALVERDE, G.P.; LOPES, N.C.P.; MORAIS, V.C.R.; MENDES, N.J.; PEREIRA, J.S.; VASCONCELOS, A.F.F.; MARTINS, K.C.R.; MARTINS, L.S.P. Efluente de Biodiesel tratado por eletrofloculação: Uma proposta de reuso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 54, Natal, 2014. **Anais eletrônicos...** Natal UFRN, 2014: <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/13/620518088.html>>, Acesso em 27 jan 2016.

ZULETA, Ernesto C. et al. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 23, n. 12, p. 2159-2175, Dec. 2012.