

Tratamento Eletroquímico de Efluente de Biodiesel usando Ânodos Dimensionalmente Estáveis

RuillianePatricia Aquino dos Santos* (Graduanda em Química na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN);

Crislânia Carla de Oliveira Moraes (Pós-Graduanda em Ciências Naturais na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN);

Luiz Di Souza (Prof. do Departamento de Química na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN);

Suely Souza Leal Castro (Profa. do Departamento de Química na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN);

*Email: ruillianne14hta@hotmail.com

resumo:

O biodiesel é um combustível biodegradável e é uma alternativa de energia em relação ao petróleo e seus derivados. Mas a produção de biodiesel pode acarretar problemas ambientais, devido à grande produção de efluente gerado na sua purificação, o que é necessário para se adquirir um biodiesel de boa qualidade. Os efluentes resultantes da produção de biodiesel são compostos por álcool, glicerina, biodiesel e compostos inerentes à matéria-prima usada, o que confere a estes efluentes uma carga orgânica muito elevada, o que representa uma ameaça para o meio ambiente se descartados sem um tratamento adequado. Os trabalhos existentes mostram que esse tipo de efluente é difícil de tratar e os sistemas convencionais não são adequados. Assim, esse trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos ADEs $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ e $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$ no tratamento eletroquímico do efluente gerado durante a produção do biodiesel a partir do sebo bovino. Para assegurar a condutividade elétrica do meio foi utilizado uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 como eletrólito suporte. As eletrólises foram realizadas em condições galvanostáticas durante 12 h, sob agitação constante e temperatura ambiente. Quatro densidades de corrente (25, 50, 100 e 150 mA cm^{-2}) foram avaliadas, para ambos os eletrodos, e o processo de degradação foi acompanhado por medidas de carbono orgânico total (COT). Os resultados mostraram que a taxa de remoção de COT aumentou à medida que a densidade de corrente aplicada foi aumentada, independente do material eletrocatalítico utilizado. O melhor desempenho, para ambos os eletrodos, foi obtido com a aplicação da densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} durante 12 horas de eletrólise. A remoção de COT foi de 96,7% quando o eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ foi utilizado e de 100% para o ânodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$. Os valores de consumo energético foram proporcionais à densidade de corrente aplicada durante as eletrólises, para ambos os eletrodos. Porém, os valores de consumo energético foram muito elevados. O eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$, em densidades de corrente maiores, foi o que apresentou os menores valores de consumo energético, indicando maior eficiência de corrente.

palavras-chave:

Biodiesel de Sebo Bovino; Tratamento de Efluente; Degradação Eletroquímica; Ânodos Dimensionalmente Estáveis

Espaço reservado para organização do congresso.

1.Introdução

Em consequência das mudanças climáticas e da necessidade dos países em diminuir sua dependência pelos combustíveis fósseis, diversas pesquisas na área de biocombustíveis a partir de recursos renováveis têm sido desenvolvidas em vários países (SYED *et al.*, 2009; DEMIRBAS, 2007). O biodiesel produzido a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais é uma alternativa renovável promissora (GERPEN, 2005), que apresenta como principal vantagem a diminuição das taxas de emissão de gases intensificadores do efeito estufa, minimizando a degradação do meio ambiente.

O sebo bovino é uma das matérias-primas mais baratas dentre as disponíveis para a produção de biodiesel no Brasil. Enquanto que a mamona custa R\$ 4.100,00 por tonelada, o preço do sebo bovino é da ordem de R\$ 2.000,00 por tonelada, e a oferta deste produto é estimada em torno de 650 mil toneladas por ano. Com o avanço na produção de carne, o país tem quantidade suficiente para trabalhar com essa matéria-prima (MOURA, 2008).

Tradicionalmente, segundo GERPEN (2005), a obtenção do biodiesel se dá através da reação de transesterificação da gordura vegetal e/ou animal com um álcool na presença de um catalisador fortemente básico, tal como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Além do biodiesel, o processo também produz o glicerol que tem grandes aplicações na indústria farmacêutica, alimentícia e de plásticos (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; MEHER *et al.*, 2006). Após a reação de transesterificação, faz-se necessário um processo de purificação para a remoção de possíveis impurezas contidas no biodiesel (BERRIOS e SKELTON, 2008). A separação ineficiente dessas impurezas leva à formação de produtos fora da especificação, ao aumento do custo e de tempo de produção e danos ao motor. Portanto, a purificação do biodiesel antes de qualquer aplicação é inevitável. Industrialmente, existem dois métodos aceitos para purificar o biodiesel: lavagem com água (principalmente com água quente destilada) e lavagem a seco, usando adsorventes adequados (BERRIOS e SKELTON, 2008; PREDOJEVIC, 2008).

A lavagem com água é comprovada como eficiente para atender às especificações padrão estabelecidas para o biodiesel, à nível internacional, e é convencionalmente usada na maioria das plantas de produção de biodiesel em todo o mundo. Porém, a sua principal desvantagem é o alto consumo de água (3-10 L de água/1 L de biodiesel), gerando efluentes emulsionados altamente poluentes contendo ácidos graxos livres, sabões, grandes concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), bem como alto teor de sólidos totais dissolvidos e suspensos (STD e SST, respectivamente), representando uma ameaça para o meio ambiente se descartados sem um tratamento adequado (BERRIOS e SKELTON, 2008).

Atualmente são encontrados poucos trabalhos sobre tratamento de efluentes da produção de biodiesel. Os trabalhos existentes mostram que esse tipo de efluente é de difícil tratabilidade e sistemas convencionais não são adequados para o seu tratamento. SRIRANGSANA *et al.* (2009) aplicaram o processo de eletrocoagulação no tratamento do efluente da produção de biodiesel que empregava óleo de fritura e óleo de palma cru como matéria-prima, e obtiveram uma eficiência de remoção de DQO de 55,7%. Além da baixa eficiência obtida, esta tecnologia tem como desvantagem a formação de lodo, que também precisa ser tratado antes do descarte. SUEHARA *et al.* (2005) avaliaram o tratamento biológico de efluentes de biodiesel e perceberam que os micro-organismos não conseguiam crescer em concentrações de sólidos acima de 2,14 g L⁻¹. Para evitar a inibição do crescimento microbiano, o efluente bruto teve que ser diluído com o mesmo volume de água e teve que adicionar nutrientes necessários; após 66 h de tratamento do efluente diluído foi obtido uma eficiência de 98% de remoção de DQO. A tecnologia eletroquímica também tem sido pesquisada. Pattaraluk *et al.* (2010) realizaram a eletro-oxidação de um efluente de biodiesel que empregava óleo de fritura como matéria-prima e conseguiram remover 84% de DQO após 7 h de eletrólise usando eletrodo de Ti/RuO₂.

Assim, os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs) são promissores como alternativa de tratamento de efluentes da produção de biodiesel. Estes processos produzem *in situ* agentes altamente oxidantes e não seletivos como os radicais hidroxila, •OH (E° = 2,8 V vs. EPH), que reagem praticamente com todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo levar os efluentes até a mineralização completa. Portanto, é uma alternativa eficiente e ambientalmente compatível, uma vez que utiliza o elétron como principal reagente (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006; DA SILVA, *et al.*, 2013; MORAIS, *et al.*, 2013). Entre os materiais eletródicos mais usados, destacam-se os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), que são constituídos de uma base metálica

recoberta com uma fina camada condutora de óxidos de metais nobres, como RuO_2 e/ou IrO_2 , e apresentam vantagens como resistência mecânica, elevada área eletroquimicamente ativa e baixo custo de manutenção (GUERRINI e TRASATTI, 2006).

Esse trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos ADEs $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ e $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$ no tratamento eletroquímico do efluente gerado na produção do biodiesel obtido a partir do sebo bovino.

2. Materiais e Métodos

2.1 Reagentes e Amostra do Efluente

Todas as análises foram feitas utilizando-se reagentes de padrão analítico e as soluções foram preparadas com água deionizada. O efluente real utilizado nesse estudo de degradação eletroquímica foi produzido no processo de purificação do biodiesel obtido a partir de sebo bovino. Para assegurar a condutividade elétrica do meio, foi utilizada uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 como eletrólito suporte.

2.2 Produção do Biodiesel de Sebo Bovino

A síntese do biodiesel foi obtida a partir da reação de transesterificação do sebo bovino, que foi realizada com razão molar óleo/álcool de 1:10 e 2 % de hidróxido de potássio (KOH), com o intuito de deslocar o sentido da reação para a formação dos produtos. Inicialmente, o sebo bovino foi aquecido a 100°C em um béquer de 5000 mL, com agitação constante. Em seguida, uma solução de metóxido foi adicionada no meio reacional e a mistura foi submetida à agitação constante por 3 horas, à temperatura ambiente. Ao finalizar o tempo de reação, o biodiesel foi transferido para um funil de separação, onde permaneceu em repouso por 24 horas para separação das fases (biodiesel e glicerina).

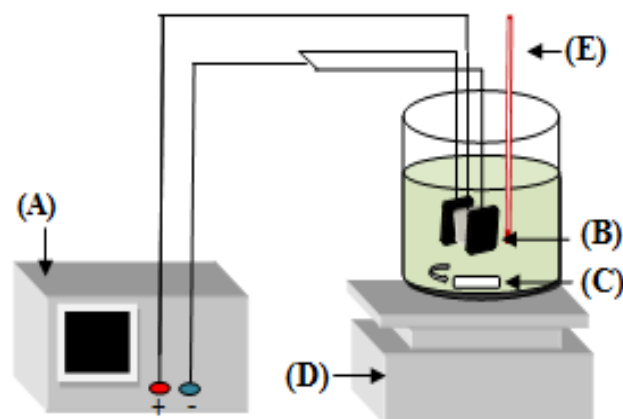
Após separar a glicerina do biodiesel realizou-se o processo de purificação através da lavagem com água destilada previamente aquecida, no intuito de remover o excesso de metóxido de potássio e/ou glicerina resultante da síntese. Esse processo foi realizado sucessivas vezes, até que o pH do biodiesel passou de básico para neutro, onde foi utilizado o indicador fenolftaleína para evidenciar essa mudança.

2.3 Construção dos Eletrodos

As placas de titânio (cátodo) e de ADEs ($\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ e $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$) foram adquiridas da De Nora do Brasil. O material foi cortado em formato retangular, com área geométrica de 16 cm^2 , tanto para os ânodos quanto para os cátodos e, posteriormente, foi soldado a um fio de cobre e revestido com teflon, permitindo assim a conexão da parte interna com a parte externa da célula eletrolítica.

2.4 Sistema Eletrolítico

As eletrólises foram realizadas em uma cela eletroquímica de compartimento único, com capacidade para 250 mL de efluente (Figura I). No processo de eletrólise foi utilizado uma fonte geradora de corrente Minipa, modelo MLP-3303, de 3A/5V; um multímetro para controle do potencial anódico, modelo Minipa ET-1110 e um agitador magnético da marca QUIMIS.



Fonte: Oliveira, 2013

Figura I: Sistema de eletrólise. A) fonte de alimentação, B) eletrodos, C) barra magnética, D) agitador magnético e E) termômetro.

Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados em condições galvanostáticas durante 12 h, sob agitação constante e temperatura ambiente. Foram avaliadas as densidades de corrente de 25, 50, 100 e 150 mA cm⁻², para ambos os eletrodos. Para avaliar a eficiência do processo de degradação, acompanhou-se a remoção da matéria orgânica por meio de análises de carbono orgânico total (COT), segundo a metodologia da EMBRAPA (2005). Para as análises foram retiradas alíquotas de 2 mL a cada 1 hora de eletrólise, por um período de 12 horas consecutivas.

Ao final de cada eletrólise, os eletrodos eram limpos aplicando-se uma corrente de 0,5 A durante 10 minutos em uma solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

3. Resultados e Discussão

3.1 Tratamento Eletroquímico

Essencialmente, efluente resultante da produção de biodiesel é composto por álcool, glicerina, biodiesel e compostos inerentes à matéria-prima usada, o que confere a estes efluentes uma carga orgânica muito elevada. No caso deste trabalho, em que a matéria-prima utilizada foi o sebo bovino, o valor de COT foi de 4.500 mg L⁻¹ e as porcentagens de remoção de COT expressam os valores de carbono orgânico que foram mineralizados.

Na Figura II são apresentados os valores de porcentagem de remoção de COT durante o processo de eletro-oxidação do efluente da produção de biodiesel a partir do sebo bovino, em meio de eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄, obtidos em função do tempo de eletrólise, para ambos os ânodos utilizados, Ti/RuO₂TiO₂ (Fig. 2A) e Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ (Fig. 2B). Como pode ser observado, a taxa de remoção de COT aumenta à medida que aumenta a densidade de corrente aplicada de 25 para 150 mA cm⁻², independente do material eletrocatalítico utilizado. O resultados indicam uma remoção de COT de 96,7% quando o eletrodo de Ti/RuO₂TiO₂ foi utilizado, enquanto que a remoção de COT foi completa usando-se o Ti/RuO₂IrO₂TiO₂, à uma densidade de corrente aplicada de 150 mA cm⁻² durante 12 horas de eletrólise.

Segundo os resultados apresentados na Figura II, tanto a remoção de COT quanto a velocidade da reação, aumentam com a densidade de corrente aplicada. Isto ocorre em virtude do aumento de carga que percorre a célula à medida que aumenta a densidade de corrente aplicada, favorecendo a geração de radicais [•]OH, que são produzidos a partir da eletrólise da água (H₂O → [•]OH + H⁺ + e) e após interagirem com as vacâncias de oxigênio presentes na superfície do ânodo, formam óxidos superiores (MO_x([•]OH)

→ $\text{MO}_{x+1} + \text{H}^+ + \text{e}^-$) que oxidam a matéria orgânica (COMMINELLIS, 1994; ROCHA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013).

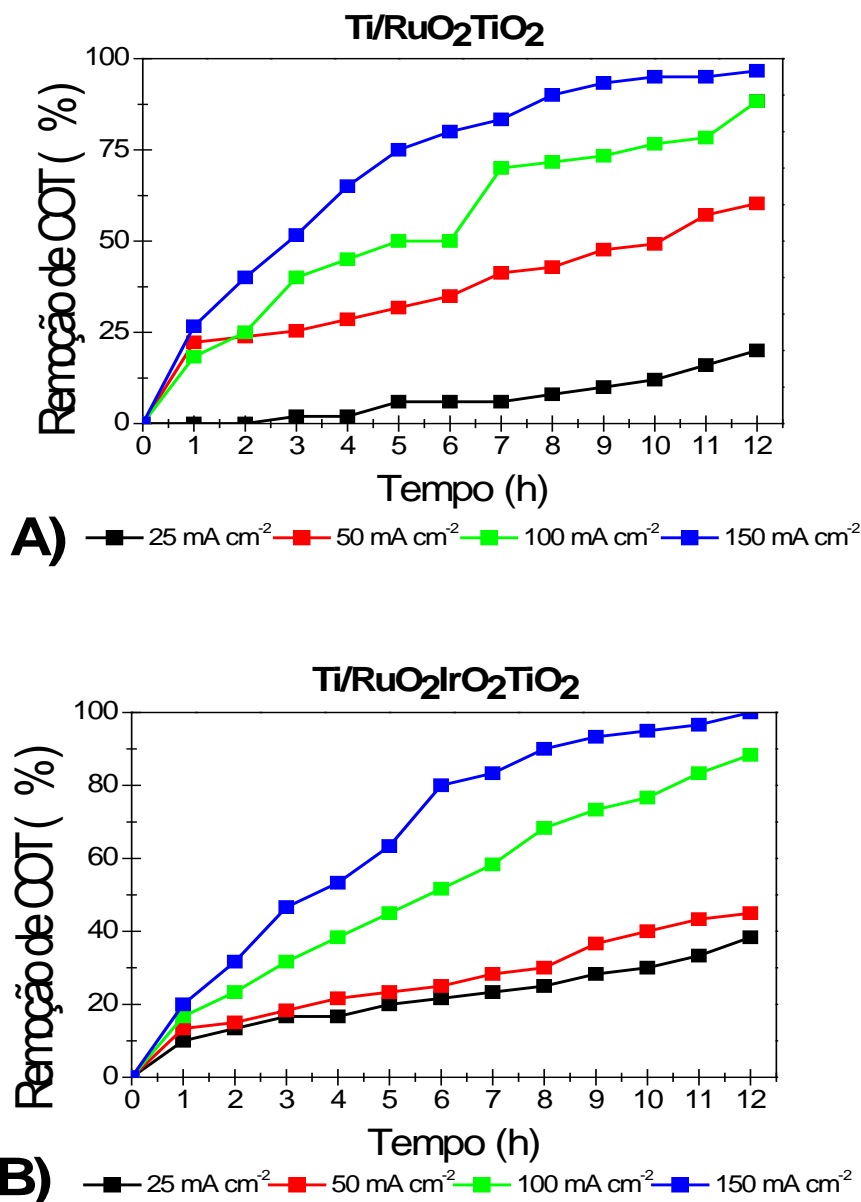


Figura II: Porcentagem de remoção de COT em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente aplicada (25, 50, 100 e 150 mA cm⁻²), usando os ânodos A) Ti/RuO₂TiO₂ e B) Ti/RuO₂IrO₂TiO₂, à temperatura ambiente.

Em relação aos resultados apresentados pelos dois materiais eletrocatalíticos, segundo Luu, Kim e Yoon (2015) o eletrodo de Ti/RuO₂IrO₂TiO₂ tem maior eficiência para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) quando comparado ao eletrodo de Ti/RuO₂TiO₂, que é mais eficiente para a reação de desprendimento de cloro (RDCI). Isto significa que o eletrodo ternário tem maior potencial para produzir espécies de oxigênio ativo, como os radicais hidroxila que auxiliam no processo de degradação do efluente da lavagem do biodiesel do sebo bovino, o que justifica o desempenho levemente maior do eletrodo Ti/RuO₂IrO₂TiO₂.

3.2 Estimativa do Consumo Energético e Custo Operacional

A adoção de uma metodologia eletroquímica de tratamento de efluentes deve levar em consideração alguns critérios fundamentais, como o desempenho do material anódico, a energia consumida durante o processo e o custo operacional para o uso da tecnologia. Predições sobre estes parâmetros são essenciais para avaliar as melhores condições de tratamento e o desempenho da metodologia, de modo a tornar viável a sua aplicação (TAVARES *et al.*, 2012).

Os dados obtidos durante o tratamento eletroquímico do efluente em referência permitiram estimar o consumo energético (CE), que expressa a quantidade de energia consumida por unidade de volume de efluente tratado, que pode ser determinado usando-se a Equação 1 (MORAIS *et al.*, 2013).

$$CE = \frac{\Delta E_C I t}{V} \quad (1)$$

3600V

Onde t é o tempo de eletrólise (s), ΔE_C é o potencial médio (V), I é a corrente (A) e V é o volume da amostra de efluente tratado (dm^3). Os resultados encontram-se reportados na Tabela I e os valores de CE são proporcionais à densidade de corrente aplicada durante as eletrólises, para ambos os eletrodos. Porém, foram obtidos valores de CE muito elevados. O eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$, em densidades de corrente maiores, apresentou valores de CE menores quando comparados ao eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$, indicando maior eficiência de corrente.

	Densidade de corrente aplicada (mA cm^{-2})	$\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ CE (kWh dm^{-3})	$\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$ CE (kWh dm^{-3})	
	25	61,44	65,28	
	50	138,2	142,1	
	100	437,8	330,3	
Fonte : Própria	150	875,5	564,5	Autoria (2015)

Tabela 1- Consumo de energia requerido para o tratamento eletroquímico do efluente da produção do biodiesel de sebo bovino.

4. Conclusão

Os resultados de remoção de COT mostraram que o processo de degradação eletroquímica usando os ADEs é uma boa alternativa para o tratamento do efluente gerado a partir da purificação do biodiesel de sebo bovino. Estudos envolvendo a adição de substâncias químicas, que podem gerar agentes oxidantes na superfície do eletrodo, estão sendo realizados para aumentar a eficiência do processo por meio da oxidação indireta e, assim, reduzir o CE requerido no tratamento.

Electrochemical Treatment of Biodiesel Effluent using Dimensionally Stable Anodes

Abstract: Biodiesel is a biodegradable fuel and is an energy alternative to oil and its derivatives. But biodiesel production can cause environmental problems due to the large production of effluent in his cleansing, which is needed to purchase a biodiesel of good quality. The effluent resulting from the production of biodiesel comprise alcohol, glycerin, biodiesel and compounds inherent to the raw materials used, which gives these effluents a very high organic load, which represents a threat to the environment if discharged without treatment appropriate. Existing studies show that this kind of effluent is difficult to treat and conventional systems are not suitable. Thus, this study aimed to evaluate the performance of ADEs $\text{Ti/TiRuO}_2\text{TiO}_2$ and $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$ in electrochemical treatment of the effluent generated during the production of biodiesel from tallow. To ensure electrical conductivity was used one 0.1 mol L^{-1} solution of H_2SO_4 as supporting electrolyte. The electrolyses were carried out in galvanostatic conditions for 12 h, with constant stirring and room temperature. Four current densities ($25, 50, 100$ and 150 mA cm^{-2}) were evaluated for both electrodes, and the degradation process was followed by measurements of total organic carbon (TOC). The results showed that the TOC removal rate increased as the applied current density was increased, regardless of electrocatalytic material used. The best performance for both electrodes was obtained with the applied current density 150 mA cm^{-2} for 12 hours electrolysis. The TOC removal was 96.7% when the electrode of $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ was used and 100% for the anode $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$. The energy consumption values were proportional to the applied current density during electrolysis, for both electrodes. However, the energy consumption values were very high. The electrode of $\text{Ti/RuO}_2\text{IrO}_2\text{TiO}_2$ in higher current densities, showed the lower values of energy consumption, indicating greater power efficiency.

Keywords: Beef tallow biodiesel; Wastewater treatment; Electrochemical degradation; Dimensionally stable anodes.

Referências bibliográficas

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel, **Journal of Chemical Engineering**, v. 144, p. 459–465, 2008.

DA SILVA, A. J. C. DOS SANTOS, E. V.; MORAIS, C. C. O.; MARTÍNEZ-HUILTLE, C. A.; CASTRO, S. S. L., Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using $\text{Ti/IrO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ and BDD in flow reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 47-55, 2013.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel, **Energy Policy**, v.5, n. 9, p. 4661–4670, 2007.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel**, v. 86, p. 1097–1107, 2005.

GUERRINI, E.; TRASATTI, S., Recent Developments in Understanding Factors of Electrocatalysis, **Russian Journal of Electrochemistry**, V. 42, N. 10, p. 1017-1025, 2006.

LUU, T. L.; KIM, J.; YOON, J. Physicochemical properties of RuO_2 and IrO_2 electrodes affecting chlorine evolutions, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 400–404, 2015.

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

MEHER, L.C.; SAGER, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248–268, 2006.

MORAIS, C. C. O.; DA SILVA, A. J. C., FERREIRA, M. B, ARAÚJO, D. M., ZANTA, C. L. P. S, CASTRO, S. S. L. Electrochemical Degradation of Methyl Red Using $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$: Fragmentation of Azo Group. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 4, p. 312-319, 2013.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do Sebo bovino aplicando um delineamento composto central Rotacional (dccc) e a avaliação da estabilidade térmica**. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

PATTARALUK, J.; SANGKORN, K.; MALI, H.; Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment, **Energy Conversion and Management**, v. 51, n.3 p. 531–537, 2010.

PREDOJEVIC, Z. J., The production of biodiesel from waste frying oils: a comparison of different purification steps, **Fuel**, v. 87, p. 3522–3528, 2008.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, vol. 96, p. 80-87, 2012.

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

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels, *Renew. Sustain. Energy Rev.* v. 4, p. 111–133, 2000.

SUEHARA, K.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KHODA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T.; Plant metabolomics: potential for practical operation, **bioscience bioengineering**, v. 100, n. 4, p. 347-354, 2005.

SYED, A. B.; Raja, K. G.; Jebaraj, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1628–1634, 2009.