



UNIVERSIDADE CATÓLICA DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA
COORDENAÇÃO GERAL DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AMBIENTAIS

Josiane Maria de Santana Melo Lins

**OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE ÁGUAS
OLEOSAS COM ALTO GRAU DE EMULSIFICAÇÃO
UTILIZANDO BIODISSURFACTANTE E FLOTAÇÃO
POR AR DISSOLVIDO (FAD)**

Recife
2017

Josiane Maria de Santana Melo Lins

**OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE ÁGUAS
OLEOSAS COM ALTO GRAU DE EMULSIFICAÇÃO
UTILIZANDO BIODISSURFACTANTE E FLOTAÇÃO
POR AR DISSOLVIDO (FAD)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento em Processos Ambientais da Universidade Católica de Pernambuco como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em **Desenvolvimento de Processos Ambientais**.

Área de Concentração: Desenvolvimento em Processos Ambientais

Linha de Pesquisa: Biotecnologia e Meio Ambiente

Orientadora: Profa. Dra. Leonie Asfora Sarubbo

Co-orientador: Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos

Recife

2017

L759o

Lins, Josiane Maria de Santana Melo

Otimização do tratamento de águas oleosas com alto grau de emulsificação utilizando biossurfactante e flotação por ar dissolvido (fad) / Josiane Maria de Santana Melo ; orientador Leonie Asfora Sarubbo ; co-orientador Valdemir Alexandre dos Santos, 2017.

77 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Católica de Pernambuco. Pró-reitoria Acadêmica. Coordenação Geral de Pós-graduação. Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, 2017.

1. Biossurfactantes. 2. Água - Purificação - Tratamento biológico. 3. Águas residuais - Purificação. 4. Flotação. I. Título.

CDU 574.6

OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS COM ALTO GRAU DE EMULSIFICAÇÃO UTILIZANDO BIOSSURFACTANTE E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

JOSIANE MARIA DE SANTANA MELO LINS

Examinadores:

**Prof. Dra. Leonie Asfora Sarubbo (Orientadora)
Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP**

**Prof. Dr. Clarissa Daisy Costa Albuquerque
Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP**

**Prof. Dra. Yana Batista Brandão
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE**

Defendida em 23/03/2017

Coordenadora: Prof. Dra. Clarissa Daisy Costa Albuquerque

Agradeço a Deus pela graça e benção da oportunidade de qualificar-me para servir à sociedade e tornar-me um ser humano melhor e a minha família, especialmente a minha mãe e pai 'in memoriam' pelo apoio e ensinamentos de honestidade, fé e perseverança e ao meu marido pelas palavras de incentivo, apoio e compreensão nos momentos de ausência, sem os quais não teria concluído com sucesso essa preciosa etapa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, excelso em graça e misericórdia, pela oportunidade ímpar de qualificar-me para melhor servir à sociedade e assim poder contribuir para o desenvolvimento científico e a disseminação do saber sustentável.

A minha Orientadora, Prof. Dra. Leonie Asfora Sarubbo, pelo seu apoio técnico, científico, profissional e pedagógico.

Ao meu Co-orientador e amigo, Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos, em especial, pelo seu apoio técnico, científico, profissional e pedagógico, bem como pela sua franca amizade, irmandade cristã, apoio, incentivo, palavras de sabedoria e amparo nas dificuldades, com os quais toda esta jornada acadêmica tornou-se valorosa e bem-sucedida.

À Coordenadora do Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais e amiga, Prof. Dra. Clarissa Daisy da Costa Albuquerque, pelo seu apoio técnico, científico e pedagógico, bem como pela sua franca amizade e palavras de sabedoria, com as quais esta jornada acadêmica tornou-se um tempo de crescimento acadêmico e pessoal.

Ao Magnífico Reitor da Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP, Pe. Pedro Rubens Ferreira de Oliveira, pela oportunidade de desenvolver este trabalho nesta Universidade.

A todos os professores, com os quais tive a oportunidade e privilégio de capacitar-me excelentemente e por consequência tornar-me uma profissional diferenciada, sem os quais esta caminhada não teria sido vitoriosa.

Aos meus pais, Antônio Anselmo de Santana 'in memoriam' e Joselita Maria de Santana, pelos ensinamentos de honestidade, fé e perseverança, assim como pelo apoio e incentivo sem os quais não teria sido bem-sucedida em meus sonhos.

Ao meu marido, Eduardo José Melo Lins, pelo apoio, incentivo e compreensão, sem os quais esta caminhada acadêmica teria sido difícil.

A amiga Isabela Natália Ferreira da Silva, por todo apoio, ajuda e incentivo nos momentos difíceis.

A todos os amigos da turma do MDPA 2015 pelo apoio e imprescindível interação durante toda esta jornada acadêmica, sem os quais não teria sido possível a conclusão de cada etapa com o adequado aprendizado científico e humano.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco – FACEPE, pela concessão da bolsa para custeio do Mestrado Acadêmico.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para o sucesso da realização deste trabalho científico.

Lins, Josiane M. Santana. Otimização do Tratamento de Águas Oleosas com Alto Grau de Emulsificação Utilizando Biossurfactante e FAD.

“Bem sei eu que tudo podes, e que nenhum dos teus propósitos pode ser impedido. ”

Jó 42:2

RESUMO

O Óleo de Fritura Residual (OFR) é parte de um dos resíduos gerados diariamente em residências, indústrias e pontos de entrega voluntários (empresas públicas e de economia mista). A eliminação descontrolada de resíduos de óleos de fritura, em sumidouros ou jogados diretamente em corpos d'água, acarreta uma série de danos ambientais, tais como a obstrução de tubos em sistemas de esgotos e o aumento dos custos dos processos de tratamento, além do aumento da poluição. O recolhimento e a reutilização desses óleos usados impede o seu descarte inadequado e traz benefícios para o ambiente. A percentagem de recuperação de óleo residual proveniente de alimentos fritos depende, em grande parte, das operações de lavagem. Estas operações são também responsáveis pela separação efetiva das fases orgânicas e aquosa das emulsões geradas, de forma a se obter um menor teor de óleo possível na fase aquosa, enquanto que o óleo possa ainda ser utilizada para reúso nos processos produtivos de sabões e detergentes. Neste trabalho, foram realizadas ações para melhorar as condições operacionais de aprimoramento do processo de lavagem química do ORF por indústrias de produtos de limpeza, a fim de gerar um efluente adequado para posterior tratamento físico-químico por Flotação de Ar Dissolvido (FAD). Depois de acondicionado, o recipiente de coleta de OFR foi lavado com vapor e recebeu adição de reagentes químicos (HClO_3 , NaOH e NaCl). O material foi então tratado através de FAD, com um biossurfactante atuando como um colector biodegradável, num protótipo de escala laboratorial operando em modo contínuo. Os experimentos foram realizados de acordo com um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do tipo 2^2 . Como fatores utilizou-se a razão entre a vazão do efluente a ser tratado e a vazão de biossurfactante (X_1), e a razão entre a vazão de ar e a vazão de efluente recirculada para produzir as microbolhas (X_2). Como variável resposta utilizou-se a eficiência de separação água-óleo. Uma eficiência máxima de separação de 98,0 % para valores de X_1 e X_2 iguais a $1,0 \cdot 10^3$ e $1,05 \cdot 10^4$, respectivamente.

Palavras-Chave: Águas oleosas; Óleo residual de fritura; Biossurfactante; Flotação por Ar Dissolvido (FAD).

ABSTRACT

Residual Frying Oil (RFO) is part of one of the waste generated daily in households, industries and voluntary delivery points (public and mixed-economy companies). The uncontrolled disposal of residues of frying oils, in sinks or dumped directly into bodies of water, entails a series of environmental damages, such as obstruction of pipes in sewage systems and increased costs of treatment processes, in addition to increased pollution. The collection and reuse of these waste oils prevents them from being disposed of inappropriately and benefits the environment. The percentage recovery of residual oil from fried foods depends to a large extent on the washing operations. These operations are also responsible for the effective separation of the organic and aqueous phases from the emulsions generated so as to obtain a lower possible oil content in the aqueous phase, while the oil can still be used for reuse in the soap and detergent production processes. In this work, actions were taken to improve the operational conditions to improve the process of chemical washing of the ORF by cleaning products industries, in order to generate an adequate effluent for subsequent physical-chemical treatment by Dissolved Air Flotation (DAF). After conditioning, the OFR collection vessel was rinsed with steam and received addition of chemical reagents (HClO_3 , NaOH and NaCl). The material was then treated through DAF, with a biosurfactant acting as a biodegradable manifold, in a laboratory scale prototype operating in continuous mode. The experiments were performed according to a Central Composite Designs (CCD) of type 2^2 . As factors, the ratio between the effluent flow to be treated and the biosurfactant flow rate (X_1) was used, and the ratio of the air flow to the effluent flow recirculated to produce the microbubbles (X_2). As a response variable the water-oil separation efficiency was used. A maximum separation efficiency of 98.0% for X_1 and X_2 values equal to $1.0 \cdot 10^3$ and $1.05 \cdot 10^4$, respectively.

Key words: Oily water; residual oil frying; biosurfactant; Dissolved Air Flotation (DAF).

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1. Esquema geral do tratamento de efluentes através da flotação	23
Figura 2. Fenômenos de colisão, adesão, nucleação, aprisionamento e captura de partículas e agregados por microbolhas	27
Figura 3. Orientação de monômeros surfactantes em solução aquosa	29
Figura 4. Ilustração de emulsões do tipo O/A e A/O	30

CAPÍTULO II

Figura 1: Esquema do sistema FAD de escala piloto que mostra redistribuição de difusores de microbolhas	51
Figura 2: Gráfico de Pareto mostrando os efeitos dos fatores observados e seu impacto combinado na eficiência de separação no protótipo FAD da escala piloto	56
Figura 3: Gráfico tridimensional da superfície do efeito combinado dos fatores observados sobre a eficiência de separação no protótipo FAD da escala piloto	56

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Matriz de planejamento experimental fatorial 2^3	32
--	----

CAPÍTULO II

Tabela 1: Intervalo experimental e níveis de variáveis independentes para a eficiência de separação no sistema DAF da escala piloto com o uso do biossurfactante	53
--	----

Tabela 2: Matriz de projeto de superfície composta (não-fatorial) e valores experimentais de fatores observados na eficiência de separação (Y) no protótipo FAD da escala piloto	54
--	----

Tabela 3: Análise de variância (ANOVA) para a eficiência de separação óleo-água na escala piloto DAF protótipo	55
--	----

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	Vii
ABSTRACT	Ix
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	Xi
SUMÁRIO	Xii
CAPÍTULO I	
1.1 Introdução	16
1.2 Objetivos	19
1.2.1 Objetivo Geral	19
1.2.2 Objetivos Específicos	19
1.3 Revisão da Literatura	20
1.3.1 Águas Residuárias e Industriais	20
1.3.2 Águas Oleosas	21
1.3.3 Métodos de Separação Líquido-Líquido	22
1.3.4 Flotação	22
1.3.4.1 Flotação por Ar Dissolvido (FAD)	27

1.3.5 Biossurfactantes com Propriedades Desemulsificantes	29
1.3.6 Surfactantes e Flotação de Ar Dissolvido	33
1.3.7 Planejamento de Experimentos	33
1.3.7.1 Delineamento Composto Central	35
Referências Bibliográficas	39
CAPÍTULO II	48
1. Introdução	50
2. Material e Métodos	51
2.1 Recolhimento dos Resíduos de Óleo de Fritura (ORF)	51
2.2 Lavagem do Efluente Químico	52
2.3 Sistema de Flotação de Ar Dissolvido em Escala Piloto	53
2.4 Produção do Biossurfactante	55
2.5 Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta	56
2.6 Experimentos de Flotação	57
3. Resultados e Discussão	58
4. Conclusões	61
Agradecimentos	62
Referências Bibliográficas	63
CAPÍTULO III	65
Conclusões Gerais	66

ANEXOS

Industrial Reuse of Water from Chemical Washing of Residual Frying Oil	69
1. Introduction	70
2. Material and Methods	70
2.1 Collection of Residual Frying Oil (RFO)	70
2.2 Chemical Effluent Washing	70
2.3 Sistema de Flotação de Ar Dissolvido em Escala Piloto	71
2.4 Production of the Biosurfactant	72
2.5 Experimental Factorial Design and Response Surface Methodology	72
2.6 Experimentos de Flotação	73
3. Results and Discussion	73
4. Conclusion	75
Acknowledgments	75
References	76
NORMAS PARA SUBMISSÃO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL	77
ACEITE DO ABSTRACT	82
COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO TRABALHO COMPLETO	83

Lins, Josiane M. Santana. Otimização do Tratamento de Águas Oleosas com Alto Grau de Emulsificação Utilizando Biossurfactante e FAD.

CAPÍTULO I

1.1. INTRODUÇÃO

A indústria de produtos de limpeza, por utilizarem óleos e gorduras na obtenção de alguns de seus produtos, destacam-se como grandes geradoras de efluentes do tipo águas oleosas. Essa geração tem grande contribuição na etapa de lavagem dos tambores contendo matérias graxas, os quais precisam ser devolvidos para a empresa fornecedora desse tipo de matéria-prima. Essa situação sofre um maior agravamento quando óleos e graxas utilizados são do tipo residual de fritura, fornecidos por cozinhas pertencentes a bares, hotéis, lanchonetes, ou mesmo de ambientes domésticos (GOMES et al., 2013).

O tratamento desses efluentes é dificultado quando, o que acontece na maioria das vezes, a indústria não possui controle sobre as características físico-químicas desse resíduo, os quais arrastam não somente líquidos, mas também uma variedade de materiais sólidos para o interior do processo industrial. Muitas vezes essas substâncias estranhas ao processo industrial requerem uma redefinição de critérios para esse tipo de coleta, com o objetivo de minimizar as dificuldades para o tratamento da água oleosa obtida no final do processo (BRUTON, 2014). Dessa forma, os cuidados durante a fase de tratamento do óleo residual de fritura devem ser voltados, prioritariamente, para evitar adição de substâncias que possam aumentar o grau de emulsificação das fases aquosa e oleosa.

A estabilidade de uma emulsão água-óleo é a capacidade da mesma manter sua homogeneidade durante um certo período de tempo. As dispersões da fase oleosa, em meio aquoso, são sistemas termodinamicamente instáveis com respeito a separação das fases (TANSEL; PASCUAL, 2011). Os referidos autores concordam que é necessário adicionar uma substância desemulsificante à referida emulsão para lhe conferir estabilidade, uma vez que essa estabilidade pode ser decorrente de:

- Fatores termodinâmicos associados à energia interfacial;

- Fatores químicos e estruturais associados ao filme adsorvido na interface líquido-líquido;
- Forças eletrostáticas de longo alcance e da presença de partículas finamente divididas. - Volumes relativos das fases líquidas;
- Tamanho das gotas da fase dispersa e;
- Viscosidade da fase dispersa.

Uma das principais técnicas de tratamento de águas oleosas é basicamente realizada por separadores que utilizam o princípio da separação gravitacional, tais como sedimentadores, centrífugas, hidrociclones, entre outros (ROCHA E SILVA, 2014). A água tratada alcança níveis de remoção do óleo na faixa de 200 mg/L^{-1} , devido, principalmente, à presença de óleos emulsionados, que dificilmente são removidos por flotação simples, necessitando assim de técnicas auxiliares como a adição de coagulantes e surfactantes (ROSA, 2002; PAINMANAKULA et al., 2010). Normalmente esses compostos possuem características específicas que visam promover a adesão à fase dispersa e facilita a separação dos poluentes (MENEZES et al., 2011).

A adição de agentes coagulantes tem favorecido ao emprego da Flotação por Ar Dissolvido (FAD) na remoção de derivados de óleos e graxas de águas residuárias. Atualmente, os processos de flotação continuam sendo amplamente utilizados na indústria de minérios, além de ser utilizada para tratamento de água de abastecimento e tratamento de águas residuárias, principalmente na indústria metalúrgica, de papel e celulose e de petróleo (BAHADORI et al., 2013). A flotação por ar dissolvido pode ser considerada como uma tecnologia limpa, uma vez que utiliza pequenas quantidades de coagulantes e ar para promover a separação. O tamanho, a velocidade e a formação de bolhas, junto com o gradiente de velocidade, são parâmetros importantes para controlar a eficiência do processo e os custos operacionais (HENAUTH et al., 2014).

Os surfactantes solubilizam o óleo através da formação de pequenos agregados conhecidos como micelas, as quais se dispersam na água (SILVA et al., 2014). A grande maioria dos surfactantes disponíveis comercialmente é

sintetizada a partir de derivados de petróleo; entretanto, as novas legislações de controle ambiental têm levado à procura por surfactantes naturais como alternativa aos produtos existentes (BANAT, 2010). Em virtude de sua biodegradabilidade e compatibilidade com o meio ambiente, além de inúmeras vantagens, têm-se estudado a substituição dos surfactantes químicos pelos metabólitos produzidos principalmente por bactérias e leveduras, ou seja, os biossurfactantes (CAMPOS-TAKAKI et al., 2010).

Emulsões com alto grau de dificuldade de separação ocorrem com frequência em processos industriais, como as encontradas na indústria de alimentos, de produtos de limpeza, entre outros, quando água e óleo/graxa são submetidos a uma agitação enérgica durante a lavagem de tanques e reatores (MOTTA et al., 2013). Além disso, a adição indiscriminada de substâncias surfactantes também pode causar dificuldades posteriores na separação água-óleo. Dessa forma, o presente trabalho de pesquisa investigou a recuperação de águas provenientes da etapa de lavagem química de óleos residuais de fritura, utilizados para fabricação de produtos de limpeza. Para recuperação foi utilizada a técnica de Flotação por Ar Dissolvido (FAD), associada a um biossurfactante como coletor biodegradável.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia de recuperação de águas oleosas oriundas da lavagem química de óleos residuais de fritura, para reutilização no processo de produção de materiais de limpeza, utilizando a Flotação por Ar Dissolvido (FAD) associada a um biossurfactante desemulsificante como coletor biodegradável.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Propor alterações nas condições de lavagem dos coletores das amostras de óleos residuais de fritura, para a geração de um efluente adequado a tratamentos posteriores;
- Utilizar o processo de FAD com adição de um biossurfactante, como coletor biodegradável, para tratamento físico-químico do efluente;
- Aplicar uma Metodologia de Superfície de Respostas (MSR), com auxílio de um planejamento experimental, para avaliar a eficiência do processo de FAD;
- Definir condições operacionais adequadas de tratamento da água oleosa, para propor modificações no processo de lavagem química do óleo residual e identificar condições de reuso da água recuperada para o processo industrial.

1.3 REVISÃO DA LITERATURA

1.3.1 Águas Residuárias Industriais

Águas residuais ou residuárias são todas as águas descartadas que são o resultado de processos, sendo, industrial, doméstico, infiltração, etc. transportam uma quantidade apreciável de materiais poluentes que se não retirados podem prejudicar a qualidade dos rios, comprometendo todo o ecossistema e as suas posteriores utilizações (MONTE, 2010).

De acordo com a Norma Brasileira — NBR 9800/1987, efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento empresarial, compreendendo emanações de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais contaminadas e esgoto doméstico.

A grande diversidade de resíduos industriais provoca durante o processo produtivo a geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, os quais podem poluir e contaminar o solo, a água e o ar, sendo necessário observar que nem todas as indústrias geram resíduos impactantes nesses três ambientes, porém recomenda-se tratá-los antes do descarte (PEREIRA, 2002).

A água por ser bastante utilizada na indústria, acaba tendo vários destinos, sendo alguns desses para resfriamento de equipamentos, geração de energia, transportes, lavagens de pisos, máquina e outras aplicações (ROCHA E SILVA, 2013).

Atualmente há alguns métodos de tratamento das águas industriais que variam de acordo com alguns fatores, como: volume envolvido, constituição da água, limites da legislação ambiental, entre outros. Esse tratamento tem como objetivo a redução da concentração de óleo disperso na água, para que então, depois possa ser descartada nos mananciais ou reutilizada no próprio processo industrial. Nesse caso, o processo de flotação apresenta-se em destaque, pois pode ser definido como um processo de separação de partícula via adesão de bolhas. A união partícula de óleo-bolha apresenta uma densidade menor que a do

meio aquoso e flutuante, até que a superfície da célula de flotação de onde as partículas são removidas (VALENÇA, 2012; FRANÇA, 2003).

1.3.2 Águas Oleosas

De acordo com a resolução 430/2011, art. do CONAMA, considerando que a água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável, baseado no regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente; para óleo vegetal até 50mg/L.

As águas oleosas são uma das maiores preocupações ambientais, em função da demanda existente nos vários processos industriais e que devem ser tratadas para o descarte e reuso, afim de evitar contaminações no solo, lençóis freáticos superficiais ou submersos (PAULA, 2014).

As emulsões de óleo existente nos efluentes são originadas de atividades de refinarias de petróleo, usinas de laminação, processamentos químicos da industrialização, como também provenientes da lavagem de máquinas e equipamentos. A dispersão da mistura óleo/água acontece de diferentes maneiras tais como: por turbulência causada pela passagem de água oleosa através de bombas, tubulações, etc., pelo atrito junto a peças mecânicas, pela presença de agitadores mecânicos, por borbulhamento de ar, etc. (CUNHA; MOTA; RODRIGUES, 2014).

O óleo pode estar presente na água de forma livre ou emulsionado. O óleo emulsionado se encontra intrinsecamente misturado e estabilizado na água, que não é perceptível. Para separar o óleo presente em uma água oleosa é preciso retirar o óleo livre e o óleo que está emulsionado no meio. A separação do óleo livre é um processo físico, sem maiores complexidades (MOTTA et al., 2013).

Uma emulsão é composta por várias unidades básicas, que são as micelas. Mesmo sendo considerados líquidos imiscíveis, a dificuldade de separar óleo da água depende da proporção entre os dois fluidos e do mecanismo de mistura (SANTOS et al., 2014).

Geralmente as águas oleosas são tratadas com agentes surfactantes, que atuam entre as fases água/óleo. Os mais comuns são os detergentes, que servem para estabilizar essa emulsão (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

1.3.3 Métodos de Separação Líquido-Líquido

Há muitas técnicas para a separação de emulsões de óleo-água, são algumas delas: filtros, ultra-filtração, micro-filtração, osmose reversa, separação por gravidade, tratamento de lamas ativadas, flotação de ar dissolvido, coluna de flutuação, flotação com gás, eletroflotação, induzido por flotação por ar, biorreator de membrana, adsorção de carbono, coagulação química e eletrocoagulação (SANTANDER et al., 2011; SANTOS, 2014).

Uma técnica que desperta interesse no tratamento de efluentes industriais, principalmente os oleosos, é a flotação (ANDRADE; CARVALHO, 2009). Para óleo emulsionado pode-se utilizar a flotação, que consiste em adicionar grandes quantidades de minúsculas bolhas de ar ou outro gás, as quais irão se aderir às gotículas de óleo, tornando esta fase muito mais leve e facilmente separável. É aplicável a óleo livre e a óleo emulsionado (EDLINGER, 2012).

O óleo emulsionado em águas industriais pode ser separado utilizando a separação gravitacional. O processo de flotação é utilizado para remoção de óleos, é considerada uma técnica limpa e eficaz, sendo necessário apenas o uso de ar para a produção de microbolhas promovendo a separação água-óleo (SILVA et al., 2014).

1.3.4 Flotação

O tratamento de efluentes industriais envolve processos necessários à remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse. Os métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado,

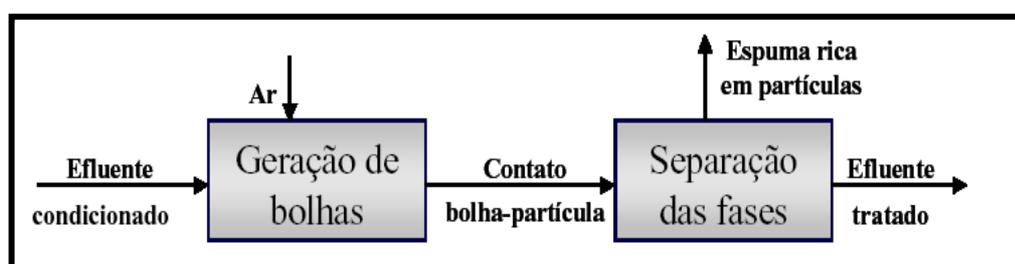
ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada (FREIRE et al., 2000).

No tratamento de efluentes para os quais a diferença de densidade entre as fases é pequena, como no caso de efluentes líquidos em geral, fica difícil ou mais demorada a utilização de processos, tais como: a decantação ou centrifugação na separação das fases. Neste contexto, a flotação surge como alvo de grande interesse para tratamento destes efluentes (MATIS, 1995).

De uma forma geral, o tratamento de efluentes através do processo de flotação pode ser dividido em duas etapas: uma primeira etapa na qual são geradas as bolhas de ar que promovem o contato bolha-partícula e uma segunda etapa na qual é feita a separação do agregado bolha-partícula formado, levando à formação de uma corrente de efluente tratado e uma corrente concentrada em partículas.

A Figura 1 mostra esquematicamente as etapas para o tratamento de efluentes líquidos por flotação.

Figura 1. Esquema geral do tratamento de efluentes através da flotação



Atualmente, a flotação tem sido utilizada para a recuperação de uma grande variedade de materiais em suspensão, sejam estes de natureza mineral ou orgânica.

A flotação é um processo de separação sólido-líquido onde os sólidos presentes na suspensão são recuperados pela adesão dos mesmos à bolhas de gás (geralmente ar). Ao contrário do que ocorre na sedimentação gravitacional, o agregado (definido como agregado bolha-partícula) possui densidade menor que

a densidade da suspensão. Este agregado ascende na fase aquosa permitindo, assim, a separação do sólido (PENG et al., 2009).

Sua utilização teve início no século passado e possui aplicação clássica no beneficiamento de minérios. Neste caso, a recuperação de espécies sólidas existentes em suspensões não homogêneas é baseada nas diferentes capacidades das partículas em suspensão de se aderirem às bolhas, permitindo uma separação seletiva. A técnica mostra-se particularmente vantajosa, em relação aos métodos tradicionais, quando a diferença entre as fases contínua e particulada é reduzida, como ocorre no tratamento de emulsões e suspensões flocculentas (RÚBIO et al., 2001).

O processo é baseado na ocorrência de contato entre as bolhas de ar e a fase dispersa, que serão denominadas genericamente de partículas. Como a densidade do ar é muito menor do que a densidade das partículas é de se esperar que as bolhas ascendam na massa líquida promovendo a ocorrência do contato (choque) bolha-partícula, sendo o soluto (matéria orgânica ou metal pesado, por exemplo), flotado para a superfície pela adição de um coletor, normalmente um surfactante apropriado, onde é recuperado (LUNA, 2004).

Sendo assim, existe uma série de produtos químicos que podem induzir ou melhorar a separação seletiva das espécies. Estes reagentes são comumente classificados como segue (LUNA, 2004):

- Coletores: substâncias químicas utilizadas com o objetivo de provocar uma hidrofobização seletiva nas partículas presentes na polpa de flotação, possibilitando sua aderência às bolhas de ar e aumentando a eficiência de coleta;
- Ativadores: Substâncias conhecidas como ativadores são adicionadas à polpa de flotação com o objetivo de propiciar uma melhor adsorção do coletor na superfície destas partículas;
- Depressores ou Inibidores: substâncias que evitam a adsorção do coletor a uma determinada espécie, permitindo uma coleta seletiva. Formam um dos

mais importantes grupos de compostos químicos usados na flotação de minérios;

- Reguladores: a eficiência da maioria dos processos de separação por flotação depende consideravelmente do pH da suspensão. Compostos que modulam o ambiente da flotação através da regulação do pH são denominados de reguladores;
- Espumantes: substâncias tensoativas heteropolares que adsorvem na interface ar-água. Sua ação na fase líquida da polpa de flotação eleva a resistência mecânica das bolhas de ar, favorecendo a dispersão das bolhas e diminuindo a coalescência. Ocorre um aumento da superfície de aderência das partículas, permitindo a formação de uma espuma estável e consistente;
- Floculantes: atuam na aglomeração das partículas, possibilitando a formação de agregados mais susceptíveis a serem separados por flotação. Em geral, são substâncias de alto peso molecular, sintéticas ou naturais.

Os principais tipos de sistemas de flotação existentes são: eletro-flotação, flotação por ar disperso, flotação por ar dissolvido, flotação por aspersão (*nozzle*), flotação centrífuga, flotação rápida, flotação por cavitação e flotação em coluna (RUBIO et al., 2002).

Na Eletro-Flotação (EF), o princípio para a geração de micro-bolhas é a eletrólise de soluções aquosas com a produção de gás nos dois eletrodos. Tem aplicação em escala industrial na remoção de sistemas coloidais leves, tais como: emulsificação de óleo em água, íons, pigmentos, tintas e fibras. A vantagem desse processo é a clarificação da água e a desvantagem é a baixa quantidade de gás que flui por unidade de tempo, a emissão de gás hidrogênio, o custo do eletrodo e a manutenção e o volume de resíduo (sedimento) produzido.

Na Flotação por Ar Dissolvido (FAD), as bolhas são formadas mecanicamente pela combinação de um agitador mecânico de alta velocidade e um sistema injetor de ar. Esta tecnologia faz uso da força centrífuga desenvolvida no processo. O gás (introduzido no topo) e o líquido se misturam completamente

e, após passarem por um dispersor, múltiplas bolhas são formadas com tamanhos que variam entre 700-1500 μ m de diâmetro. Este método, bastante conhecido no processo de flotação mineral, é também utilizado na indústria petroquímica para separação do sistema óleo-água (RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002).

Na Flotação por Ar Dissolvido (FAD), as bolhas são formadas pela redução de pressão da água pré-saturada com ar a pressões mais altas que a atmosférica. A água supersaturada é forçada através de válvulas de agulha ou orifícios especiais, e nuvens de bolhas de 30-100 μ m de diâmetro são produzidas.

A flotação por aspersão (*nozzle*) utiliza um aspirador de gás (exaustor) para extrair ar da água reciclada, que em seguida é descarregada em um recipiente de flotação (similar às máquinas convencionais de ar disperso) para desenvolver uma mistura de ar e água de duas fases. As bolhas formadas têm diâmetros que variam entre 400-800 μ m. As vantagens deste processo incluem baixos custos iniciais e de consumo de energia (utiliza apenas uma bomba de ar), menor manutenção e maior tempo de vida do equipamento, porque a unidade não tem partes que se movem em alta velocidade.

Na flotação centrífuga é desenvolvido um campo centrífugo e a aeração ocorre tanto pela injeção de ar quanto pelos misturadores estáticos ou *nozzles*. O tamanho médio da bolha formada varia de 100-1000 μ m. O pulverizador de ar hidrociclone (ASH) pode ser classificado como a unidade de flotação centrífuga e consiste em um sistema de aeração onde o ar é pulverizado através de uma parede de um tubo poroso encamisado, havendo a formação de numerosas pequenas bolhas pelo rodaminho de alta velocidade na fase aquosa (VILAR, 2009).

Na flotação rápida, a célula de flotação apresenta um grande potencial para separação sólido/líquido e líquido/líquido no processo mineral. Sua principal vantagem é a grande quantidade de gás que flui por unidade de tempo, alta eficiência e custo moderado do equipamento. Além disso, sem partes móveis, a célula de flotação rápida tem baixo consumo de potência e baixo custo de

manutenção. A célula consiste de uma zona de aeração/contato, uma zona de bolha-partícula e uma zona de limpeza ou formação de espuma. O tamanho médio da bolha formada varia de 100 a 600 μ m de diâmetro.

A Flotação por Cavitação (FC) utiliza um aerador que extrai ar do ambiente e injeta micro-bolhas diretamente na água residuária. É utilizada em indústrias alimentícias, especialmente na indústria de laticínios, tintas e em curtumes, para remover sólidos suspensos, gorduras, óleos e graxas. Em relação aos diferentes equipamentos de flotação existentes para tratamento de efluentes líquidos, um dos principais é a coluna de flotação.

1.3.4.1 Flotação por Ar Dissolvido (FAD)

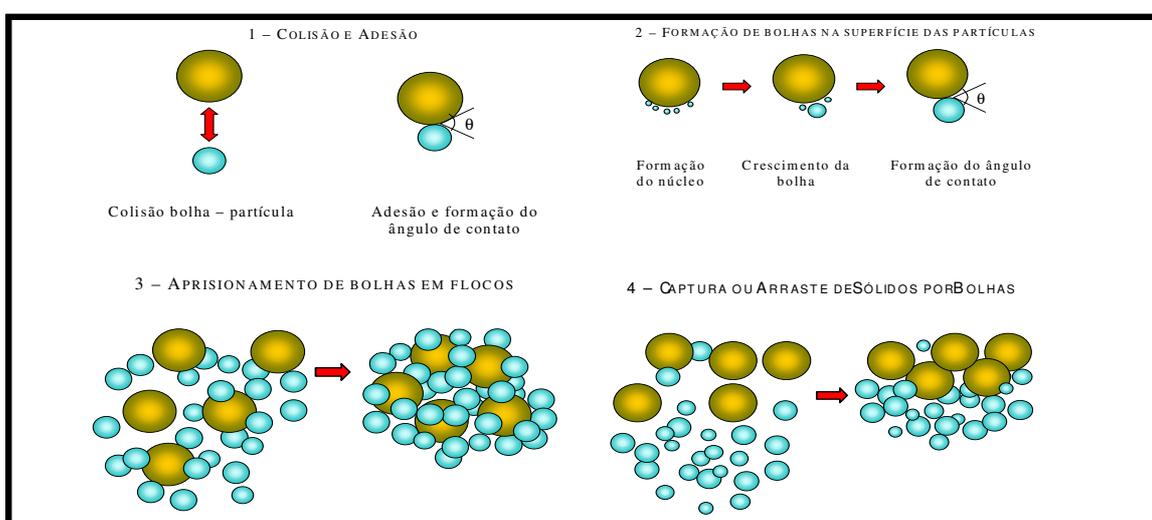
O processo de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) surgiu na primeira metade da década de vinte. A patente original do processo foi editada em 1924 na Escandinávia para Niels Peterson; Carl Sven, tendo como objetivo a recuperação de fibras da indústria do papel. Houve uma grande evolução nesse método e atualmente é amplamente empregado, sendo que os principais setores que utilizam este processo são as indústrias petroquímicas, de papel e de processamento de alimentos, unidades de tratamento de água potável e sistemas espessadores de lodos industriais e municipais (MATIS, 1995; RUBIO et al., 2001).

A FAD consiste na formação de microbolhas pela despressurização e passagem forçada de um volume de água saturada com ar através de uma constricção do tipo venturi (RUBIO et al., 2002). As unidades (agregados) formadas por bolhas e partículas apresentam uma densidade aparente menor do que o meio aquoso e, dessa forma, "flutuam" ou "flotam" até a superfície de um reator (célula de flotação) ou interface líquido/ar, onde são removidos.

Na FAD com microbolhas, de diâmetros inferiores a 100 μ m, (RUBIO, 2003), além da adesão normal bolha-partícula, ocorrem os processos de nucleação ou precipitação do ar dissolvido diretamente sobre a superfície das

partículas, o aprisionamento das microbolhas no interior de agregados de partículas (flocos) e o simples arraste mecânico dos flocos por parte de uma frente (leito) de pequenas bolhas em ascensão (Figura 2).

Figura 2. Fenômenos de colisão, adesão, nucleação, aprisionamento e captura de partículas e agregados por microbolhas (RUBIO,2003).



Este processo de flotação é um dos mais econômicos e efetivos métodos de recuperação-remoção de sólidos, óleos emulsionados, microorganismos, redução da DBO insolúvel e no espessamento de lodos.

A crescente utilização da FAD, em todos os campos, deve-se às diversas vantagens em relação ao processo de sedimentação. Entre outras podem ser citadas as seguintes: a) emprego de menores concentrações de coagulantes e/ou floculantes, o que reduz custos operacionais; b) maior concentração de sólidos no produto separado (lodo) e, por conseguinte, menor custo de desidratação do mesmo; c) alta eficiência na remoção de sólidos (elevada clarificação); d) elevada cinética de separação e portanto menor área requerida para instalação dos equipamentos: apenas uma fração da área ocupada pelas unidades de sedimentação para capacidades similares; e) maior eficiência na remoção de

DBO de que outros processos de separação gravitacional (MENEZES et al., 2004).

1.3.5 Biossurfactantes com Propriedades Desemulsificantes

O petróleo bruto gerado a partir do transporte de resíduos, do processo de armazenagem e refino formam misturas altamente estáveis devido à presença natural de componentes surfactantes (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, etc), de surfactantes químicos adicionados (aditivos) e de partículas sólidas naturais (argila e ceras) em sua composição (BANAT, 2010). Tais resíduos são normalmente compostos por 30-90% de óleo, 30-70% de água e 2-15% de sólidos em massa e apresentam-se como um tipo complexo de emulsão água-em-óleo (A/O) (YANG et al., 2005;). Essas emulsões não podem ser diretamente descartadas no ambiente devido a um elevado teor de água e à toxicidade para os micro-organismos e até mesmo para a saúde humana (CAMBIELLA et al., 2006). Assim, a desemulsificação é necessária para separar este petróleo residual em fase oleosa e fase aquosa, de modo que o óleo recuperado, caso contenha menos de 0,5% de água, possa voltar ao processo de refinação e a água, com um teor reduzido de óleo, possa ser submetida a um tratamento convencional de águas residuárias (XIA et al., 2010).

Até o momento, diversas estratégias como eletro-sedimentação, ultra-centrifugação, separação por membranas e líquidos iônicos têm sido aplicadas para quebrar emulsões do tipo A/O de petróleo bruto, dentre as quais a desemulsificação química é a mais utilizada (FENG et al., 2009). Três gerações de desemulsificantes químicos surgiram desde o século passado. Os surfactantes aniônicos, incluindo ácidos graxos e ácidos naftênicos, apareceram como a primeira geração, por volta de 1920-1930, seguidos da segunda geração, em 1940, composta por surfactantes não iônicos tais como polissorbato (Tween) e poli oxi-etileno octil éter de fenol (OP) (STAISS et al., 1991). A terceira geração é

representada por um surfactante do tipo poliéter, o polímero alcoilado de vinila (STEPHENSON, 1990). Estes desemulsificantes químicos, embora sejam eficazes, têm efeitos contaminantes em organismos marinhos e não atendem aos níveis de biodegradação desejáveis, o que limita consideravelmente suas aplicações (HUANG et al., 2009). É provável que a maioria dos desemulsificantes convencionais tenham seu uso proibido no futuro próximo (FENG et al., 2009).

Por outro lado, os surfactantes naturais, conhecidos também como biossurfactantes, moléculas anfipáticas produzidas por micro-organismos, são caracterizados por uma estrutura diversificada, excelentes propriedades tensoativas, toxicidade reduzida e compatibilidade ambiental. As características anfipáticas desses agentes permitem várias propriedades como detergência, emulsificação, desemulsificação, lubrificação, capacidade espumante, solubilização e dispersão de fases, permitindo a aplicação dos biossurfactantes na recuperação de petróleo e transporte de petróleo bruto (SINGH et al., 2007), na recuperação de água e solo contaminados por hidrocarbonetos ou metais pesados (YUAN et al., 2008) e na limpeza de vazamentos de óleos (SILVA et al., 2014), além das aplicações em outras indústrias.

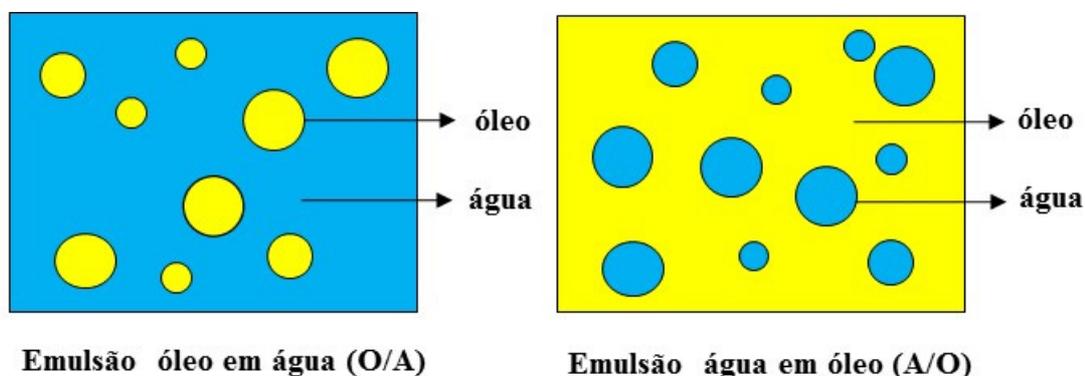
Um biossurfactante é inicialmente avaliado a partir de medidas da tensão superficial da Concentração Micelar Crítica (CMC). A tensão superficial é a força de atração existente entre as moléculas de um líquido. Agentes surfactantes são capazes de romper essas forças, reduzindo a tensão superficial e permitindo a interação entre dois líquidos imiscíveis (Figura 3). Quanto maior a concentração do surfactante em um líquido, maior a redução da tensão. A partir de um determinado limite, quando o surfactante já reduziu ao máximo a tensão superficial, ou seja, preencheu toda a superfície do líquido, ocorre a formação de micelas, que são agregados moleculares surfactantes que permitem a formação de emulsões. Nesse ponto atinge-se a concentração micelar crítica (CMC), concentração corresponde à mínima concentração de surfactante necessária para que a tensão seja reduzida ao máximo (SILVA et al., 2014).

Figura 3. Orientação de monômeros surfactantes em solução aquosa (SILVA et al. 2014).



Uma emulsão é um sistema de dois líquidos imiscíveis onde uma fase é dispersa sobre o líquido (fase dispersa) é suspensa sob a forma de pequenas gotículas de um segundo líquido (fase contínua). Isto só é possível na presença de um agente emulsificante e de energia (mecânica ou não) suficiente para que ocorra a dispersão. Dependendo da disposição do líquido na fase contínua, as emulsões são classificadas como água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A) (Figura 4). O tipo mais comum de emulsão de petróleo é o de A/O, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo. As emulsões podem ser geradas em diversas indústrias como as de aço, alumínio, alimentos, têxteis, couro, produtos petroquímicos e indústrias de acabamento de metais, entre outras (BECKER, 1997).

Figura 4. Ilustração de emulsões do tipo O/A e A/O (BECKER,1997)



Como um tipo de biossurfactante, um biodesemulsificante é altamente eficiente na quebra de emulsão de petróleo, assim como de outras emulsões industriais devido aos seus grupos funcionais únicos, que não podem ser quimicamente sintetizados. Comparados com os desemulsificantes químicos convencionais, os biodesemulsificantes apresentam menor toxicidade, compatibilidade ambiental e alta eficiência sob condições extremas (LIU et al., 2010). No entanto, os estudos sobre biodesemulsificantes ainda permanecem em um estágio preliminar.

A maioria dos estudos se concentra apenas na seleção de bactérias produtoras de biodemulsificantes e na avaliação do desempenho da demulsificação. Além disso, as emulsões modelo do tipo querosene-água são geralmente utilizadas nestes estudos, ao passo que estudos com emulsões de óleo bruto raramente são vistas, de modo que os resultados não possam ser extrapolados quanto ao desempenho dos biodesemulsificantes na desemulsificação de emulsões de petróleo. Além disso, o rendimento da produção em massa de biodesemulsificantes é uma questão crucial para permitir sua aplicação industrial.

1.3.6 Surfactantes e Flotação de Ar Dissolvido

Ao longo dos últimos quarenta anos a técnica de Flotação de Ar Dissolvido ganhou uso generalizado para a remoção de sólidos em suspensão, óleos e graxas e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) a partir de águas residuais e outras correntes de processo industrial. A adição de um surfactante na água pressurizada para baixar a tensão superficial de ar/água em saturador altamente melhora o processo de separação (MOHAMMED; FADHIL, 2015)

Os surfactantes são moléculas que tem uma fração de cabeça polar e hidrofílica, uma fração hidrofóbica não polar de cauda, mantendo-se na maior parte em óleo/água ou ar/água (APARNA; SRINIKETHAN; HEDGE, 2011).

A maioria dos surfactantes, compostos químicos, disponíveis no mercado é sintetizada a partir de derivados de petróleo, porém, a nova legislação de controle ambiental tem levado a procura por surfactantes naturais, como alternativas aos produtos existentes (GAKPE, 2008; RUFINO et al., 2013, 2014). Em função da biodegradabilidade e compatibilidade com o meio ambiente, como também, as inúmeras vantagens, tem-se estudado a substituição dos surfactantes químicos pelos metabólicos produzidos principalmente por bactérias e leveduras, ou seja, os biossurfactantes (SILVA et al., 2010).

1.3.7 Planejamento de Experimentos

Um planejamento experimental com k fatores, cada um deles com dois níveis, é denominado um planejamento fatorial 2^k (JURAN; GRYNAR JR; BINGHAM JR, 1951). Um planejamento de experimentos consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental para, em seguida, analisar e interpretar os efeitos principais e de interação entre os fatores investigados. Assim, poder identificar as melhores condições de obtenção do produto ou de realização do processo sob estudo. Para exemplificar esse tipo de procedimento

considera-se um planejamento fatorial de três fatores (x_1 , x_2 e x_3) e dois níveis (+1 e -1). A matriz de planejamento para um planejamento fatorial 2^3 é apresentada na Tabela 1 a seguir (DEVOR; CHANG; SUTHERLAND, 1992):

Tabela 1. Matriz de planejamento experimental fatorial 2^3

Teste N	Fatores de controle			Resposta
	x_1	x_2	x_3	(y_i)
1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	-1	y_4
5	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7	-1	+1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	y_8

Conforme a Tabela 1, na matriz de planejamento as colunas representam o conjunto de fatores investigados e as linhas representam diferentes níveis ou combinações desses fatores. Devor, Chang e Sutherland (1992) definem essa disposição de organização da matriz de planejamento por ordem padrão.

O planejamento experimental foi desenvolvido por R. A. RAFISHER na Inglaterra por volta de 1920 (LOGOTHETIS; WYNN, 1989). Nessa época o planejamento experimental era utilizado, principalmente, em pesquisas agrícolas. Mas foi partir do ano de 1950, que o planejamento experimental começou a ser amplamente utilizado em estudos tecnológicos, na indústria, em biologia, em medicina, em química etc. Atualmente, este é amplamente considerado como uma das mais importantes técnicas utilizadas para o desenvolvimento de novos produtos. Esses planejamentos foram desenvolvidos inicialmente para estudo de funções polinomiais de resposta na indústria, onde o erro experimental, em geral,

é bem pequeno, e as condições do experimento são mais facilmente controláveis (BOX; WILSON, 1951).

Muitos pesquisadores e profissionais discutiram como analisar e usar o planejamento experimental na prática (LIM, 1990; LOCHNER, 1990). No entanto, existe de fato uma diferença entre a técnica de planejamento experimental e sua prática. Segundo Carlsson (1996) a conscientização, o conhecimento e o uso de modelos de planejamentos experimentais ainda eram muito poucos, mesmo nas mais bem sucedidas empresas.

Um planejamento experimental é uma estratégia utilizada por empresas concorrentes nas batalhas da concepção de novos produtos, reduzindo tempo, melhorando a qualidade e confiabilidade e reduzindo os custos dos ciclos de vida desses produtos (MATEUS, 2001). A principal vantagem para a adoção de um planejamento experimental é a obtenção de uma grande quantidade de informações sobre um novo produto com um número limitado de experimentos. Através da análise das informações obtidas a partir desses experimentos, diversos parâmetros relativos a um novo produto podem ser facilmente determinados com considerável precisão. Os principais passos para a utilização de um planejamento para desenvolvimento de um novo produto podem ser resumidos da seguinte forma:

- Identificação de fatores que possam influenciar no desempenho de um novo produto;
- Seleção adequada dos níveis fatoriais;
- Desenvolvimento da matriz de delineamento experimental;
- Realização de experimentos e coleta dos dados experimentais;
- Análise das variâncias dos dados experimentais e;
- Determinação dos valores ótimos dos fatores.

1.3.7.1 Delineamento Composto Central

Os planejamentos ou Delineamentos Compostos Centrais (DCC) vêm constituindo-se em um forte competidor dos planejamentos fatoriais completos e

dos planejamentos fatoriais fracionários. Esses DCC's são bastante flexíveis, possibilitando aos pesquisadores, para um número determinado de fatores, escolherem entre várias alternativas, a que mais lhe convier: dependendo do valor de α escolhido, é possível obter-se ortogonalidade, rotacionalidade ou, ambas. A ortogonalidade propicia a estimação independente para os coeficientes do modelo e a rotacionalidade proporciona variâncias idênticas para pontos situados à mesma distância do centro, em qualquer direção. Dependendo do número de pontos centrais é feita uma distribuição conveniente, sendo possível dividir o delineamento em dois, três ou mais blocos, ortogonalmente, sem perder as características anteriormente mencionadas (CONAGIN, 1999). Nessas condições é comum repetir apenas um tratamento, no caso, o relativo ao ponto central. Posteriormente, foram adaptados a outros ramos da ciência. Várias modificações têm sido propostas, tendo como base os delineamentos centrais e não centrais.

Dentre os delineamentos padrões, o DCC é considerado um excelente delineamento. De acordo com Lucas (1976) e Atikison e Donev (1992) os delineamentos compostos pertencem a uma família de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização. De acordo ainda com Atikison e Donev (1992) os efeitos dos pontos centrais faz diminuir a eficiência dos delineamentos como medida de otimalidade. Os delineamentos que os autores chamam de *Box Draper*, por terem as características de rotacionalidade e um número de 2 a 4 pontos centrais, tem reduzidas as fronteiras da região experimental. Isso permite a redução do efeito de viés dos termos de maior ordem que são omitidos do modelo, o que, segundo esses autores, apesar de diminuir os custos, reduz a eficiência das medidas de otimalidade da região experimental, pelo menos para os modelos lineares. Um Delineamento Composto Central (DCC), possibilita ao pesquisador, para um determinado número de fatores, escolher entre os tipos ortogonal e/ou rotacional, permitindo ainda sua divisão ortogonalmente em blocos, bem como se pode trabalhar com um número bem menor de combinações entre fatores com seus respectivos níveis do que os fatoriais completos.

As duas características mais desejáveis de um projeto experimental são ortogonalidade e rotabilidade. Ortogonalidade garante que o principal efeito e interação das estimativas de interesse sejam independentes umas das outras (ATIKISON; DONEV, 1992). Em outras palavras, quanto mais ortogonal a concepção é, mais informações independentes podem ser extraídas a partir dos resultados sobre os efeitos. Por outro lado, a forma de rotabilidade permite que se extraia o máximo de informações. Ortogonalidade e rotabilidade dependem do número de pontos no centro, da concepção e da chamada distância axial α , que é a distância máxima da estrela de pontos a partir do centro do modelo.

Embora haja flexibilidade quanto ao número de pontos centrais é necessário pelo menos um. Multiplicar este ponto é fortemente recomendado nos três tipos de delineamentos indicados por este. Os pontos centrais melhoram as estimativas dos efeitos quadráticos e possibilitam graus de liberdade adicionais para o erro. Além disso, os pontos centrais permitem informação extra quanto a região experimental, onde os melhores valores-resposta estão freqüentemente localizados (MATEUS, 2001).

A escolha de um planejamento fatorial adequado é função direta do número de fatores a serem estudados, da disponibilidade de matéria-prima, do número de ensaios que têm viabilidade de serem realizados e do custo desses ensaios (MONTGOMERY, 1991). Contudo, existe um número mínimo de experimentos a serem realizado para que a discussão dos resultados e a interpretação estatística não fiquem comprometidas. No caso de 2 (presente estudo) ou 3 variáveis independentes recomenda-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Para 4 fatores pode-se fazer opção por um DCCR ou inicialmente um planejamento fracionário do tipo 2^{4-1} , como uma investigação inicial em relação aos efeitos das variáveis independentes estudadas sobre as respostas desejadas. Cinco fatores resultam em um número elevado de ensaios ($2^5 + 10$ pontos axiais + 3 repetições no ponto central). Neste caso, o processo ainda está longe das condições otimizadas, não compensando investir diretamente num planejamento fatorial completo.

O ajuste das respostas experimentais a um modelo de primeira ou segunda ordem tem a forma:

$$y = \beta_0 + \sum_j \beta_j \cdot x_j + \sum_{i,j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_j \beta_{jj} x_j^2 + e \quad (2.1)$$

em que os β 's são coeficientes de regressão do modelo de variáveis independentes x_i e x_j . É uma das vantagens do uso de um DCCR. Em geral, num DCCR com dois níveis originais, tem-se: 2^k pontos fatoriais + $2k$ pontos axiais + um número arbitrário de pontos centrais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A.G.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S.H.V. Tratamento de Resíduos Oleosos da indústria de Petróleo. **VIII Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica**, 2009, Uberlândia.

APARNA, A.; SRINIKETHAN, G.; HEDGE, S. Effect of addition of biosurfactant produced by *Pseudomonas* ssp. on biodegradation of crude oil. In: International Proceedings of Chemical, Biological & Environmental Engineering, 2., 2011, Singapura. **Anais do International Proceedings of Chemical**, Singapura, 2011, p. 71–75.

ATKINSON, A.C.; DONEV, A.N. Optimum experimental designs. **Oxford: Clarendon Press (Oxford Statistical Science Series)**, v.8, 1992.

BAHADORI M., RAVANGARD, R., AGHILI, A., SADEGHIFAR, J., GHARSI MANSHADI, M., SMEILNEJAD, J. (2013). The factors affecting the refusal of reporting on medication errors from the nurses' viewpoints: a case study in a hospital in iran. **International Scholarly Research Notices**, v. 2013, 2013.

BANAT, I.M.; FRANZETTI, A.; GANDOLFI, I.; BESTETTI, G.; MARTINOTTI, M.G.; FRACCHIA, L.; SMYTH, J.T.; MARCHANT, R. Microbial biosurfactants production, applications and future potential. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 87, p. 427–444, 2010.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**. v. 13, (1), p. 1-45, 1951.

Lins, Josiane M. Santana. Otimização do Tratamento de Águas Oleosas com Alto Grau de Emulsificação Utilizando Biossurfactante e FAD.

40

BRUTON, D., **Waste Cooking Oil-to-Biodiesel Conversion for Space Heating Applications**. Thesis. Rochester Institute of Technology. These, 170 p. May 2014.

CAMBIELLA, A.; ORTEA, E.; RIOS, G.; BENITO, J.M.; PAZOS, C.; COCA, J. Treatment of oil-in-water emulsions: performance of a sawdust bed filter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, p. 195–199, 2006.

CAMPOS-TAKAKI, G. M.; SARUBBO, L.; ALBUQUERQUE, C. D. C. **Environmental Friendly Biosurfactants Produced by Yeasts**. Biosurfactants: Landes Bioscience and Springer Science. 2010.

CONAGIN, A. Discriminative Power of the modified bonferroni's test under general and partial null hypothesis. **Revista de agricultura**, v.74, p.117-126, 1999.

CONAMA- Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília, 2014. Resolução no. 430 Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf> Acesso em: < 24 de Abril, 2016.

CUNHA, R. S, S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e aplicação de Organo mineral como adsorvente de óleo/água: avaliando o efeito de diferentes modificadores orgânicos (cloreto de cetil trimetil amônio e cloreto de alquil dimetil benzil amônio). **XX Congresso brasileiro de engenharia química**, 2014, Florianópolis.

DEVOR, R.E.; CHANG, F.; SUTHERLAND, J.W. Statistical quality desing and control-Contemporary concepts and methods. **New Jersey: Prentice Hall**, 1992.

EDLINGER, A.R. Caracterização de efluente de indústria metalúrgica e proposta de tratamento. **III Congresso Brasileiro de gestão ambiental**, 2012, Goiânia.

FENG, X.; MUSSONE, P.; GAO, S.; WANG, S.; WU, S.Y.; MASLIYAH, J.H.; XU, Z. Mechanistic study on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions by ethylcellulose. **Langmuir**, v. 26, p. 3050–3057, 2009.

FRANÇA, S. C. A. Utilização do processo de flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes da indústria minero-metalúrgica. Relatório Técnico, CETEM, 2003. 23p.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GOMES, A.P.; CHAVES, T.F.; BARBOSA, J.N.; BARBOSA, E.A. A questão do descarte de óleo e gorduras vegetais hidrogenadas residuais em indústrias alimentícias. **XXXIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**. Salvador, BA, Brasil, 08 a 11 de outubro de 2013.

HUANG, X.F.; LIU, J.; LU, L. J.; WEN, Y.; XU, J.C.; YANG, D.H.; ZHOU, Q. Evaluation of screening methods for demulsifying bacteria and characterization of lipopeptide bio-demulsifier produced by *Alcaligenes* sp. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1358–1365, 2009.

HENAUTH R.; VASCONCELOS, R. S.; SARUBBO, L.A.; SANTOS, V.A. Produção de microbolhas para a flotação por ar induzido. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, 2014**, Florianópolis. Anais. v.1,2014.

JURAN, J.M.; GRYNAR JR, F.M.; BINGHAM JR, R.S. Quality control handbook, 3. Ed. **New York: Macgrall-Hill**, 1951.

LIU, J.; LU, L. J.; HUANG, X. F.; SHANG, J. J.; LI, M. X.; XU, J.C.; DENG, H.P. Relationship between surface physicochemical properties and its demulsifying

Lins, Josiane M. Santana. Otimização do Tratamento de Águas Oleosas com Alto Grau de Emulsificação Utilizando Biossurfactante e FAD.

42

ability of an alkaliphilic strain of *Alcaligenes* sp. S-XJ-1 **Process Biochemistry**, v.46, p.1456-1461, 2010.

LIM, T.E. Quality Improvement Using Experimental Design International. **Journal of quality e reliability management**, v. 7, (1), p. 70-76, 1990.

LOGOTHETIS, N., WYNN, H. P. Quality through design: experimental design, off-line quality control, and Taguchi's contributions. **Oxford [England], Clarendon Press.**, 1989.

LUCAS, J.M. which response surface designs is best. **Technometria**, Alexandria, v.18, (4), p.411-417, 1976.

LUNA, C. L. Avaliação de técnicas de separação fluido-sólido na produção de bioinseticidas a partir de *Bacillus sphaericus* e *Bacillus thuringiensis var. israelensis*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **Tese de Doutorado**, 2004.

MATEUS, N.B.; BARBIN, D.; CANAGIN, A. viabilidade de uso de delineamento composto central. **Acta scientiarum**, Maringá, Paraná, Brasil, v.23, (6), p.1537-1546, 2001.

MATIS, K. A. **Flotation Science and Engineering**. New York: Marcel Dekker, 558 p., 1995.

MENEZES, C.T.B.; LEAL, L.S.; SANTO, E.L.; RUBIO, J.; ROSA, J.J.; GALATTO, S.L.; IZIDORO, G. Tratamento de drenagem ácida de mina: experiência da Carbonífera Metropolitana. In: **XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Florianópolis/SC. Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2004, 599-607p.

MENEZES, C.T.B.; BARROS, E.C.; RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; SARUBBO, L.A. Replacing synthetic with microbial surfactants as collectors in the treatment of aqueous effluent produced by acid mine drainage, using the dissolved air flotation technique. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.163, p.540-546, 2011.

MOHAMMED, A.; FADHIL, A. Raise the strength of cryptosystem using variety effects. **European Scientific Journal**, v. 11, p. 125-135, 2015.

MOTTA, A. R. P. et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas. **Eng Sanit Ambiente**, v. 18, n.1, p. 15-17, 2013.

MONTGOMERY, D.C.; Design and analysis of experiments. 3rd ed. **New York: J. Wiley and Sons**, p. 649, 1991.

MONTE, H. M; ALBUQUERQUE, A. Reutilização de águas residuais. **Instituto de engenharia de Lisboa**, 2010.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química nova**, vol. 25, no. 5, p. 772-775, 2002.

PAINMANAKULA, P.; SASTARAVETA, P.; LERSJINTANAKARNB, S.; KHAODHIARA, S. Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by induced air flotation (IAF) process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 693–702, 2010.

PAULA, L. O. – Tratamento de água residuária da atividade automotiva por organização convencional e catalítica. 2014, 117 p. **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de engenharia civil, universidade federal de Uberlândia, 2014.

PEREIRA, J. A. R. Geração de resíduos industriais e controle ambiental. **Centro tecnológico da Universidade Federal do Pará**. Pará, 2002.

PENG, J. F.; SONG, Y. H.; YUAN, P. et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 633-640, 2009.

ROCHA E SILVA. Estudo experimental da separação gravitacional de emulsões compostas por água do mar, derivados de petróleo e biossurfactantes. Recife, 2013, 105 p. **Dissertação de Mestrado**, UNICAP. Recife, 2013.

ROCHA E SILVA, N.M.P.; RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; SANTOS. V.A.; SARUBBO, L.A. Screening of Pseudomonas species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 3, p. 132-139, 2014.

ROSA, J. J. Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação – processo FF. Rio Grande do Sul, 2002, 145 p. **Tese (Doutorado em Engenharia)**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.

RUBIO, J.; TESSELE, F.; PORCILE, P.A.; MARINKOVIC, E. Flotación como proceso de remoción de contaminantes: Principios básicos, técnicas y aplicaciones. **Minerales**, v. 56, 242, p. 9-18, 2001.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v.15, p.139-155, 2002.

RUBIO, J. Unconventional Flocculation and Flotation. In: **Flotation and Flocculation: From Fundamentals to Applications**. Eds.: RALSTON, J.;

MILLER, J.; RUBIO, J. Proceedings from Strategic Conference and Workshop, Hawaii, pp.17-32, 2003.

RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; MARINHO, P.H.C.; FARIAS, C.B.B.; FERREIRA, S.R.M.; SARUBBO, L.A. Removal of petroleum derivative adsorbed to soil by biosurfactant Rufisan produced by *Candida lipolytica*. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v.109, p.117-122, 2013.

RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; CAMPOS-TAKAKI, G.M.; SARUBBO, L.A. CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF THE BIOSURFACTANT PRODUCED BY CANDIDA LIPOLYTICA UCP 0988. **Electronic Journal of Biotechnology**. v. 17, p. 34-38, 2014.

SANTANDER, M.; RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* . Volume 375, Issues 1–3, 5 February 2011, Pages 237–244. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.027.

SANTOS, K. A. L.; BENACHOUR, M.; SARUBBO, L.A.; SANTOS, V.A. Desenvolvimento de uma coluna de flotação por ar dissolvido com estágios para separação água-óleo. **XX Congresso Brasileiro de engenharia química – COBEQ**, 2014, Florianópolis.

SANTOS, D.K.F.; BRANDÃO, Y.B; RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; SALGUEIRO, A. A.; SANTOS, V.A.; SARUBBO, L.A. Optimization of cultural conditions for biosurfactant production from *Candida lipolytica*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**. v. 3, p. 48–57, 2014.

SILVA, R.C.F.S.; ALMEIDA, D.G.; RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; SANTOS, V.A.; SARUBBO, L.A. Applications of biosurfactants in the petroleum industry and the

Lins, Josiane M. Santana. Otimização do Tratamento de Águas Oleosas com Alto Grau de Emulsificação Utilizando Biossurfactante e FAD.

46

remediation of oil spills. **Intenational Journal of Molecular Sciences**, v. 15, p. 12523-12542, 2014.

SILVA, R. L.; FARIAS, C .B. B.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SARUBBO, L. A. Glycerol as substrate for the production of biosurfactant by *Pseudomonas aeruginosa* UCP0992. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.79, pp.174-183, 2010.

SINGH, A.; HAMNE, J.D.V.; WARD, O.P. Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Applications aspects: a review. **Biotechnonology Advances**, v. 25, p. 99–121, 2007.

STAISS, F.; BOHM, R.; KUPFER, R. Improved demulsifier chemistry: a novel approach in the dehydration of crude oil. **SPE Production Engineering**, v. 6, p. 334–338, 1991.

STEPHENSON, W.K. Alkoxyated vinyl polymer demulsifiers. US patent 4 (968), 449, 1990.

TANSEL, B.; PASCUAL, B. Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: Pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications. **Chemosphere**, v. 85, p. 1182-1186, 2011.

VALENÇA, R. D. Modelagem da transferência de massa na remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna com uso de tensoativos de origem vegetal. **Dissertação (Mestrado em Engenharia)** - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

Lins, Josiane M. Santana. Otimização do Tratamento de Águas Oleosas com Alto Grau de Emulsificação Utilizando Biossurfactante e FAD.

47

VILAR, A. C., Utilização de flotação em coluna para o tratamento de efluente da indústria lactea. Dissertação de mestrado em Desenvolvimento de Processos ambientais Universidade Católica de Pernambuco, 2009.

YANG, L.; NAKHLA, G.; BASSI, A. Electro-kinetic dewatering of oily sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 130–140, 2005.

YUAN, X.Z.; MENG, Y. T.; ZEING.G.M.; FANG, Y.Y.; SHI, J.G. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, p. 256–261, 2008.

XIA, L.; GONG, K.; WANG, S.; LI, J.; YANG, D. Microwave-assisted chemical demulsification of water-in-crude-oil emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 31, p. 1574–1578, 2010.

CAPÍTULO II

MANUSCRITO

Reuso industrial da água da lavagem química do óleo de fritura residual

Manuscrito aceito para publicação na Revista *Chemical Engineering Transactions*.

Reuso industrial da água da lavagem química do óleo de fritura residual

Josiane M. Lins^{a,b}, Leonardo B. dos Santos^{a,b}, Valdemir A. dos Santos^{a,b}, Leonie A. Sarubbo^{a,b*}

^a *Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Católica de Pernambuco, Rua do Príncipe, n. 526, Boa Vista, Cep: 50050900, Recife, Pernambuco, Brasil*

^b *Advanced Instituto de Tecnologia e Inovação - IATI, Rua Carlos Porto Carreiro, n. 70, Boa Vista, CEP: 50070-090, Recife, Pernambuco, Brasil*

O Óleo de Fritura Residual (OFR) é parte de um dos resíduos gerados diariamente em casas, indústrias e escritórios públicos. A eliminação descontrolada de resíduos de óleos de fritura, em sumidouros ou jogados diretamente na água, acarreta uma série de danos ambientais, tais como a obstrução de tubos em sistemas de esgotos e aumenta os custos dos processos de tratamento, além do aumento da poluição. O recolhimento e a reutilização destes óleos usados impede a sua eliminação inadequada e traz benefícios para o ambiente. A percentagem de recuperação de óleo residual proveniente de alimentos fritos depende, em grande parte, das operações de lavagem. Estas operações são também responsáveis pela separação efetiva das fases orgânica e aquosa de resíduos emulsionados, de modo que têm o menor teor de óleo, enquanto que o óleo pode ser ainda utilizado para a produção de sabões e detergentes. Neste trabalho, foram melhoradas as condições operacionais para aprimorar o processo de lavagem química do OFR pelas indústrias, a fim de gerar um efluente adequado para posterior tratamento físico-químico por Flotação de Ar dissolvido (FAD). Depois de acondicionado em tambores, o OFR foi lavado pela adição de reagentes químicos (HClO_3 , NaOH e NaCl). O material foi então tratado através de FAD, com um biossurfactante atuando como um colector biodegradável num protótipo de escala laboratorial operando em modo contínuo. Os experimentos foram realizados de acordo com um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2 . Os fatores foram a razão entre o fluxo do efluente a ser tratado e o fluxo de biossurfactante e a razão entre o fluxo de ar e o efluente recirculado para produzir as microbolhas. Como resultado, recuperou-se a fase

aquosa com eficiência de 95,5%, proporcionando um modelo estatístico de predição para a condição ótima de 98,0% no processo de recuperação de água que possa ser reutilizado no processo industrial real.

1. Introdução

O Brasil recicla cerca de 98% das latas de alumínio, enquanto apenas 2% do Óleo de Fritura Residual (OFR) é reutilizado. Sabe-se que a eliminação incorreta deste lixo degrada o ambiente e gera impactos negativos sobre a economia, embora pesquisas mostrem que um litro de óleo de cozinha infecta cerca de um milhão de litros de água, o que equivale ao consumo de uma pessoa durante 14 anos (ABRASI, 2013).

O OFR é um material heterogêneo contendo, além de óleo, gordura hidrogenada, pão ralado e água, entre outros constituintes (JUAREZ et al., 2011). Estima-se que 25% do óleo coletado é formado por água com impurezas. A percentagem de recuperação de óleo residual proveniente de alimentos fritos depende em grande parte das operações de lavagem. Estas operações são também responsáveis pela separação eficaz das fases orgânica e aquosa de resíduos emulsionados, de modo que têm o menor teor de óleo, enquanto que o óleo pode ser ainda utilizado para a produção de sabões e detergentes (Jamaly et al., 2015).

Uma prática comum adotada por várias empresas que recolhem o óleo residual é a utilização de detergente ou sabão em pó para a lavagem dos recipientes e subsequente adição do efluente resultante desta lavagem ao efluente geral, dificultando uma recuperação subsequente da fase aquosa devido a formação de emulsões muito estáveis (Matos et al., 2016).

Técnicas como decantação, centrifugação, ultrafiltração e flotação são exemplos de processos físico-químicos efetivamente utilizados para a separação de misturas óleo-água em indústrias (Younker ; Walsh, 2014).

A adição de coagulantes como coadjuvantes favorece o uso de Flotação de Ar Dissolvido (FAD) na remoção de óleo de águas residuais (Rubio et al., 2002), mostrando bons resultados. Os coagulantes são usados para melhorar a eficiência de separação e flotação das gotículas de óleo. Estes podem ser de origem química, geralmente derivados de petróleo, ou de origem microbiana, chamados de biossurfactantes, coagulantes promissores (Silva et al., 2015). Estas moléculas tensoativas de origem biológica também têm várias vantagens sobre os tensoativos sintéticos, tais como biodegradabilidade, maior capacidade espumante, menor toxicidade, melhor compatibilidade ambiental, maior tolerância a variações de pH, sal e variações de temperatura e maior seletividade para metais e compostos orgânicos e podem ser sintetizados a partir de matérias-primas renováveis (Sarubbo et al., 2015, Santos et al., 2016). Recentemente, novas biomoléculas tensoativas com propriedades atrativas isoladas de espécies de *Candida* foram aplicadas com sucesso em processos de flotação. Estes compostos têm uma natureza aniônica e são capazes de reduzir a tensão superficial da água de 70 a 28 mN/m, com uma concentração crítica de micela de 300 mg/L, o que se compara favoravelmente com outros agentes tensoativos conhecidos (Albuquerque et al., 2012, Silva et al., 2015).

Assim, neste trabalho, definiram-se condições operacionais para melhorar o processo de lavagem química da OFR, obtendo-se um efluente adequado para tratamento físico-químico subsequente por Flotação por Ar Dissolvido (FAD) com adição de biossurfactante, para que a fase aquosa possa ser reutilizada no próprio processo industrial.

2. Material e Métodos

2.1 Recolhimento do Óleo Fritura Residual (OFR)

O Óleo de Fritura Residual (OFR) foi coletado em estabelecimentos que geram óleos diretamente como bares, restaurantes e cantinas, ou indiretamente, como pontos de entrega voluntários (empresas públicas e de economia mista).

Depois de ser embalado em recipientes tampados, o OFR foi transportado para o laboratório onde os coletores foram lavados e o efluente gerado foi armazenado para o tratamento físico-químico adicional. A remoção do óleo dos coletores foi realizada mecanicamente por derramamento do seu conteúdo em um tanque. Subsequentemente, o óleo residual remanescente no recipiente foi recuperado com a ajuda de um jato de água de vapor no interior do coletor posicionado com a abertura para baixo. Este efluente foi então passado através de um circuito de abertura de 0,015 m para remoção de sólidos e partículas em suspensão. Para a recuperação completa do óleo na forma de incrustações na tampa dos coletores, foi aplicado um jato de vapor de água com pressão absoluta maior que 5,0 kPa, substituindo a lavagem com sabão ou detergente que favoreceria a estabilização de emulsões água-óleo.

2.2 Lavagem do Efluente Químico

O óleo residual recolhido (efluente bruto) foi descarregado e colocado num tanque de purificação. Hipoclorito de Sódio (HClO_3), Cloreto de Sódio (NaCl) e Hidróxido de Sódio (NaOH) foram adicionados ao tanque de tratamento em proporções predeterminadas sob aquecimento e agitação constante (Hosny et al., 2016). A soda ajustou o pH do meio, enquanto o hipoclorito e o NaCl precipitaram o ferro (clarificação) e desestabilizaram a emulsão água-óleo, respectivamente. Após o tratamento químico, deixou-se a mistura em repouso durante cerca de 48 horas. Após este período, o material foi separado em três partes: uma composta pelo óleo lavado, que foi enviado para um tanque de clarificação; uma segunda parte constituída por água e óleo emulsionado (efluente aquoso), e uma terceira parte constituída por água e óleo livre. O efluente aquoso foi então tratado via FAD, com um biossurfactante atuando como um coletor num protótipo de escala laboratorial operando em modo contínuo.

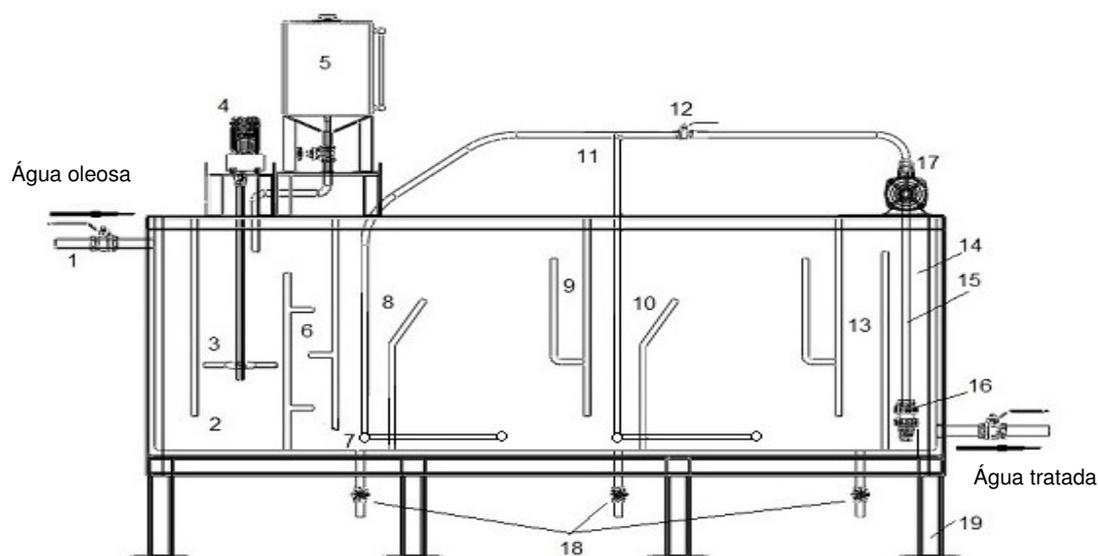
2.3 Sistema de Flotação de Ar Dissolvido em Escala Piloto

O efluente aquoso foi tratado num sistema piloto FAD, tal como descrito por Silva et al. (2015) e Henauth et al. (2016). O sistema FAD foi construído em acrílico transparente para permitir a visualização da maior parte dos fenômenos dinâmicos de fluidos. A estrutura metálica de suporte do sistema FAD foi feita de aço carbono [perfil] "L" de 1 polegada, intercalado com algumas barras planas de 1 polegada de largura e 4 mm de espessura. O sistema foi operado à temperatura ambiente (28 °C) e sob pressão. A configuração do FAD pode ser vista na Figura 1. Na entrada do sistema de escala piloto existem dois tanques recebendo águas residuais a serem tratadas. A primeira câmara, equipada com três agitadores tipo hélice, homogeniza a adição de biossurfactante e separa o óleo livre de água por sedimentação gravitacional. A segunda câmara é equipada com placas misturadoras estáticas para melhorar o efeito da homogeneização do biossurfactante. As duas câmaras FAD dispostas em série, após antecâmaras, processam o efluente, que entra em contato com um fluxo de microbolhas em cada câmara. Em ambas as câmaras as gotículas de óleo formam a emulsão com a água entrando em contato com as microbolhas de ar, produzindo partículas dispersas com uma densidade média inferior à água, que são flotadas. Uma vez que estas câmaras funcionam completamente cheias, uma camada do material flotado é recolhida com a ajuda de um deflector, produzindo dois fluxos, um da espuma oleosa acima e o outro da água tratada abaixo. A espuma oleosa é recolhida. O fluxo de água tratada é dirigido para uma câmara de coletor final. Nesta última câmara duas bombas distribuem a água tratada. Parte da água é utilizada na produção de microbolhas, enquanto a outra parte é descartada. Juntamente com a água tratada, uma quantidade adequada de ar atmosférico é admitida na linha de sucção da bomba para a produção de microbolhas. De forma semelhante a um tanque de saturação de um processo convencional de FAD, a água tratada e o ar sofrem agitação, pressurização e atrito, este último perto das paredes da bomba e tubos, originando as microbolhas.

Fluxos de microbolhas são injetados na base de cada câmara FAD. Este tipo de mecanismo de produção de microbolhas reduz o número de componentes em comparação com o processo convencional FAD, que utiliza um compressor para a produção de ar comprimido e um tanque para saturação da água tratada. Nas extensões iniciais dos dois tubos de injeção das microbolhas no FAD, foi instalada uma válvula de porta para controlar a pressão e os fluxos requeridos para obter as microbolhas.

A instrumentação para medida dos parâmetros operacionais do sistema de FAD em escala piloto e constituída por quatro medidores de fluxo do tipo rotâmetro e um do tipo manômetro de Bourdon. Um rotâmetro foi instalado na bomba de sucção das microbolhas, medindo o fluxo da água tratada. Este rotâmetro foi colocado no topo da seção vertical da linha de sucção da bomba para permitir medições do fluxo da água sem interferência da quantidade de ar admitida nesta secção. Um segundo rotâmetro mede o fluxo de água de alimentação do protótipo FAD. Um terceiro medidor de fluxo, mede o fluxo de ar admitido no sistema para a produção de microbolhas. O medidor de pressão tipo Bourdon foi instalado na linha de descarga da bomba de microbolhas para fornecer informações sobre a pressão de sistema.

Figura 1: Esquema do sistema FAD de escala piloto que mostra redistribuição de difusores de microbolhas.



1 – Entrada; 2 – Entrada da câmara de mistura; 3 – Agitador; 4 – Motor do agitador; 5 – Tanque para Biossurfactante; 6 – Misturador estático; 7 – Difusor de microbolhas; 8 – Câmara de flotação; 9 – Coletor de espuma oleosa; 10 – Câmara de flotação; 11 – Tubos distribuidores de microbolhas; 12 – Válvula controladora de vazão; 13 – Parede separadora da câmara de água tratada; 14 – Câmara de água tratada; 15 – Tubo de sucção; 16 – Válvula de retenção; 17 – Bomba para produção de microbolhas; 18 – Válvulas de drenagem (descarga de fundo); 19 – Estrutura metálica.

2.4 Produção do Biossurfactante

A produção de biossurfactante foi conduzida como descrito por Rufino et al. (2014). A levedura *Candida lipolytica* UCP 0988 foi obtida do Banco de culturas da Universidade Católica de Pernambuco, Brasil. O micro-organismo foi mantido a 5 °C em placas de Petri contendo o meio Meio de Fermentação Ágar (YMA) composto por (p/v): extrato de levedura (0,3%), extrato de malte (0,3%), triptona (0,5%), d-glicose (1,0%) e ágar 5,0%). As transferências foram feitas mensalmente para manter a viabilidade celular. O inóculo de *C. lipolytica* foi preparado por transferência de células cultivadas para 50 mL de meio líquido Caldo do Meio de Fermentação (YMB). A cultura foi incubada a 28°C e 150 rpm durante 24 h. A levedura foi cultivada em cultura submersa em mesa agitadora orbital (Tecnal Ltda., Brasil). O meio de produção foi composto por 0,1% de

NH_4NO_3 , 0,02% de KH_2PO_4 e 0,02% de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. O meio foi suplementado com 6% de resíduo de refinaria de óleo de soja e 1% de ácido glutâmico. O resíduo da refinaria foi obtido da ASA Indústria e Comércio LTDA (Recife-PE, Brasil). O meio foi esterilizado por autoclavagem a 121 °C durante 20 min. O pH final do meio foi de 5,3 e a tensão superficial antes da inoculação foi de 55 mN/m. O inóculo (1%, v/v) foi adicionado ao meio na proporção de 10^4 células/mL. A fermentação foi realizada em frascos de Erlenmeyer a 28 °C e 150 rpm durante 72 h. Os estudos de separação no flotor foram realizados utilizando o líquido metabólico livre de células (biossurfactante bruto) obtido por centrifugação a 5000 g durante 20 min.

2.5 Planejamento Fatorial e Metodologia de Superfície de Resposta

A eficiência da separação de água oleosa obtida após o tratamento da lavagem química do óleo de fritura residual foi avaliada pela aplicação de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (Montgomery, 2005). A Tabela 1 apresenta os fatores utilizados pelo DCCR com a adição de biossurfactante como auxiliar da flotação. Foram testados os índices entre as taxas de fluxo de ar e água para a produção de microbolhas (X1) e entre o biossurfactante e as taxas de fluxo de água oleosa de alimentação (X2). As variáveis independentes foram codificadas em dois níveis (-1,41, -1, 0, +1, +1,41) e o planejamento completo consistiu de 12 pontos experimentais incluindo 4 repetições nos pontos centrais. Os níveis codificados das variáveis independentes utilizadas na concepção do Planejamento de Superfície de Resposta estão listados na Tabela 1.

A variável de resposta foi a eficiência de separação do protótipo piloto calculado de acordo com a Eq. (1):

$$\eta = 1 - \frac{C_{in}}{C_{out}} \quad (1)$$

Onde η é a eficiência percentual de separação, enquanto C_{in} e C_{out} são as concentrações de óleo no fluxo de entrada e saída em mgL^{-1} , respectivamente.

Tabela 1: Intervalo experimental e níveis de variáveis independentes para a eficiência de separação no sistema FAD da escala piloto com o uso do biossurfactante

Variáveis	Níveis codificados da variável				
	-1.41	-1.00	0.00	+1.00	+1.41
X_1 – Relação entre as taxas de fluxo de ar e água $\cdot 10^3$, (X_1)	0.30	0.50	1.00	1.5	1.71
X_2 – Relação entre o biossurfactante e as taxas de fluxo de alimentação de água oleosa $\cdot 10^4$, (X_2)	1.71	1.00	1.50	2.00	2.21

2.6 Experimentos de Flotação

Cada conjunto de experimentos do protótipo foi iniciado após o nível da água dentro da descarga da câmara de água tratada permitiu a bomba dar início à produção de microbolhas. O segundo passo foi alimentar a unidade e ajustar as condições necessárias à produção do efluente. Após cerca de 2 médias do tempo decorrido desde o início da operação do protótipo, foram recolhidas quatro amostras na câmara de água tratada. Finalmente, foi atingido um fluxo de ar na entrada das microbolhas da bomba. Após o estabelecimento de cada nova condição experimental apresentada na Tabela 1, novas amostras de águas residuais ou água tratada foram recolhidas novamente na câmara protótipo de saída para calcular a eficiência de separação de acordo com a Eq. (1).

O óleo foi extraído das amostras de efluente sintético com um volume igual de hexano (1: 1, v/v). Agitou-se vigorosamente a mistura durante 15 min e deixou-se em repouso até à separação de fases. A fase orgânica foi removida e a operação foi repetida duas vezes. Concentrou-se o produto a partir das fases

orgânicas reunidas utilizando um evaporador rotativo. A quantidade de óleo foi determinada gravimetricamente.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os resultados das execuções realizadas para analisar as influências dos fatores que compuseram o planejamento experimental na eficiência de separação da mistura água-óleo. Na tabela mencionada, observa-se que os valores máximos de eficiência de separação estão localizados na região central, isto é, para valores médios de ambas as variáveis independentes.

Na Tabela 2 da ANOVA, a determinação dos coeficientes de regressão e a construção dos gráficos foram realizadas utilizando o programa Statistica, versão 12.0 (Statsoft Inc, EUA).

Tabela 2: Matriz da superfície de resposta e valores experimentais dos fatores observados na eficiência de separação (Y) no protótipo FAD em escala piloto.

Experimentos	$(X_1) \cdot 10^3$	$(X_2) \cdot 10^4$	Y(%)
1	0,50(-1)	0,7(-1)	44,00
2	0,50(-1)	1,4(+1)	88,00
3	1,50(+1)	0,7(-1)	45,00
4	1,50(+1)	1,4(+1)	65,00
5	0,30(-1,41)	1,05(0,0)	30,00
6	1,71(+1,41)	1,05(0,0)	62,00
7	1,00(0,0)	0,56(-1,41)	33,00
8	1,00(0,0)	1,54(+1,41)	60,00
9	1,00(0,0)	1,05(0,0)	96,00
10	1,00(0,0)	1,05(0,0)	94,00
11	1,00(0,0)	1,05(0,0)	98,00
12	1,00(0,0)	1,05(0,0)	97,00

Com base nesses resultados, obteve-se a Análise de Variância (ANOVA), conforme demonstrado na Tabela 3. A ANOVA permitiu as seguintes observações sobre a fragilidade do modelo de previsão estatística para condições operacionais adequadas do protótipo FAD: (a) a variância explicada do modelo foi de R² igual a 84% e (b) o modelo não apresentou ajuste. Por outro lado, outros itens analisados apresentaram vantagens, uma vez que todos os fatores podem ser considerados estatisticamente significativos, ou seja, os valores de p são inferiores a 0,05 e o erro experimental inferior a 1,0%.

Tabela 3: Análise de variância (ANOVA) para a eficiência de separação óleo-água na protótipo de FAD em escala piloto

Fator	Soma quadrática (Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
X₁ (L)	117,030	1	117,030	73,913	0,003308
X₁ (Q)	2673,225	1	2673,225	1688,353	0,000032
X₂ (L)	1166,396	1	1166,396	736,671	0,000110
X₂ (Q)	2295,225	1	2295,225	1449,616	0,000040
X₁ x X₂	42,250	1	42,250	26,684	0,014073
Falte de ajuste	894,199	3	298,066	188,252	0,000651
Erro puro	4,750	3	1,583	-	-
Total	6368,000	11	-	-	-

Como forma de ilustrar as contribuições dos fatores para o modelo quadrático obtido, foi desenvolvido um diagrama de Pareto, conforme mostrado na Figura 2.

De acordo com o Diagrama de Pareto, para o modelo quadrático testado, todos os efeitos são estatisticamente significativos e estão próximos de 95% do nível de confiança, confirmando as informações fornecidas pela ANOVA. Neste caso, a remoção de qualquer parâmetro não melhorará a qualidade do ajuste.

O modelo de predição quadrática para a eficiência de separação água-óleo é mostrado pela Eq. (2):

$$Y = -247,258 + 203,064 \cdot X_1 - 85,000 \cdot X_1^2 + 295,296 \cdot X_2 - 84,000 \cdot X_2^2 - 19,000 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (2)$$

Este modelo representa a eficiência percentual de separação água-óleo, envolvendo dois efeitos lineares, dois efeitos quadráticos e uma interação entre os fatores adotados. Um gráfico desses efeitos sobre a eficiência de separação, construído com a Eq. 2, é mostrado na Figura 3. Nessa figura, observa-se um pico de eficiência de 95,5% para os valores médios dos fatores adotados. Essas condições de operação favoráveis à indicação de Condições ótimas confirmam os efeitos esperados por Silva et al. (2015), uma vez que foi utilizado um biossurfactante e o mesmo protótipo FAD, com pequenos ajustes na estrutura física do arranjo experimental.

Figura 2: Gráfico de Pareto mostrando os efeitos dos fatores observados e seu impacto combinado na eficiência de separação no protótipo FAD em escala piloto

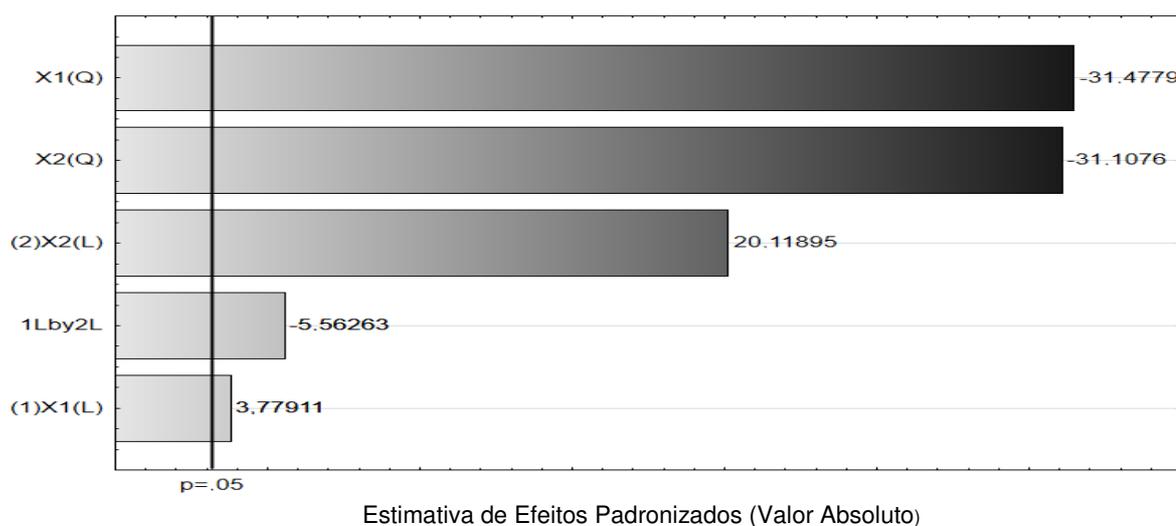
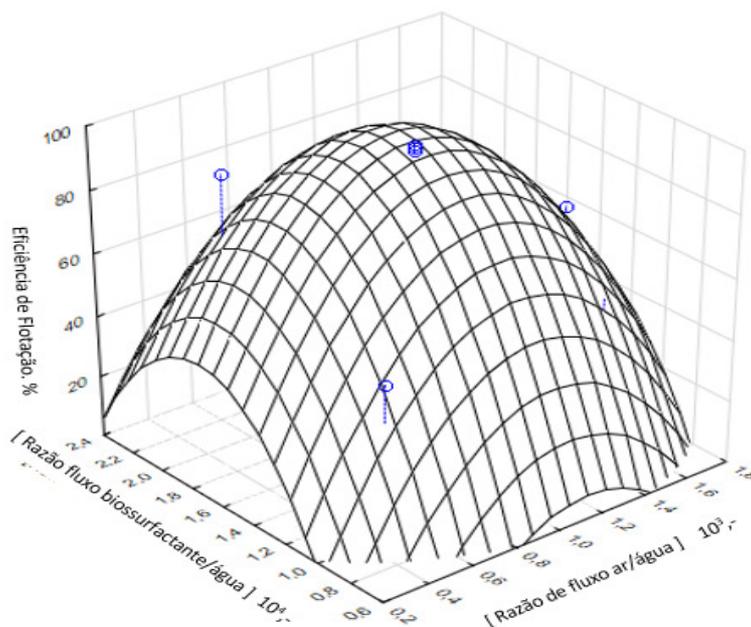


Figura 3: Gráfico tridimensional da superfície do efeito combinado dos fatores observados sobre a eficiência de separação no protótipo FAD em escala piloto



4. Conclusões

A separação água-óleo por meio da flotação de ar dissolvido empregando um coletor biodegradável, aplicada com auxílio de um DCCR, foi uma excelente metodologia para a recuperação de águas oleosas geradas a partir de lavagens químicas de óleos de fritura residuais. As quantidades de óleo e graxa bem abaixo dos padrões recomendados pelas agências de inspeção ambiental permitem o retorno da água recuperada às fontes de água ao redor da indústria ou mesmo ao processo de produção que deu origem a esse tipo de efluente.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Fundação para o Apoio à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pelo Programa de Pesquisa e Desenvolvimento da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) e pela Termoelétrica Candeias Energia (Grupo Global), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores agradecem aos laboratórios do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Católica de Pernambuco.

Referências

ABRASI (Brazilian Association of Food, Hospitality and Tourism). São Paulo city data. Available at < www.visitesaopaulo.com/dados-da-cidade.asp> Accessed in April 2013. (in Portuguese).

Albuquerque, C.A., Luna- Finkler, L.C., Rufino, R.D., Luna, J.M., Menezes, C.T.B., Sarubbo, L.A., 2012, Evolution of biosurfactant for removal metal ions from aqueous effluent using flotation techniques, *I.RE.CH.E*, 4, 156–161.

Henauth, R.C.S., Vasconcelos, R.S., Moura, A.E., Sarubbo, L.A., Santos, V.A., 2016, Microbubbles generation with aid of a centrifugal pump, *Chem. Eng. Technol.* 1-9.

Hosny, R., Fathy, M., Ramzi, M., Abdel Moghny, Th., Desouky, S.E.M., Shama, S.A., 2016, Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. *Egyptian J. Petroleum*, 25, 391-396.

Jamaly, S., Shadi, A.C., Hasan, W., 2015, Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. *J. Environ. Sci.* 37, 15-30.

Juarez, M.D., Osawa, C.C., Acunã, M.E., Samman, N., Gonçalves, L.A.G., 2011, Degradation in soybean oily sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods. *Food Control*, 22, 1920-1927.

Matos, M., Garcia, Carlos F., Suarez, Miguel A., Pazos, C., Benito, J.M., 2016, Treatment of oil in water emulsions by a destabilization ultrafiltration hybrid process: Statistical analysis of operating parameters p. 295-302.

Montgomery, D.C., 2005, Design and analysis of experiments. 6th edition. John Wiley & Sons, Inc., 656 p.

Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., 2002, Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Miner. Eng. 15, 139–155.

Rufino, R.D., Luna, J.M., Campos-Takaki, G.M., Sarubbo, L.A., 2014, Characterization and properties of the biosurfactant produced by *Candida lipolytica* UCP 0988. Electronic J. Biotechnol. 17, 34–38.

Sarubbo, L. A., Luna, J. M., Rufino, R. D., 2015, Application of a Biosurfactant Produced in Low-cost Substrates in the Removal of Hydrophobic Contaminants, Chem. Eng. Transactions, 43, 295-300.

Santos, D.K.F., Rufino, R.D., Luna, J.M., Santos, V.A., Sarubbo, L.A., 2016, Biosurfactants: multifunctional biomolecules of the 21st century. Int. J. Mol. Sci.17, 401.

Silva, F.C.P.R.E, Silva, N.M.P.R., Moura, A.E., Almeida, R.G., Luna, J.M., Rufino, R.D., Santos, V.A., Sarubbo, L.A., 2015, Effect of biosurfactant addition in a pilot scale dissolved air flotation system. Sep. Sci. Technol.50, 618-625.

Yunker, J.M., Walsh, M.E., 2014, Bench-scale investigation of an integrated adsorption–coagulation–dissolved air flotation process for produced water treatment. J. Environ. Chem. Eng. 2, 692-697.

CAPÍTULO III

CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

- As condições de tratamento de amostras de óleos residuais de fritura na indústrias de reaproveitamento dessa matéria-prima não seguem metodologias fundamentadas e padronizadas.

- A aplicação de metodologias de tratamentos deve observar as características específicas das amostras de águas residuárias, condição necessária para a geração de um efluente passível de tratamentos posteriores.

- O processo de FAD com adição de um biossurfactante como coletor biodegradável apresenta-se como uma metodologia de tratamento físico-químico eficiente, econômica e ambientalmente favorável.

- Além da vantagem de aumentar a eficiência de separação do FAD, a utilização de um biossurfactante como coletor possibilita a ampliação de práticas sustentáveis.

- A operação de um protótipo em escala piloto viabiliza a análise de importantes características de um processo industrial.

- O uso de ferramentas estatísticas é uma estratégia que permite a obtenção de condições operacionais adequadas, de forma rápida e satisfatória.

- A aplicação de metodologias adequadas permite o reaproveitamento de resíduos oleosos de forma mais econômica para as indústrias que se beneficiam de seu uso.

- Como sugestão para o presente trabalho, fica a execução da presente pesquisa em escala piloto, de forma a se obter correlação de *scale-up* e posterior definição das condições industriais.

ANEXOS



VOL. 57, 2017

Editors in Chief: Sauro Pierucci, Jiří Jaromír Klemesš

Copyright © 2017, AIDIC Servizi S.r.l.

ISBN 978-88-95608-48-8; ISSN 2283-9216



Industrial Reuse of Water from Chemical Washing of Residual Frying Oil

Josiane M. Lins^{a,b}, Leonardo B. dos Santos^{a,b}, Valdemir A. dos Santos^{a,b}, Leonie A. Sarubbo^{a,b*}

^aCentre of Science and Technology, Catholic University of Pernambuco, Rua do Príncipe, n. 526, Boa Vista, Cep: 50050900, Recife, Pernambuco, Brazil

^bAdvanced Institute of Technology and Innovation – IATI, Rua Carlos Porto Carreiro, n. 70, Boa Vista, CEP: 50070-090, Recife, Pernambuco, Brazil
leonie@unicap.br

The residual frying oil (RFO) is part of one of the residues generated daily in homes, industries and public offices. Uncontrolled disposal of waste frying oils, in sinks or thrown directly into the water, entails a series of environmental damages, such as clogging of pipes in sewage systems and increases the costs of treatment processes, in addition to pollution. The collection and reuse of these waste oils prevents their improper disposal and brings benefits to the environment. The percent recovery of residual oil from fried food depends largely on the washing operations. These operations are also responsible for the effective separation of the organic and aqueous emulsified waste phases, so that they have the lowest oil content, while the oil can be further used for the production of soaps and detergents. In this work, operating conditions to improve the chemical wash process of the RFO by industries were improved to generate a suitable effluent to subsequent physicochemical treatment by Dissolved Air Flotation (DAF). After packaged in capped collectors, the RFO was washed by the addition of chemical reagents (HClO₃, NaOH and NaCl). The material was then treated via DAF, with a biosurfactant acting as a biodegradable collector in a laboratory scale prototype operating in a continuous modus. The experiments were carried out according to a Central Composite Rotational Design (CCRD) in the form of 2². The factors were the ratio of the flow of the effluent to be treated and the flow of biosurfactant and the ratio between the flow of air and the effluent recirculated for producing microbubbles. As a result, it was recovered the aqueous phase with aid of flotation efficiency of 95.5 %, giving a statistical model prediction for the optimum condition of a recovery process of water that can be reused in the actual industrial process.

1. Introduction

Brazil recycles about 98% of aluminum cans, while only 2% of residual frying oil (RFO) is reused. It is known that the incorrect disposal of this waste degrades the environment and generate negative impacts on the economy, although research shows that a liter of cooking oil infects about one million liters of water, which is equivalent to the consumption of a person during 14 years (ABRASI, 2013).

The RFO is a heterogeneous material containing, besides oil, hydrogenated fat, breadcrumbs and water, among other constituents (Juarez et al., 2011). It is estimated that 25% of the collected oil is formed by water with impurities. The percent recovery of residual oil from fried food depends largely on the washing operations. These operations are also responsible for the effective separation of the organic and aqueous emulsified waste phases, so that they have the lowest oil content, while the oil can be further used for the production of soaps and detergents (Jamaly et al., 2015).

A common practice adopted by several companies that collect residual oil is the use of detergent or soap powder for the washing of the containers and subsequent addition of the effluent resulting from this washing to the general effluent, hindering a subsequent recovery of the aqueous phase due to the formation of very stable emulsions (Matos et al., 2011).

Decantation, centrifugation, ultrafiltration, and flotation are examples of physical/chemical processes effectively used for the separation of oil-water mixtures in industries (Younker and Walsh, 2014). The addition of coagulants has favored the use of dissolved air flotation (DAF) in the removal of oil from wastewater (Rubio et al., 2002), showing good results. Coagulants are used to improve the efficiency of separation and flotation of the oil droplets. They can be of chemical origin generally derived from petroleum, or of microbial origin, in which case the biosurfactants are promising coagulants and/or dispersants (Silva et al., 2015). These surface-active molecules of biological origin also have several advantages over synthetic surfactants such as higher biodegradability, higher foaming, less toxicity, better environmental compatibility, more tolerant to pH, salt, and temperature variation, and higher selectivity for metals and organic compounds and can be synthesized from renewable feedstocks (Sarubbo et al., 2015; Santos et al., 2016). Recently, novel surface-active biomolecules with attractive properties have been isolated from *Candida* species. These compounds have an anionic nature and are capable of reducing the surface tension of water from 70 to 28 mN/m, with a critical micelle concentration of 300 mg/L, which compares favorably with other known surface-active agents (Albuquerque et al., 2012; Silva et al., 2015).

Thus, in this work, we defined operating conditions to improve the chemical wash process of the RFO, obtaining a suitable effluent to subsequent physicochemical treatment by Dissolved Air Flotation (DAF), so that the aqueous phase can be reused in the industrial process itself.

2. Material and Methods

2.1 Collection of Residua Frying Oil (RFO)

The residual frying oil was collected in establishments that generate oil directly as bars, restaurants and canteens, or indirectly, as voluntary delivery points (public and mixed-economy companies). After being packed in capped containers, the RFO was transported to the laboratory where the collectors were washed and the generated effluent was stored for further physico-chemical treatment. The removal of the oil from the collectors was carried out mechanically by pouring its contents into a tank. Subsequently, the residual oil remaining in the vessel was recovered with the aid of a jet of vapor water inside the manifold positioned with the opening down. This entire effluent was then passed through a 0.015 m aperture loop for removal of particulate solids. For the complete recovery of the oil in the form of fouling in the lid of the collectors, a jet of water vapor with absolute pressure higher than 5.0 kPa was applied, replacing washing with soap or detergent that would favor the stabilization of water-oil emulsions.

2.2 Chemical Effluent Washing

The collected residual oil (raw effluent) was discharged and placed in a purification tank. HClO₃, NaCl and NaOH were added to the treatment tank in predetermined proportions under heating and constant stirring (Hosny et al., 2016). Soda adjusted the pH of the medium, while hypochlorite and NaCl precipitated the iron (clarification) and destabilized the water-oil emulsion, respectively. After the chemical treatment, the mixture

was allowed to stand for about 48 hours. After this period, the material turned separated into three parts, one part consisting by the washed oil, that was sent to a clarification tank; a second part consisting of water and emulsified oil (aqueous effluent), and a third part consisting of water and free oil. The aqueous effluent was then treated via DAF, with a biosurfactant acting as a collector in a laboratory scale prototype operating in a continuous modus.

2.3 Pilot Scale Dissolved Air Flotation System

The aqueous effluente was treated in a DAF pilot system, as described by Silva et al. (2015) and Henauth et al. (2017). The pilot scale DAF system was constructed in clear and transparent acrylic to allow visualization of most of the fluid dynamic phenomena. The supporting metallic structure of the DAF system was made of angles "L" carbon steel 1 inch, interspersed with some flat bars 1 inch wide and 4 mm thick. The system was operated at ambient temperature (28°C) and pressure. The DAF set up can be seen in Figure 1. At the entrance of the pilot scale system there are two tanks receiving synthetic wastewater to be treated. The first chamber, fitted with three propeller type agitators, homogenizes the addition of biosurfactant and separates the oil free of water by gravitational sedimentation. The second chamber is equipped with static mixers plates to improve the effect of homogenization of biosurfactant. The two DAF chambers arranged in series, after antechambers, process the affluent, which comes into contact with a microbubbles flow in each chamber. In both chambers the oil droplets form the emulsion with the water coming into contact with air microbubbles, yielding dispersed particles with lower average density than water, that are floated. Since these chambers operate completely filled, a layer of the floated material is collected with the aid of a baffle, yielding two flows, one of the oily foam above and the other of the treated water below. The oily foam is collected. The flow of treated water is directed to a final collector chamber. In this last chamber two pumps distribute the treated water. Part of the water is used in the production of microbubbles while the other part is discarded. Together with the treated water a suitable amount of atmospheric air is admitted to the pump suction line for the microbubbles production. Similarly to a saturation tank of a DAF conventional process, the treated water and the air suffer agitation, pressurization, and friction, this last near the walls of the pump and pipes, originating the microbubbles.

Microbubbles clouds chapped flows are injected into the base of each DAF chamber. This type of microbubbles production mechanism reduces the number of components compared to the conventional DAF process, which uses a compressor for compressed air producing and a tank for saturation of the treated water. In the early extensions of the two injection pipes of the microbubbles to the DAF chambers, a gate valve was installed to control the pressure and the flow rates required to obtain the microbubbles.

The measure instrumentation of the operating parameters for the pilot scale DAF system comprised four flow meters rotameter type and a Bourdon manometer type. A rotameter is installed in suction pump microbubbles measuring the flow rate of the treated water. This rotameter is placed on the top of the vertical section of the suction line of the pump to allow measurements of water flow rate without interference from the amount of air admitted in this section. A second rotameter measures the feed water flow rate of the DAF prototype. A third flow meter measures the flow rate of air admitted to the system for the production of microbubbles. The Bourdon type pressure gauge was installed in the discharge line from the microbubbles pump to give information about the work pressure.

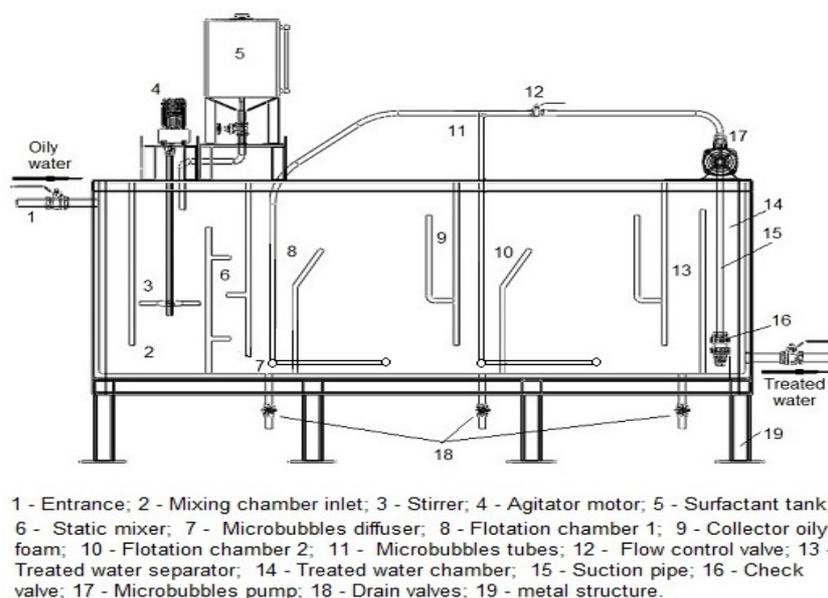


Figure 1: Scheme of pilot scale DAF system showing redistribution of microbubbles diffusers.

2.4 Production of the Biosurfactant

Biosurfactant production was conducted as described by Rufino et al. (2014). *Candida lipolytica* UCP 0988 was obtained from the culture collection of the Catholic University of Pernambuco, Brazil. The microorganism was maintained at 5°C on yeast mould agar slants containing (w/v) yeast extract (0.3 %), malt extract (0.3 %), tryptone (0.5 %), d-glucose (1.0 %), and agar (5.0 %). Transfers were made to fresh agar slants each month to maintain viability. The *C. lipolytica* inoculum was prepared by transferring cells grown on a slant to 50 ml of yeast mold broth. The seed culture was incubated at 28 °C and 150 rpm for 24 h. The yeast was cultivated in a submerged culture in a Tecnal Ltda. (Brazil) shaker. The basal medium was composed of 0.1 % NH₄NO₃, 0.02 % KH₂PO₄ and 0.02 % MgSO₄ × 7H₂O. The medium was supplemented with 6 % soybean oil refinery residue and 1 % glutamic acid. The refinery residue was obtained from ASA Indústria e Comércio LTDA (Recife-PE, Brazil). The medium was sterilized by autoclaving at 121°C for 20 min. The final pH of the medium was 5.3 and the surface tension prior to inoculation was 55 mN/m. The inoculum (1%, v/v) was added to the cooled medium at the amount of 10⁴ cells/ml. Fermentation was carried out in Erlenmeyer flasks at 28°C and 150 rpm for 72 h. Separation studies were performed using the cell-free broth (crude biosurfactant) obtained by centrifuging the cultures at 5000×g for 20 min.

2.5 Experimental Factorial Design and Response Surface Methodology

The efficiency of the oily water separation obtained after the treatment from the chemical washing of the residual frying oil was evaluated by the application of a Central Composite Rotating Design (CCRD) (Montgomery, 2005). Table 1 presents the factors used by CCRD with the addition of biosurfactant as a flotation aid. The Ratios between the air and water flow rates for microbubbles production (X₁) and between the biosurfactant and feed oily water flow rates (X₂) were tested. The independent variables were coded at five levels (-1.41, -1, 0, +1, +1.41) and the complete design consisted of 12 experimental points including 4 replications of the central points. The coded levels of the independent variables used in the RSM design are listed in Table 1.

The response variable was the separation efficiency of the pilot prototype calculated according to Eq. (1):

$$\eta = 1 - \frac{C_{in}}{C_{out}} \quad (1)$$

Where η is the percent separation efficiency, while C_{in} and C_{out} are the oil concentrations in the inlet and outlet flow in ppm, respectively.

Table 1: Experimental range and levels of independent variables for separation efficiency in the pilot scale DAF system with use of the biosurfactant

Tested variables	Range and levels				
	-1.41	-1.00	0.00	+1.00	+1.41
X_1 - Ratio between the air and water flow rates $\cdot 10^3$, (X_1)	0.30	0.50	1.00	1.5	1.71
X_2 - Ratio between the biosurfactant and feed oily water flow rates $\cdot 10^4$, (X_2)	1.71	1.00	1.50	2.00	2.21

2.6 Flotation Experiments

Each set of experiments of the prototype was started after the water level inside the discharge of the treated water chamber allowed pushing the production of microbubbles pump. The second step was to feed the unit and to adjust the necessary conditions to the production of the synthetic influent. After about 2 averages elapsed time from the beginning of the operation of the prototype, four samples were collected in the treated water chamber. Finally a flow of air at the inlet of the pump microbubbles had been reached. After the establishment of each new experimental condition displayed in Table 1, new samples of wastewater or treated water were collected again in the outlet prototype chamber to calculate the separation efficiency according to Eq. (1).

The oil was extracted from the synthetic effluent samples with an equal volume of hexane (1:1, v/v). The mixture was vigorously shaken for 15 min and allowed to set until phase separation. The organic phase was removed and the operation was repeated twice. The product was concentrated from the pooled organic phases using a rotary evaporator. The amount of oil residing was gravimetrically determined.

3. Results and Discussion

Table 2 presents the results of the runs performed to analyze the influences of the factors that composed the experimental design on the separation efficiency of the water-oil mixture. In the mentioned table it is observed that the maximum values of separation efficiency are located in the central region, that is, for average values of both independent variables. ANOVA, the determination of regression coefficients and the construction of graphs were performed using the Statistica program, version 12.0 (Statsoft Inc, USA).

Table 2: Central composite (non-factorial) surface design matrix and experimental values of observed factors on separation efficiency (Y) in the pilot scale DAF prototype

Run	$(X_1) \cdot 10^3$	$(X_2) \cdot 10^4$	Y(%)
1	0.50(-1)	0.7(-1)	44.00
2	0.50(-1)	1.4(+1)	88.00
3	1.50(+1)	0.7(-1)	45.00
4	1.50(+1)	1.4(+1)	65.00
5	0.30(-1.41)	1.05(0.0)	30.00
6	1.71(+1.41)	1.05(0.0)	62.00
7	1.00(0.0)	0.56(-1.41)	33.00
8	1.00(0.0)	1.54(+1.41)	60.00
9	1.00(0.0)	1.05(0.0)	96.00
10	1.00(0.0)	1.05(0.0)	94.00
11	1.00(0.0)	1.05(0.0)	98.00
12	1.00(0.0)	1.05(0.0)	97.00

Based on these results, the Analysis of Variance (ANOVA) was obtained, as shown in Table 3. The ANOVA allowed the following observations on the fragility of the statistical prediction model for adequate operational conditions of the DAF prototype: (a) the explained variance of the model was of R^2 equal to 84 % and (b) the model showed no adjustment. On the other hand, other items analyzed showed advantages, since all factors

can be considered statistically significant, that is, p values are less than 0.05 and the experimental error was less than 1.0 %.

Table 3: Analysis of variance (ANOVA) for oil-water separation efficiency in the pilot scale DAF prototype

Factor	Square sum (SS)	Degree of freedom	Mean square (MS)	F-value	p-value
X ₁ (L)	117,030	1	117,030	73,913	0,003308
X ₁ (Q)	2673,225	1	2673,225	1688,353	0,000032
X ₂ (L)	1166,396	1	1166,396	736,671	0,000110
X ₂ (Q)	2295,225	1	2295,225	1449,616	0,000040
X ₁ by X ₂	42,250	1	42,250	26,684	0,014073
Lack of fit	894,199	3	298,066	188,252	0,000651
Pure Error	4,750	3	1,583	-	-
Total SS	6368,000	11	-	-	-

As a way to illustrate the contributions of the factors to the quadratic model obtained, a Pareto diagram was developed, as shown in Figure 2. According to the Pareto Diagram, for the quadratic model tested, all effects are statistically significant and are near 95% confidence level, confirming the information provided by ANOVA. In this case, the removal of any parameter will not improve the adjustment quality.

The quadratic prediction model for the water-oil separation efficiency is shown by Eq2:

$$Y = -247.258 + 203.064 \cdot X_1 - 85.000 \cdot X_1^2 + 295.296 \cdot X_2 - 84.000 \cdot X_2^2 - 19.000 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (2)$$

This model represents the percentage efficiency of water-oil separation, involving two linear effects, two quadratic effects and an interaction between the factors adopted. A plot of these effects on the separation efficiency, constructed with Eq2 is shown in Figure 3. In this figure, a peak of efficiency of 95.5 % is observed for the average values of the adopted factors. These conditions of operation favorable to the indication of optimum conditions confirm the expected effects by Silva et al. (2015), since a biosurfactant and the same DAF prototype were used, with small adjustments in the physical structure of the experimental arrangement.

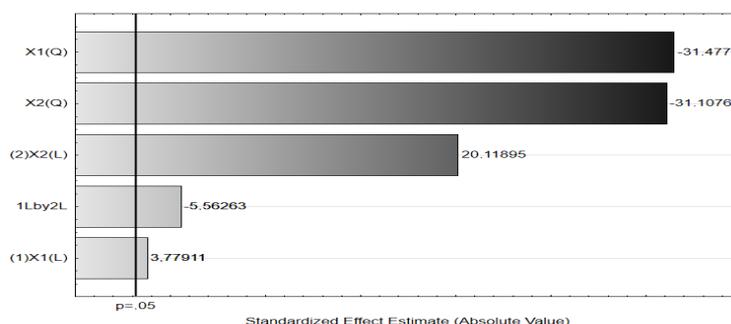


Figure 2: Pareto chart showing the effects of observed factors and their combined impact on separation efficiency in the pilot scale DAF prototype

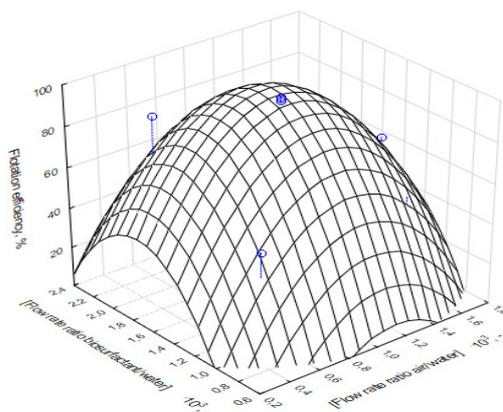


Figure 3: Three-dimensional surface plot of the combined effect of observed factors on separation efficiency in the pilot scale DAF prototype

4. Conclusion

The water-oil separation by means of the dissolved air flotation, applied with the aid of an experimental design of CCRD type, was an excellent methodology for the recovery of oily waters generated from chemical washes of residual frying oils. Oil and grease quantities well below standards recommended by environmental inspection agencies allow the return of recovered water to water sources around the industry or even to the production process that gave rise to this type of effluent.

Acknowledgments

This study was funded by the Foundation for the Support of Science and Technology of the State of Pernambuco (FACEPE), the Research and Development Program from National Agency of Electrical Energy (ANEEL) and Thermoelectric Candeias Energia (Global Group), the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), and the Coordination for the Improvement of Higher Level Education Personnel (CAPES). The authors are grateful to the laboratories of the Centre for Sciences and Technology of the Universidade Católica de Pernambuco, Brazil.

References

- ABRASI (Brazilian Association of Food, Hospitality and Tourism). São Paulo city data. Available at < www.visitesaopaulo.com/dados-da-cidade.asp > Accessed in April 2013. (in Portuguese).
- Albuquerque, C.A., Luna- Finkler, L.C., Rufino, R.D., Luna, J.M., Menezes, C.T.B., Sarubbo, L.A., 2012, Evolution of biosurfactant for removal metal ions from aqueous effluent using flotation techniques, *I.RE.C.H.E.*, 4,156–161.
- Henauth, R.C.S., Vasconcelos, R.S., Moura, A.E., Sarubbo, L.A., Santos, V.A., 2016, Microbubbles generation with aid of a centrifugal pump, *Chem. Eng. Technol.* 1-9.
- Hosny, R., Fathy, M., Ramzi, M., Abdel Moghny, Th., Desouky, S.E.M., Shama, S.A., 2016, Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. *Egyptian J. Petroleum*, 25, 391-396.
- Jamaly, S., Shadi, A.C., Hasan, W., 2015, Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. *J. Environ. Sci.* 37, 15-30.
- Juarez, M.D., Osawa, C.C., Acunã, M.E., Samman, N., Gonçalves, L.A.G., 2011, Degradation in soybean oily sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional an unconventional methods. *Food Control*, 22,1920-1927.
- Matos, M., Garcia, Carlos F., Suarez, Miguel A., Pazos, C., Benito, J.M., 2016, Treatment of oil in water emulsions by a destabilization ultrafiltration hybrid process: Statistical analysis of operating parameters p. 295-302.
- Montgomery, D.C., 2005, Design and analysis of experiments. 6th edition. John Wiley & Sons, Inc., 656 p.
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., 2002, Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.* 15, 139–155.
- Rufino, R.D., Luna, J.M., Campos-Takaki, G.M., Sarubbo, L.A., 2014, Characterization and properties of the biosurfactant produced by *Candida lipolytica* UCP 0988. *Electronic J. Biotechnol.* 17, 34–38.
- Santos, D.K.F., Rufino, R.D., Luna, J.M., Santos, V.A., Sarubbo, L.A., 2016, Biosurfactants: multifunctional biomolecules of the 21st century. *Int. J. Mol. Sci.* 17, 401.
- Sarubbo, L. A., Luna, J. M., Rufino, R. D., 2015, Application of a Biosurfactant Produced in Low-cost Substrates in the Removal of Hydrophobic Contaminants, *Chem. Eng. Transactions*, 43, 295-300.
- Silva, F.C.P.R.E, Silva, N.M.P.R., Moura, A.E., Almeida, R.G., Luna, J.M., Rufino, R.D., Santos, V.A., Sarubbo, L.A., 2015, Effect of biosurfactant addition in a pilot scale dissolved air flotation system. *Sep. Sci. Technol.* 50, 618-625.
- Yunker, J.M., Walsh, M.E., 2014, Bench-scale investigation of an integrated adsorption–coagulation–dissolved air flotation process for produced water treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 692-697.



Type Here Your Title, Arial 16, Centred [Style: CET Title]. To Prepare Your Paper Use Directly this Template and Simply Replace this Text by Your Text

John J. A. Smith^a, Ronald R. Adams^{*b}, <full given name> <other given names initials if appropriate><surname>, if more than one affiliation, then affiliation^a and^b should be used, corresponding author with* (but not in case of single author), left Arial12 [Style: CET Authors]

^aAffiliation and Address , no email, left , Arial 8 [Style: CET Address]

^bAffiliation and Address , no email, left , Arial 8 [Style: CET Address]

adams@domain.ex., email only for corresponding author, left , Arial 8, [Style: CET email]

These instructions comply with the rules set by AIDIC for the publication of the papers in a volume in the series: Chemical Engineering Transactions.

The manuscript title must be in "Title Case", i.e., when writing a name or a title, you should only use capital letters for the principal words. Do not use capital letters for prepositions, articles or conjunctions unless one is the first word.

Title should be followed by the list of authors in the format given above, denoting the corresponding author with an asterisk. In case of single author, the asterisk is not required. Further should be given the author affiliations. Please use just one (main) affiliation, the other can be acknowledged. Below those, the email of the corresponding author should be provided. Note – the words "email" or "e-mail" or "corresponding author" should be omitted. On the line for the corresponding author email please put ONLY the email without any added remarks, marks, and especially without an asterisk.

The manuscript should start, with an abstract of the paper that summarizes the scope, aims, results and conclusions of the work. Do not head the abstract section with any heading (ex: do not indicate the word Abstract). The abstract section is mandatory.

Start the first abstract paragraph 10 pts below the email of the corresponding author. Do not insert references in the abstract. If you need assistance, please do not hesitate to contact the address you may have received for this purpose.

Each manuscript will be published in Chemical Engineering Transactions ONLY if there is a corresponding copyright transfer agreement accompanying the manuscript. This agreement grants to AIDIC only the necessary rights to protect the publication from undue use. Upon receiving the email for final acceptance of your paper, please fill in, sign and email a scan of the copyright transfer form.

5. Format and type fonts

To prepare your **paper use directly** this template and simply replace this text by your text.

These instructions are to be followed strictly, and it is strongly advised to use the styles indicated in this document in between square brackets. Do NOT use formatting or styles in your paper different from the ones mentioned here.

5.1 Format

Margins: inside margin 30 mm, outside margin 25 mm, top margin 30 mm and bottom margin 30 mm. Please make sure that you do not exceed the indicated type area. When you use the current document as a template, please do not modify the page setup.

The number of pages for the manuscript have to fit into 6 PAGES, including references and figures. Please Do NOT insert page numbers. Please Do NOT use the Headers or the Footers. They are reserved for the technical editing of the volume by the CET editors.

5.2 Type font and type size

Prescribed font is Arial, 9 points, with an 11 pts line spacing (1.1 multiple lines), 1 column. [Style: CET Body text]

However, if your text contains complicated mathematical expressions or chemical formulae, you may need to increase the line spacing. Running text should be justified. Do not use bold or italics in the text. They are reserved for headings. The core terminology of Process Integration as e.g. Pinch, Composite Curves should be capitalised. This is a critical requirement for keeping the high standard of the journal.

6. Section headings

The way section titles and other headings are displayed in these instructions, are meant to be followed in your manuscript.

Level 1: Arial, 10, Bold, 12 pt spacing before heading, 6 pt spacing below heading [Style: CET Heading1]

Successive Levels: Arial, 9, Bold, 6 pt spacing before and below heading, [Style: CET headingx].

Do NOT begin a new section directly at the bottom of the page, but transfer the heading to the top of the next page.

7. (Foot)notes

Please do not use footnotes.

8. Measurement units, numbers

Please use the SI set of units as much as possible. Wherever the application domain uses a different set of units widely, please minimize the use of non-standard units or non-standard symbols for those units. As examples, the use of "a" for year (annum) is depreciated and the use of "y" is encouraged instead. Similarly, "h" should be used for hours instead of "hr" and "t" instead of "ton" or "tonne". It is important to take care of the case in which the measurement units are typed. E.g. "Km" does not mean "kilometres", but "Kelvin-meters".

When providing numerical values followed by measurement units, please leave a regular space or non-breaking space between each value and the measurement unit. This also includes percentages and degrees Celsius (e.g. 42 % or 35 %, 234 °C, 504 K). This rule also applies to the unit for litre, which is recommended to be capital "L".

The authors are encouraged to render the numbers specifying the dot as a decimal separator and the comma as a thousands separator. Please use the British style for numbers – i.e. 1,000,000 and not 1000000 or 1 000 000.

9. Equations

Write equations instead of copy and paste an image. Make sure that placing and numbering of equations is consistent throughout your manuscript. References to the equations should be as Eq(1).

$$(\rho_L - \rho_G) \cdot g \cdot V_B = \pi r^2 \frac{\rho_L U_0^2}{2} \cdot f \quad (1)$$

Inside the equations please use font Arial, size 9 pt as for the main text. If this is impossible, then please use at smallest 8 pt font size. Leave some extra spacing above and below the equation inside the equation paragraph (recommended 6 pt before and 6 pt after), left align the equation and put the number of the equation flush-right. You may use a Right Tab on the right margin. It is strongly recommended to use a 1-row table without grid lines, as shown in the example, as this guarantees correct vertical alignment (middle).

10. Figures and tables

10.1 General

Figures and tables should be originals or sharp prints; they must be well readable without enlarging with the zoom. Illustrations will be in colour in the electronic version and black and white in case of printed version. The authors must make sure that the figures are legible and understandable in greyscale mode. Avoid referencing your text to coloured items in the figures. All these means will be lost after the printing and will create misunderstanding to the reader.

Figures and tables should preferably be placed either at the top or at the bottom of the page. Please do not render tables as pictures, not use small font size in the tables. Please do not use too small font sizes in the pictures. These methods reduce the legibility severely, resulting in poor reader experience.

All figures and tables should have captions with labels "Figure" and "Table". Please make sure that the label words start with capital letters. The cross-references to the figures and the tables should use only label and number, labels also starting with capital letters.

Inside figures and tables please use font Arial, size 9 pt as for the main text. If this is impossible, then please use Landscape tables. In figures please avoid using picture frames. Both figures and their captions should be placed flush-left.

10.2 Tables

Set table number and title flush left above table. Horizontal lines should be placed above and below table headings and at the bottom of the table. Vertical lines should be avoided. Title should use Arial 9 (the same font size as the main text), italic, with 12 pt before and 4 pts below the paragraph, left justified at the top of the table. Tables have to be included into the text. If a table is too long to fit one page, the table number and heading should be repeated on the next page before the table is continued. Alternatively the table may be spread over two consecutive pages (first an even numbered, then an odd-numbered page) turned by 90°, without repeating the heading. Please do not use bold font in tables.

Table 1: Table title (Style: CET-table-title)

Heading1	Heading 2	Heading 3
Table	can	edited

10.3 Figure captions

[Style: CET Caption]

Figure 1: Captions should be placed below each illustration, font Arial, Italic, 9 pts, with 12 pt before and 12 pts below the paragraph. Figures and figure captions should be placed flush-left; two narrow figures may be placed side-by-side.

Please make sure that the captions are on the same page with the relevant figures and tables. Please reference figures in the text by writing: e.g. Figure 1. (do not use Fig.). The caption should start with a capital letter. Please keep the caption short – taking preferably 1 line, maximum 2.

10.4 References in the text

In order to give our readers a sense of continuity, we encourage you to identify CET articles of similar research in your papers. Please, do a literature check of the papers published in CET in recent years (2013 - 2014) at www.aidic.it/cet.

Using a list of lumped references is not helpful to the readers. If you need to use more references at least a short assessment/justification should be provided – individually. This can be done by mentioning 1 or 2 phrases per reference to show how it is different from the others and why it deserves mentioning.

Citation in the text to a literature source, is given by the surname of the author(s) followed by the year of publication, e.g. "Smith (1984) has reported ..., which was recently confirmed (Jackson and Sharp, 1986)." For references with more than two authors, text citations should be shortened to the first author followed by "et al." However, in the list of References the names and initials of all authors should be mentioned. Just "et al." is neither ethical nor politically correct. Using multiple references in a sequence is not very helpful for a reader. If you need to use more references at least a short assessment/justification should be provided.

Two or more references by the same author published in the same year are differentiated by the letters a, b, c, etc. immediately after the year. The references should be listed in alphabetical order in the list of References.

11. Conclusions

It is mandatory to have conclusions in the manuscript. This ensures completeness of the presentation as well as provides the readers with an idea about the significance of the achievements in the presented work. The conclusions should point out the significance of the presented work. It is advised that the contained quantitative reasoning where appropriate, comparing the obtained results to previous work or appropriate benchmarks. Please do not make another abstract.

Acknowledgments

In case of Acknowledgments, please add this paragraph after Conclusions and do not number it. [Style: CET Acknowledgements]

Reference

Do not number the References paragraph [Style: CET Reference]

References are prepared according to the Harvard style (name/year system). Please be sure that your references strictly follow the rules here below reported. Otherwise your paper will not be accepted for publication into the volume.

The articles in press should be used only if they have been accepted and have already allocated their DOI:

When referencing conference proceedings page numbers should be provided, when proceedings are not available the lecture identification – e.g. a lecture number or a poster number.

When you are referencing websites an author or authoring institution should be provided. The date of the last access should be provided as well.

The hyperlinks (blue colour and underlining) should be removed from email addresses and web references.

You do not need to repeat <http://> as modern browsers. However the date of the last access should be always provided.

For books, thesis, report etc. - please provide both the place and country where the book was published.

Please make sure that all entries in the list of references are cited in the text and that all citations in the text have entries in the references list.

[Style: CET Reference-text]

Bonzel H.P., Bradshaw A.M., Ertl G., Eds., 1989, Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands

Hertel T., Over H., Bludau H., Gierer M., Ertl G., 1994a, The invention of a new solid surface, Surf. Sci. 301, 10-25.

Lins, Josiane M. Santana. Otimização do Tratamento de Águas Oleosas com Alto Grau de Emulsificação Utilizando Biossurfactante e FAD.

81

Hertel T., Over H., Bludau H., Ertl G., 1994b, Phys. Rev. B 50, 8126. Kern K., 1994, The Chemical Physics of Solid Surfaces, vol. 7: Phase Transitions and Adsorbate Restructuring at Metal Surfaces, Eds. King D.A., Woodruff D.P., Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.

Kjurkchiev N., Andreev A., 1990, Two-sided method for computation of all multiple roots of an algebraic polynomial, Serdica 15, 302-330 (in Russian).

Rico-Ramirez V., Napoles-Rivera F., Gonzalez-Alatorre G., Diwekar U., 2010, Stochastic optimal control for the treatment of a pathogenic disease, Chemical Engineering Transactions, 21, 217-222, DOI: 10.3303/CET11226001

WWF (World Wide Fund for Nature), 2002, Living planet report <www.wwf.de> accessed 20.01.2011

ACEITE DO ABSTRACT

On Nov 9, 2016, at 8:51AM, ICheaP13 <icheap13@aidic.it> wrote:

We have already received the request from Dr. Leonie Sarubbo and fixed the issue

Abstract reference #13

"INDUSTRIAL REUSE OF WATER FROM CHEMICAL WASHING OF RESIDUAL FRYING OIL "

has been accepted.

Thank you.

Best regards

COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO TRABALHO COMPLETO

The screenshot shows a web browser window with the URL www.aidic.it/icheap13/. The page header includes the IChEAP13 logo, the text "Milano, 28-31 May 2017", and navigation links for "VENUE", "KEY DATES", "CONTACTS", and "COMMITTEES". It also mentions "promoted & organized by AIDIC". A secondary navigation bar contains links for "HOME", "About the IChEAP Series", "Topics", "Publication Policy", "Full papers Submission", and "updated December 1st 2016". The main content area features the text "Jointly organized with EEF2017-Engineering Future Food." followed by "International Conference IChEAP13 Milano 28-31 May 2017" and "Manuscript Submission". A confirmation message at the bottom states: "file 17santana.docx.docx has been uploaded. We confirm the receipt. No further confirmation via email will follow. Thank you!". The browser's taskbar at the bottom shows various application icons and the system clock indicating 15:32 on 05/01/2017.