

Eixo Temático ET-05-002 - Recursos Hídricos

SÍNTESE DE SAIS INORGÂNICOS A PARTIR DO REAPROVEITAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUAIS DE BIODIESEL TRATADAS POR ELETROFLOCULAÇÃO

Samara Pereira Vieira¹, Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti²

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA, Campus Paulo Afonso, Bahia. E-mail: samara.maia@hotmail.com; ²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA, Campus Paulo Afonso, Bahia. E-mail: luiz.cavalcanti@ifba.edu.br.

RESUMO

A produção de biodiesel por rota metálica por catálise alcalina, geralmente, exige uma etapa de purificação gerando águas residuais que na sua composição apresentam componentes contaminantes inviabilizando o seu descarte como estabelece a Resolução CONAMA n° 430/2011. Alternativas de reuso e aplicações práticas visando a minimizar a contaminação hídrica tem sido alvo de diversos estudos da comunidade científica. O processo de eletrofloculação foi usado para o tratamento das águas residuais da etapa de purificação do biodiesel. O tratamento foi realizado em reator eletroquímico constituído de eletrodos retangulares com 9 cm de comprimento e 3 cm de largura. Utilizou-se nos experimentos como eletrodo dois materiais diferentes: a) ferro reaproveitado de fabricação de portões e; b) alumínio reaproveitado de latinhas de refrigerante. Os eletrodos foram fixados em um béquer de 0,5 L, através de uma estrutura metálica, e a eles foram soldados fios que se ligam à fonte geradora de corrente contínua de intensidade 2,0 A, alimentado por um sistema fotovoltaico. Quando foi utilizado o eletrodo de ferro, o efluente resultante composto principalmente por cloreto de ferro II foi oxidado pela adição de peróxido de hidrogênio a cloreto de ferro III (percloro de ferro). A solução sobrenadante foi separada para testes de coagulação e a solução residual teve seu pH diminuído até o valor 1,0. Posteriormente a solução foi concentrada em estufa por 6 h a 90°C. A solução de percloro obtida a partir das águas residuais da produção de biodiesel foi empregada para confecção de placas de circuito impresso. Quando foi utilizado o eletrodo de alumínio, reagimos o efluente resultante com ácido e potássio resultante da água de lavagem para produção de alúmen de potássio.

INTRODUÇÃO

O elevado consumo da água associado ao crescimento populacional e as demandas industriais vem fazendo com que o planejamento do reuso da mesma seja uma necessidade indispensável, como forma de minimizar a redução da sua disponibilidade. Essa prática deve ser aplicada como parte de uma atividade mais abrangente que é o uso consciente da água, o qual inclui também a reutilização de águas residuais e a minimização da geração de efluentes. (FRACETO et al., 2012).

No Brasil, o biodiesel é usualmente obtido por meio da transesterificação alcalina homogênea, na qual recorre à etapa de purificação com separação da glicerina produzida como subproduto, seguida de lavagem com solução ácida, para que possa ser feita evasão dos resíduos de óleo não reagido, do catalisador e álcool, e por fim algumas lavagens com água para a retirada dos restos de resíduos que ainda possam estar

presentes no biodiesel. Nessa água de lavagem do biodiesel é contida uma grande quantidade de resíduos, que requer um tratamento antes do seu reuso ou descarte. (ELICKER et al., 2015).

Para o tratamento da água de pós-lavagem do biodiesel geralmente são utilizados processos químicos, eletroquímicos, físicos ou biológicos, bem como a eletrofloculação, a coagulação, a decantação, a floculação, a filtração e a adsorção. (BRITO et al., 2012). A eletrofloculação se destaca dentre esses processos, por utilizar a eletrolise para realizar a separação entre a água e os resíduos, seguida de filtração. A separação é caracterizada como uma maneira simples e eficaz, na qual garante as especificações necessárias de diminuição dos resíduos. (SCHLLEMER et al., 2008).

O uso de energia elétrica em algumas regiões do país possui um elevado custo para a aplicação na purificação de águas residuais por meio da eletrofloculação, inviabilizando economicamente a prática. Todavia, um sistema fotovoltaico pode ser utilizado como alternativa a rede convencional de energia, na geração de corrente elétrica para o processo. O tratamento pode ser utilizado em variados tipos de efluentes tornando o processo com a mesma qualidade e menor custo quando comparado aos resultados obtidos com o uso da energia elétrica da rede convencional. (SINGH, 2012)

Na eletrofloculação comumente são usados eletrodos de alumínio ou ferro para propiciar um ambiente físico-químico, concedendo a inutilização do poluente pela oxidação eletrolítica e sua coagulação, adsorção, precipitação e flutuação, gradativamente (BRITO et al, 2012). A troca desses eletrodos por alumínio proveniente de latinhas recicladas, causa a minimização dos resíduos sólidos, de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

Cordeiro et al. (2015) avaliaram o efeito da eletrofloculação para tratamento das águas residuais de biodiesel com resultados significativamente satisfatórios com redução na turbidez (99,96%), cor aparente (81,66%), DQO (65,19%), DBO5 (60,37%) e óleos e graxas (30,88%), para um tempo de exposição ao tratamento de 10 min e diferença de potencial de 7,5 V. Os mesmos autores sugerem ainda que a água tratada seja reutilizada no processo de purificação do biodiesel. Tal alternativa é inviável, uma vez que no efluente tratado ainda há um teor de ferro ou alumínio (a depender do eletrodo utilizado) residual alto. A presença de tais metais acelera as reações de autooxidação do biodiesel (Knothe et al., 2006; Junqueira et al., 2015).

Na área de eletrônica, no processo de fabricação de placas de circuito impresso, é comumente utilizado percloro de ferro (cloreto férrico) como agente corrosivo. Usualmente é feita a proteção de parte da placa com tinta e as trilhas do circuito são atacadas pelo agente corrosivo. Na ocasião em que o biodiesel for produzido por catalise homogênea com metóxido de potássio sua água residual após lavagem acida com ácido clorídrico (HCl) é obtido uma porcentagem considerável do sal cloreto de potássio (KCl). Desse modo, com tal sal difundido é possível realizar a produção do percloro de ferro, que poderá ser empregado na confecção de placas de circuito impresso.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a possibilidade de aproveitamento das águas residuais da produção de biodiesel tratadas por eletrofloculação para síntese de sais inorgânicos a partir do alumínio e ferro (a depender do eletrodo utilizado) residuais nos efluentes tratados. Fornecendo com isso uma alternativa de reutilização e reuso dos efluentes da produção de biodiesel.

OBJETIVO

Sintetizar sais inorgânicos a partir das águas residuais da produção de biodiesel tratadas por eletrofloculação e buscar aplicações para os produtos formados que tenham utilidade para comunidade de um modo geral.

METODOLOGIA

A célula eletrolítica para o processo foi montada em recipiente de vidro, empregando como eletrodos de ferro ou alumínio proveniente do reaproveitamento de latinhas de refrigerante, cortados e lixadas para retirar a tinta, com dimensões de 9 cm de comprimento e 3 cm de largura. Uma fonte alimentadora (marca Instrutherm, modelo FA 3030) foi usada para a geração da corrente contínua no processo, ligada a um sistema fotovoltaico. Os compostos químicos como metanol, hidróxido de potássio e ácido clorídrico com 99% de pureza foram obtidos junto à VETEC, Sigma-Aldrich Brasil.

Produção de biodiesel

O biodiesel metílico de soja (B100-S) foi produzido por meio da reação de transesterificação alcalina em presença de KOH, com razão molar óleo:metanol de 1:6. O processamento foi desenvolvido em reator de vidro (Marconi, modelo MA502/5/C, volume útil 5 L) com controle de temperatura e agitação mecânica (impelidor do tipo pás), nas condições operacionais: 50 °C, 1 atm, 300 rpm e tempo reacional de 1 h. Em seguida, procedeu-se a separação da glicerina da mistura reacional via decantação. A fase mais leve da mistura contendo o B100, o catalisador e o excesso de metanol, passou pela etapa de purificação que constou de evaporação do excesso de metanol com o auxílio de evaporador rotativo (IKA, modelo RV10) com condensador vertical, seguida de uma lavagem ácida com solução de ácido clorídrico 0,5 M. A esta água de lavagem ácida foram adicionados 2 g de cloreto de potássio (KCl) para aumentar a condutividade do efluente. Lavagens posteriores foram realizadas com água destilada. As águas residuais resultantes do processo de purificação foram colhidas em recipientes adequados e submetidas ao tratamento de eletrofloculação (CAVALCANTI, 2013).

Sistema fotovoltaico e dispositivo de eletrofloculação

O sistema fotovoltaico utilizado para alimentar a fonte de corrente contínua é apresentado na Figura 1a (Nascimento et al., 2015). Foi construído para servir como uma central de recargas para celulares, tablets, notebooks, além de servir como local de integração para os estudantes e servidores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), *Campus* Paulo Afonso. Sua construção básica conta com a seguinte estrutura: a) Inversor de frequência: Inversor de Onda Modificada Hayonik, 400 W 12 V/127 V; b) Controlador de Carga CMTP02 12 V e 10 A; c) Placa Solar: Golden Genesis PV-110E, 110 Wp; d) Bateria: Tudor estacionária 45 Ah. O tratamento da água de lavagem nesse processo foi realizado em reator eletroquímico operado em batelada (béquer de vidro, volume útil 0,5 L) constituído de dois eletrodos de alumínio feitos a partir da reutilização de latinhas recicláveis de refrigerante e dois eletrodos de ferro ambos com 9 cm de comprimento e 3 cm de largura. Os eletrodos foram fixados no reator, nos quais foram fixados fios de cobre ligados à fonte de corrente contínua (1,0 A) alimentada por um sistema fotovoltaico, conforme o esquema apresentado na Figura 1b. Foi adicionada ao reator 0,2 L da solução a ser tratada, previamente caracterizada quanto às variáveis investigadas (pH, turbidez, DBO5, DQO, cor aparente, óleos e graxas) proveniente da água de lavagem obtida na produção do biodiesel. Na sequência, o sistema foi operado durante 10 min e posteriormente filtrado e as variáveis físicas e químicas foram reavaliadas.

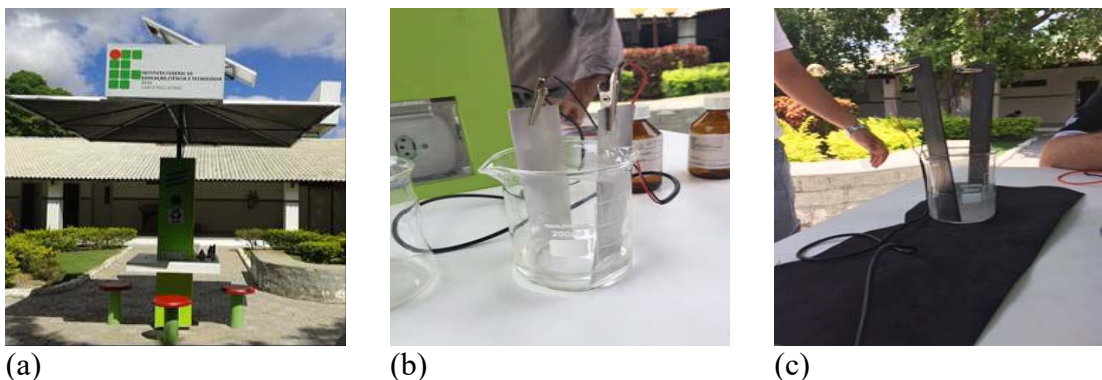


Figura 1. a) Protótipo sistema fotovoltaico; b) Montagem do reator eletroquímico de alumínio a partir de latinhas recicláveis para eletrofloculação da água de lavagem do biodiesel; c) Montagem do reator eletroquímico de ferro para eletrofloculação.

Determinação do pH

Os valores de pH das soluções brutas e pós-tratamento das águas de lavagem do biodiesel foram medidos via pHmetro digital (Quimis, modelo: Q400AS) a 25 °C.

Determinação da turbidez

As medidas de turbidez foram realizadas via método nefelométrico (EATON et al., 2005), em turbidímetro de bancada (Turbidímetro multiprocessado DLM 2000B, Del Lab®).

Determinação de DBO5 e DQO

As análises de DQO foram realizadas via método colorimétrico (Standard Methods 5220 D) com bloco digestor do tipo TE-021 DryBlock Digestor (TECNAL). A DQO nas amostras foi quantificada por espectrofotometria (Spectrophotometer SP1105, Bel Photonics), tomando-se como branco um padrão água destilada (BioClass) (EATON et al., 2005).

As análises de DBO5 recorreram ao método definido no Standard Methods 5210 B (EATON et al., 2005), com determinação quantitativa posterior das amostras em um oxímetro (Digimed, modelo DM-4D).

Determinação da cor aparente

As medidas de cor aparente das águas de lavagem foram realizadas por leituras de absorvância, medidas em espectrofotômetro de UV (Spectrophotometer SP2000UV, Bel Photonics), calibrado com filtro de 460 nm (EATON et al., 2005).

Determinação de óleos e graxas

Para a determinação do teor de óleos e graxas utilizou-se o método gravimétrico por meio de extração líquido-líquido. As amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico, a fim preservá-las, bem como favorecer a hidrólise ácida no meio. Em um funil de separação, contendo a amostra acidificada, foram colocados 100 mL de éter de petróleo, seguindo uma agitação por 5 min. Após a separação das fases, o solvente foi levado para uma coluna de carbonato de cálcio, a fim de retirar todo resíduo aquoso. Em seguida, o solvente foi transferido para uma capsula de porcelana previamente preparada a peso constante e levado a uma estufa de secagem e esterilização da Fanem, modelo 320-SE a 70 °C, para evaporação de todo o solvente até permanecer a fase

oleosa. Em seguida a cápsula de porcelana foi levada ao dessecador por 30 min e após o resfriamento foram pesadas. A massa de óleos e graxas foi calculada por diferença de pesagem das cápsulas antes e após o procedimento de extração (CORDEIRO et al., 2015).

Produção do percloro de ferro

Ao efluente resultante do processo de eletrofloculação com eletrodos de ferro foram adicionados 0,03 L de peróxido de hidrogênio a 35% (v/v). Posteriormente o pH da solução foi ajustado para 1,0 e deixado em inércia por 5 h. A solução sobrenadante foi retirada com o auxílio de uma pipeta graduada, enquanto a solução residual foi levada a estufa a 90°C por 6 h.

Confecção da placa de circuito impresso (PCI)

Partindo de uma placa de circuito impresso virgem tipo fenolite, recortou-se a referida placa em dimensões adequadas ao circuito a ser inserido. Removeu-se as oxidações da superfície da placa com o auxílio de uma lixa. Na sequência, aplicou-se uma camada de tinta com o auxílio de caneta permanente (geralmente utilizada em CDs, DVDs). O desenho das trilhas na placa foi realizado manualmente, retirando-se a camada de tinta onde se desejava que o percloro de ferro atuasse como agente corrosivo. Posteriormente a placa foi imersa na solução de percloro de ferro sob agitação por 5 min. Na última etapa, removeu-se a tinta e perfurou-se a placa nos locais destinados aos componentes eletrônicos onde estes foram inseridos e soldados (SILVEIRA et al., 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efluente submetido ao processo de eletrofloculação, após primeira lavagem do biodiesel, teve suas variáveis físicas e químicas avaliadas sendo verificado que os valores obtidos foram enquadrados nas condições estabelecidas pela resolução da CONAMA nº 430/2011. O pH da água de lavagem situou-se próximo da neutralidade, conforme as especificações indicadas, bem como foi possível verificar uma redução significativa na turbidez (97%), DQO (85%) DBO5 (87%), óleos e graxas (84%).

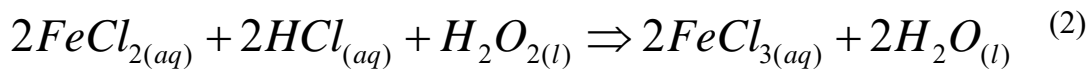
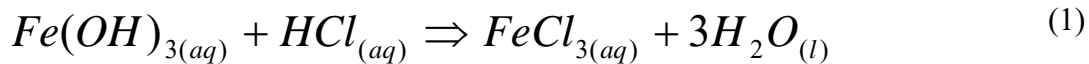
Segundo Brito et al. (2012), as águas residuais após o tratamento via eletrofloculação podem ser reinsertas na cadeia produtiva do biodiesel, servindo novamente como águas de lavagem. Tal alternativa é inviável, uma vez que no efluente tratado ainda há um teor de ferro ou alumínio (a depender do eletrodo utilizado) residual alto. A presença de tais metais acelera as reações de autooxidação do biodiesel (KNOHTE et al., 2006; JUNQUEIRA et al., 2015).

Na ocasião em que o biodiesel foi produzido com KOH e tratado com eletrodos de alumínio feitos a partir de latinhas recicláveis. No processo de eletrofloculação, há a formação de hidróxido de alumínio e um residual de KCl, tais compostos servirão de base para produção do alúmen de potássio que seria uma possibilidade de aplicação do efluente em questão.

Em contrapartida, ao efluente tratado via eletrofloculação por eletrodos de ferro a solução resultante é composta predominantemente de cloreto ferroso (FeCl_2) como resultado da eletrólise do cloreto de potássio e dispersão do ferro no efluente. O líquido apresentou uma coloração esverdeada, característica da presença do cloreto ferroso. Geralmente são utilizados dois métodos clássicos para a oxidação de íons Fe^{2+} em Fe^{3+} : a) o primeiro consiste em expor cloreto ferroso ao ar atmosférico deixando o recipiente aberto. Segundo Silveira et al. (2013) esse método é ineficaz pois a velocidades de

reação são extremamente baixas e altas produção de ferrugem; b) No segundo método, que foi utilizado no presente trabalho, a adição do ácido clorídrico elimina a presença de ferrugem, o que torna o processo efetivamente mais eficiente.

O ácido clorídrico elimina o ferrugem devido ao ataque da molécula de cloro (Equação 1), além de fornecer um caráter ácido a solução. O HCl foi adicionado até que o pH da solução estivesse em 1,0. Em seguida, adicionou-se o peróxido de hidrogênio que oxidou com maior eficiência os íons Fe^{2+} em Fe^{3+} (Equação 2), em apenas 2 min o conteúdo de 0,5 L estava totalmente convertido em percloroeto de ferro. O sistema foi deixado em repouso por 5 h conforme descrito anteriormente.



Verificou-se a precipitação do cloreto de ferro formado e uma solução sobrenadante de cloreto de ferro não concentrada. Esta foi retirada com o auxílio de uma pipeta graduada. Tal solução pode ser utilizada posteriormente para ensaios de coagulação de efluentes com sólidos em suspensão, esta pode ser utilizada em sistema de tratamento de água ou esgoto industrial (BARBOSA et al., 2014). A solução que precipitou foi levada à estufa por 6 h para concentração da solução de percloroeto de ferro.

A Figura 2a mostra a placa de circuito impresso após a aplicação da camada de tinta e desenho do circuito onde a solução de percloroeto de ferro irá atuar como agente de corrosivo. Na Figura 2b é mostra a placa submersa na solução, o componente ficou exposto ao tratamento durante 5 min sob agitação.



(a)



(b)

Figura 2: (a) Placa de circuito impresso após aplicação da camada de tinta; (b) Placa submersa na solução de percloroeto de ferro

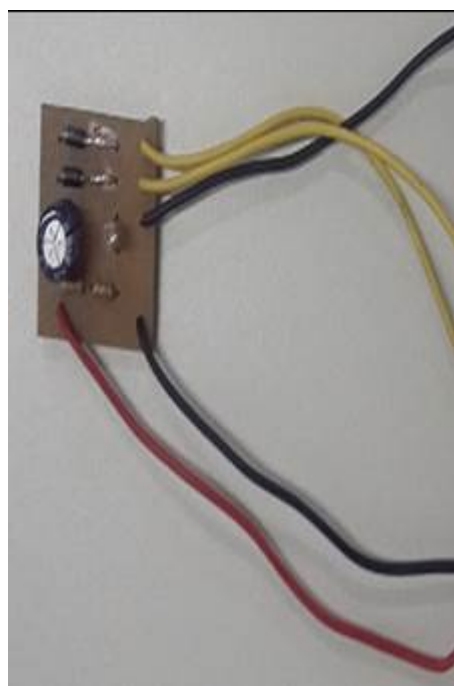
A solução de perclorato de ferro produzida a partir do efluente das águas residuais da produção de biodiesel tratadas pela técnica de eletrofloculação, mostrou-se eficiente atuando como agente corrosivo em placas de circuito impresso (Figura 3a). A Figura 3b exibe o circuito impresso com os componentes eletrônicos instalados. Tal procedimento pode ser aplicado em aulas de eletrônica básica no Curso Técnico de Eletromecânica ou no Curso de Engenharia Elétrica, do Instituto Federal da Bahia (IFBA), *Campus* Paulo Afonso, e em outras unidades da rede.

A partir da confecção da placa de circuito impresso no IFBA, foram realizados e planejados treinamentos sobre a metodologia de construção dos circuitos a partir da metodologia descrita no trabalho e a importância da reciclagem de componentes eletrônicos, ainda como forma de concluir com sucesso os objetivos do projeto e difundir a cultura científica na instituição.

Os pontos diferenciais no tratamento via eletrofloculação no presente trabalho é o uso de um sistema fotovoltaico que fornece energia para uma fonte de corrente contínua, e o uso do alumínio oriundos de latinhas recicláveis para a construção dos eletrodos usados no processo, tornando o tratamento atrativo, visto que é usado uma fonte de energia alternativa que propõe a diminuição de custos no processo, e também pelo fato de estar contribuindo com meio ambiente ao diminuir a quantidade de resíduos sólidos a partir da reutilização das latinhas de alumínio.



(a)



(b)

Figura 3: (a) Placa de circuito impresso após a corrosão; (b) Circuito final montado

CONCLUSÃO

O tratamento da água de lavagem do biodiesel via eletrofloculação por meio de um sistema fotovoltaico como fonte geradora de energia se mostrou eficiente visto que, torna o processo mais econômico além de causar menos impactos ambientais, assim como o uso de latinhas de alumínio como eletrodos que minimiza o descarte inadequado de resíduos sólidos no meio ambiente. Através do alto teor de ferro e alumínio residual (a depender do eletrodo utilizado) constatado no efluente após o tratamento, pode-se produzir alúmen de potássio como alternativa ao reuso do efluente com teor residual de

alumínio, e de percloro de ferro ao efluente com teor de ferro, apesar das duas possibilidades serem viáveis, o ferro se torna mais vantajoso uma vez que possibilita a produção de placas de circuito impresso por meio da síntese do percloro de ferro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESB por conceder bolsa de iniciação científica a autora Samara Pereira Vieira.

REFERÊNCIAS

BRASIL. **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>>. Acesso em: 15 set. 2015.

BRITO, F. J.; FERREIRA, O. V. L.; SILVA, J. P. Tratamento de água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Química Nova**, v. 35, n. 4. p. 728-732, 2012.

CAVALCANTI, L. A. P. **Reologia e melhoramento das propriedades de escoamento a frio de biodiesel e suas misturas BX**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, 2013. (Tese de Doutorado). Disponível em: <http://repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/10548/TESE_Luiz_Antonio_Pimentel_Cavalcanti.pdf>. Acesso em: 15 set. 2015.

CORDEIRO, R. B.; ALEXANDRE, J. I. 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**, v. 2, n. 2, p. 51-58, 2015. <http://dx.doi.org/10.21438/020205>

ELICKER, C.; FLORES, C. P.; SANTOS, M. A. Z.; COLEPICCOLO, P.; PEREIRA, C. M. P. Estudo da utilização da biomassa de cianobactérias como matéria-prima para a síntese de biodiesel através da reação de esterificação *in situ*. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2497-2508, 2015. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/1251/672>>. Acesso em: 19 nov. 2015.

FRACETO, L. F.; ROSA, A. H.; CARLOS, V. M. (2012). **Meio ambiente e sustentabilidade**. Editora Bookman.

JUNQUEIRA, C. N.; FRANCO, M. M.; RUGGIERO, R.; BORGES NETO, W.; BUENO, J. A.; SANTOS, D. Q. Contaminantes metálicos no biodiesel de soja. Anais do 10º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2015.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRANI, J.; RAMOS, L. P. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

NASCIMENTO, F. A.; VIEIRA, S. A.; ANDRADE JÚNIOR, S. J.; CAVALCANTI, L. A. P. Integração de um sistema fotovoltaico isolado e de coleta seletiva de resíduos em um quiosque multifuncional. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 2, n. 2, p. 43-50, 2015. <http://dx.doi.org/10.21438/020204>

SCHLLEMER, M. A.; SANTOS, M. D.; CARLETTO, C. L.; KALINKE, C.; RODRIGUES, M. B. Análise físico-química da água residuária proveniente do processamento de biodiesel. **Synergismus Scientifica UTFPR**, v. 3, n. 4, 3 p., 2008. Disponível em: <<http://revistas.utfpr.edu.br/pb/index.php/SysScy/article/download/283/89>>. Acesso em: 16 jun. 2013.

SINGH, G. **Electroflocculation on textile dye wastewater**. Patiala: Thapar University, 2012. (Dissertação de Mestrado em Tecnologia em Ciência Ambiental). Disponível em: <<http://dspace.thapar.edu:8080/dspace/bitstream/10266/1943/1/electroflocculation.pdf>>. Acesso em: 20 set. 2015.

VIEIRA, S. P.; NASCIMENTO, F. A.; BRAZ, M. A.; ANDRADE JÚNIOR, S. J.; CAVALCANTI, L. A. P. Reuso de latinhas de alumínio recicláveis para tratamento de águas residuais da produção de biodiesel via eletrofloculação. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v. 2, n. 3, p. 145-151, 2015. <http://dx.doi.org/10.21438/020307>