

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

QUANTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO- QUÍMICOS DOS EFLUENTES ORIUNDOS DA PURIFICAÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO VEGETAL E GORDURA ANIMAL

*Fernando Pedro Dias¹
Ana Vivian Parente Rocha Martins¹
Alexandre Colzi Lopes¹
Ronaldo Ferreira do Nascimento¹
Ronaldo Stefanutti¹
Erika Almeida Sampaio Braga²

MEASUREMENTS OF PHYSICAL AND CHEMICAL
PARAMETERS IN THE WASTEWATER PURIFICATION
ARISING OUT OF THE BODIESEL PLANT OIL AND
ANIMAL FAT

Recibido el 5 de julio de 2013; Aceptado el 24 de marzo de 2014

Abstract

Biofuels represent a potential to reduce environmental impacts, promote social inclusion, generation of employments and income, diversifying energy sources, boosting agribusiness, among other benefits. However, the minimization of environmental impacts related to the production of the biodiesel, is a real need to avoid overshadowing the benefits already mentioned above. This study is aimed to produce the biodiesel with several types of oils and subjecting them to wash damp with distilled water, thus, assessing and quantifying contaminants in effluents from the purification of biodiesels and determining the physical and chemical parameters of the aforesaid effluents. We observed that the effluents duly studied, showed high values in the parameters analyzed when compared to the discharged standards, established by the Brazilian environmental legislation. The water used to wash all the raw materials duly investigated, showed values from the chemical oxygen demand (COD) with a very high decrease in subsequent washings. With reference to the parameters pH and turbidity, it was also observed that a significant reduction in the values of the effluent from the first through the third wash in all the raw materials, were properly used.

Keywords: Biodiesel, environmental legislation, purification, wastewater.

¹ Universidade Federal do Ceará (UFC), Brasil

² Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), Brasil

*Autor correspondente: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Bloco 713, Avenida Humberto Monte S/N Campus do Pici Fortaleza - CE CEP 60451-970, Brasil. E-mail: fpedrodias2001@gmail.com

Resumo

Os biocombustíveis representam um potencial para diminuir os impactos ambientais, promover a inclusão social, geração de emprego e renda, diversificar a matriz energética, impulsionar o agronegócio, entre outros aproveitamentos. No entanto, a minimização dos impactos ambientais relativos à produção do biodiesel é uma necessidade real para não ofuscar os benefícios já citados. O trabalho teve como objetivo produzir o biodiesel com diversas oleaginosas e submetê-los a lavagem úmida com água destilada, avaliar e quantificar os contaminantes nos efluentes oriundos da purificação dos biodieseis e determinar os parâmetros físico-químicos dos efluentes. Observou-se que os efluentes pesquisados apresentaram valores elevados para os parâmetros analisados se comparados aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação ambiental do Brasil. As águas de lavagem de todas as matérias primas investigadas apresentaram valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO) bastantes elevados com diminuição nas lavagens subsequentes. Para os parâmetros pH e turbidez também se observou uma redução significativa dos valores nos efluentes da primeira para segunda e terceira lavagens em todas as matérias primas utilizadas.

Palavras-chave: Biodiesel, efluente, legislação ambiental, purificação.

Introdução

A produção e uso do biodiesel no Brasil representa o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos econômicos, social e ambiental. A dimensão do mercado no Brasil e no mundo assegura uma grande oportunidade para o setor agrícola, assim como contribui para o desenvolvimento e a ampliação do parque industrial, em consonância com o meio ambiente (Campos, 2006).

De acordo com Vieira, (2006) a grandiosidade do projeto de utilização do biodiesel devido à geração de emprego e renda, inclusão social, preservação de recursos naturais, utilização de excedentes agrícola e outros usos, acabam criando dificuldades para avaliar seus impactos ambientais e suas limitações.

A utilização dos vários insumos disponíveis, incluindo novos insumos como sebo bovino, graxa suína, mamona, borra de ácidos graxos, gordura de frango, óleos usados (advindos do uso culinário), dendê, além do lodo de esgoto, pode ser projetada com um potencial máximo de produção de cerca de 14,3 bilhões de litros em 2017 (figura 1). Entretanto, a produção efetiva dependerá do crescimento da demanda, (MME, 2008).

Os alquil ésteres de ácidos de graxos (biodiesel) são obtidos por reação de transesterificação ou alcoólise entre o glicerídeo e o álcool de cadeia curta (etanol ou metanol). Esta reação ocorre em temperaturas baixas (30 a 60° C) e com utilização de catalisadores alcalinos ou ácidos, podendo atingir conversões elevadas (95 a 99%) em tempos curtos (1 hora), razão molar (óleo: álcool) igual a 1:6, com separação espontânea das camadas de ésteres e glicerol (Freedman *et al.*, 1986 e Knothe, 2006).

O Brasil dispõe de mais de sessenta usinas autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2013) e praticamente todas aplicam a reação de transesterificação para produção de biodiesel em seguida do processo de lavagem (purificação) umidade com adição de água para remoção dos contaminantes remanescentes da separação de fases éster e glicerina no biodiesel final gerando, desta forma, grande volume de efluente líquido com vários contaminantes (glicerina livre, sabão, hidróxido ativo, metais, óleo/gordura, biodiesel).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) normatizou o lançamento de efluentes industriais por intermédio da Resolução nº 430/2011, fixando os limites dos parâmetros para minimizar os possíveis impactos ambientais após o tratamento do efluente bruto, e delegando aos órgãos estaduais e municipais de controle ambiental a responsabilidade pelo apoio técnico e fiscalização quanto ao cumprimento da legislação disponível e aplicável ao local. No Estado do Ceará, o órgão ambiental, Secretaria de Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) padronizou através da portaria Nº 154/2002 o lançamento de efluente industrial após o tratamento sendo este mais restritivo se comparado ao do CONAMA.

É importante justificar que poucos trabalhos se dedicaram à investigação qualitativa e quantitativa dos contaminantes do biodiesel possivelmente devido à recente implementação da indústria do biodiesel e, sendo assim, este trabalho teve o objetivo de identificar e quantificar os contaminantes no efluente resultante da purificação do biodiesel obtido por reação de transesterificação alcalina utilizando várias oleaginosas (animal e vegetal).

Materiais e Métodos

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Saneamento (LABOSAN), do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA), Laboratório de Traços, do Departamento de Química Analítica e Físico-Química ambos da Universidade Federal do Ceará (UFC) e Laboratório de Referência em Biocombustíveis, Eng. Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO), da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC).

Os reagentes utilizados foram: álcool etílico para análise (P.A), álcool metílico P.A, glicerina bidestilada P. A., e hidróxido de sódio P.A. todos da marca VETEC. Os óleos (tabela 3) foram adquiridos em diferentes estabelecimentos comerciais em Fortaleza/CE e outros foram cedidos gentilmente pelos proprietários de estabelecimentos geradores de óleos e gorduras de fritura.

Produção e purificação do biodiesel

Determinou-se o índice de acidez (I.A.) e umidade das amostras de óleo e gordura de acordo com as normas da American Oil Chemists Society (AOCS), Instituto Adolf Lutz e procedimentos da Empresa de Tecnologias Bioenergéticas (TECBIO). Para produção de biodiesel utilizou-se o

volume constante de 750 ml de matéria prima (óleo/gordura) por meio da reação de transesterificação no reator de bancada com equipamentos auxiliares da marca MARCONI, modelo MA 502/1/FUN, nas seguintes condições: razão molar (óleo: MeOH) de 1:6, catalisador de 0.5% (m/v) em relação ao volume do óleo/gordura, tempo de reação de 60 minutos, temperatura de 60° C e agitação mecânica de 350 rpm. O tempo de separação da mistura reacional (fase éster e glicerina) após o término da reação foi fixado em duas horas, permitindo assim, que ocorresse a maior separação da glicerina livre e demais impurezas contidas na mistura reacional da fase éster, isto é, que fosse atingido o equilíbrio entre as fases.

A purificação da fase éster (biodiesel) consistiu primeiramente da recuperação do excesso de metanol utilizado na reação por destilação com evaporador rotativo, nas condições de temperatura de 75° C, acoplado a uma bomba de vácuo a -350 mm Hg. Em seguida a fase éster (730 ml) foi submetida a três lavagens sucessivas com água destilada (10% de H₂O em relação ao volume do biodiesel) sob agitação mecânica (350 rpm) por cinco minutos e deixado em repouso por duas horas. Após o término das lavagens e separação da fase aquosa do biodiesel este último foi finalmente submetido ao processo de secagem e as águas de lavagem foram armazenadas num frasco âmbar de 250 ml, refrigeradas na geladeira e em seguida utilizadas na pesquisa conforme os parâmetros descritos na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros e métodos de análises físico-químicos dos efluentes brutos

Ensaio	Parâmetro	Método e referência
1	pH	Potenciômetro – APHA, 2005
2	Turbidez (NTU)	Turbidímetro 2100P HACH – APHA, 2005
3	Condutividade (µS/cm)	Sonda multiparâmetro – HI 9828/HANNA
4	DOO (mg O ₂ /L)	Método Colorimétrico por refluxo fechado – APHA, 2005
5	Glicerina livre (%)	NLBA – 0101 – TECBIO
6	Alcalinidade (meq/g)	NLBA – 0301 – TECBIO

Fonte: APHA – American Public Health Association, TECBIO – Tecnologias Bioenergéticas

Resultados e discussões

Determinação dos parâmetros físico-químicos das matérias primas utilizadas

A tabela 2 apresenta os resultados da caracterização das matérias primas (óleos/gorduras) utilizadas na produção do biodiesel e percebe-se que todas apresentaram valores tanto de acidez, quanto de umidade abaixo do recomendado para fabricação do biodiesel por transesterificação alcalina e, portanto, as interferências indesejáveis no processo produtivo do biodiesel serão amenizadas.

Tabela 2. Resultados de índice de acidez e umidade das matérias primas

Matéria prima	Índice de acidez (mg KOH/g)	Umidade (mg/L)
Soja	0.343 ± 0.06	133.9 ± 1.12
Milho	0.472 ± 0.03	316.1 ± 3.86
Girassol	0.253 ± 0.05	253.7 ± 6.98
Algodão	0.493 ± 0.02	249.4 ± 4.57
Visceras de tilápia	0.447 ± 0.0	321.8 ± 3.21
Sebo bovino	0.296 ± 0.0	402.7 ± 8.66
Gordura suína	0.451 ± 0.02	249.2 ± 18.7
Gordura de frango	0.528 ± 0.0	398.1 ± 51.3
Óleo e gordura residual	0.496 ± 0.03	377.6 ± 4.01

Segundo Knothe (2009) e Marques & Fontoura (2010), na produção do biodiesel, o aspecto mais relevante é a extensão com que a reação de transesterificação pode ser realizada para atingir uma elevada conversão dos reagentes em alquil ésteres de ácidos graxos. Os parâmetros como índice de acidez e umidade deverão ser monitorados e mantidos em limites máximos (2.0 mg KOH/g e 500.0 mg/L respectivamente), para que estes não interfiram negativamente na reação de transesterificação, isto é, para que favoreça a reação paralela de saponificação e desativação do catalisador, acarretando baixo rendimento do processo e além de incorporar impurezas tais como sabão, catalisador, umidade, dentre outras na mistura reacional e conseqüentemente aconteça a sua posterior transferência para fase aquosa durante a purificação úmida do biodiesel, pois tais contaminantes são hidrofílicos.

As diferenças observadas nos parâmetros índice de acidez e umidade para as matérias primas utilizadas já eram esperadas, pois estes dependem de vários fatores como o processo de obtenção do óleo/gordura, método de pré-tratamento e purificação, condições de armazenamento, entre outras.

Determinação de contaminantes no efluente bruto oriundo da purificação do biodiesel

A tabela 3 apresenta os parâmetros glicerina livre (GL) e alcalinidade total (AT) encontrados nos efluentes oriundo da purificação dos biodieseis de diversas oleaginosas e percebe-se uma redução significativa nas lavagens subsequentes, indicando a migração dos contaminantes do biodiesel para os efluentes brutos gerados.

O processo de lavagem com água proporciona maior contato entre as impurezas presentes na fase éster e a água adicionada permitindo assim, que estes sejam removidos para a fase aquosa que se forma no processo de separação. Os experimentos realizados mostraram que, para se obter menor quantidade de glicerina livre no efluente bruto oriundo da purificação do biodiesel é necessário que a mistura reacional seja colocada em decantação por um tempo suficiente para que a fase biodiesel e a fase glicerina entrem em equilíbrio e este último seja retirado por

drenagem e possa, assim, proporcionar menor quantidade de glicerina na fase aquosa durante as lavagens. Já para alcalinidade livre e combinada é recomendável que as matérias primas utilizadas na produção do biodiesel tenham baixa acidez e umidade condicionando desta forma uma ótima conversão de tri, di e monoglicerídeos em metil ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

Tabela 3. Resultados dos contaminantes dos efluentes oriundo da purificação do biodiesel

Matéria prima	G.L.(%)			A.T. (meq/g)		
	Lavagem			Lavagem		
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a
Soja	0.27	0.037	0.010	0.028	0.0025	0.00012
Algodão	0.45	0.015	0.007	0.031	0.0051	0.0003
Milho	0.40	0.015	0.0013	0.061	0.0029	0.0
Girassol	0.33	0.019	0.0035	0.021	0.00025	0.00024
Visceras de Tilápia	0.23	0.022	0.0074	0.041	0.00025	0.00025
Gordura de frango	0.38	0.015	0.0037	0.010	0.00025	0.0
Sebo bovino	0.12	0.018	0.0011	0.022	0.00048	0.00025
Gordura suína	0.23	0.037	0.0015	0.032	0.00025	0.00024
Óleo/gordura residual	0.12	0.029	0.0074	0.290	0.00073	0.0

Resultados de parâmetros físico-químicos do efluente bruto oriundo da purificação do biodiesel

A tabela 4 apresenta os parâmetros físicos dos efluentes oriundos do processo de purificação do biodiesel obtidos com diversas oleaginosas (óleo e gordura) e observa-se que as primeiras águas de lavagens (efluentes) de todas as matérias primas apresentam valores elevados dos parâmetros analisados se comparados aos da segunda e terceira lavagem respectivamente. O efeito de diminuição nas concentrações dos contaminantes já era esperado, já que estes contaminantes são hidrofílicos, isto é, tendem a migrar para a fase aquosa.

O pH é uma medida da intensidade do caráter ácido, básico e neutro de uma solução (Pohling, 2009) e percebe-se que todas as primeiras águas de lavagem apresentam os valores de pH acima do limite superior fixado pela legislação ambiental (CONAMA 430/2011 e SEMACE 154/02), que é pH de 9 e 10 para fins de lançamento. Berrios e Skelton (2008) e Jaruwat *et al.*, (2010) encontraram valores de pH de 6.7, 9.25 e 10.8 respectivamente nos efluentes oriundos da purificação de biodiesel. As diferenças de pH entre os autores e os obtidos nesta pesquisa podem ser explicadas possivelmente pelo procedimento adotado na purificação de biodiesel, isto é, a utilização de um ácido inorgânico durante o processo de lavagem de biodiesel, o que é comum nas indústrias de biodiesel e contribuindo desta forma, para neutralizar os vestígios de hidróxido utilizado como catalisador na produção de biodiesel. Granjeiro (2009), obteve os valores do pH de 10.26, 9.62 e 8.56 no efluente de biodiesel de soja e 10.65, 9.97 e 8.62 no efluente de biodiesel de óleo de fritura residual para primeira, segunda e terceira água de lavagem respectivamente. Braga (2012) pesquisando os efluentes oriundos do processo de

purificação de biodiesel de óleo e gordura de vísceras de tilápia obteve os valores de pH de 10.43 ± 0.29 , 9.24 ± 0.38 e 8.94 ± 0.34 nas águas de primeira, segunda e terceira lavagem respectivamente. Percebe-se que os resultados dos dois últimos autores citados são semelhantes e corroboram com os resultados encontrados nesta pesquisa, demonstrando a eliminação e diminuição dos contaminantes com sucessivas de lavagem do biodiesel.

Tabela 4. Resultados dos parâmetros físicos dos efluentes brutos oriundos da purificação de biodiesel

Matéria prima	Lavagens	Parâmetros		
		Turbidez (NTU)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Biosoja	1 ^a	1095 ± 7.10	10.7 ± 0.08	447.5 ± 6.40
	2 ^a	152.3 ± 0.73	7.70 ± 0.03	16.0 ± 0.0
	3 ^a	28.5 ± 0.71	$6.64 \pm 0,25$	2.0 ± 0.0
Biogirassol	1 ^a	1140.0 ± 4.90	11.0 ± 0.03	571.0 ± 7.07
	2 ^a	256.0 ± 1.41	8.29 ± 0.05	31.5 ± 2.12
	3 ^a	44.0 ± 4.24	6.55 ± 0.18	8.50 ± 0.71
Biomilho	1 ^a	1350.0 ± 12.10	11.1 ± 0.01	627.0 ± 9.90
	2 ^a	275.0 ± 5.40	8.96 ± 0.11	80.0 ± 0.0
	3 ^a	60.0 ± 11.40	7.20 ± 0.05	12.5 ± 0.71
Bioalgodão	1 ^a	2440.1 ± 42.50	11.3 ± 0.54	281.7 ± 2.08
	2 ^a	190.9 ± 3.80	8.30 ± 1.40	46.0 ± 0.00
	3 ^a	10.3 ± 5.70	6.59 ± 0.73	33.3 ± 0.58
Biofritura	1 ^a	2543.1 ± 2.93	10.3 ± 0.53	453.7 ± 4.30
	2 ^a	132.8 ± 0.08	9.47 ± 0.08	21.9 ± 1.50
	3 ^a	21.6 ± 0.43	7.11 ± 0.0	5.21 ± 0.76
Vísceras de tilápia	1 ^a	1951 ± 3.10	11.2 ± 0.14	571.0 ± 1.14
	2 ^a	73.3 ± 1.11	8.0 ± 0.32	25.0 ± 3.10
	3 ^a	6.0 ± 1.42	7.40 ± 0.0	12.0 ± 0.0
Gordura de frango	1 ^a	1310.0 ± 13.00	10.9 ± 0.17	432.0 ± 1.21
	2 ^a	56.0 ± 0.81	8.90 ± 1.05	82.4 ± 0.28
	3 ^a	44.0 ± 4.24	6.70 ± 0.0	6.65 ± 0.0
Sebo bovino	1 ^a	2350.0 ± 12.3	11.0 ± 0.01	397.0 ± 1.10
	2 ^a	302.0 ± 15.10	$7,61 \pm 0,0$	80.0 ± 0.0
	3 ^a	40.0 ± 1.90	7.01 ± 0.50	23.4 ± 3.20
Gordura suína	1 ^a	2190.1 ± 22.00	11.1 ± 0.91	411.2 ± 0.01
	2 ^a	130.0 ± 3.75	7.99 ± 2.10	76.0 ± 0.0
	3 ^a	19.9 ± 2.10	6.39 ± 1.30	13.4 ± 0.18

Para o parâmetro turbidez os valores observados apresentaram comportamento semelhante aos de pH, isto é, nos efluentes de primeira e segunda lavagem os valores de turbidez foram elevados e estão acima dos limites estabelecidos para o padrão de lançamento tendo assim, a necessidade de proceder com o tratamento de efluente para adequá-lo as exigências legais, cujo limite recomendado para este parâmetro varia de 40 a 100 NTU, dependendo da classe do corpo hídrico (CONAMA, 430/2011). Granjeiro (2009) obteve valores de turbidez de 2295, 1510 e 595 UNT para águas de lavagem de biodiesel de soja e 2550, 1725 e 675 UNT para águas de lavagem de biodiesel de óleo de fritura residual na primeira, segunda e terceira lavagem respectivamente reforçando os resultados encontrados nesta pesquisa.

O parâmetro condutividade elétrica é uma medida da habilidade de uma solução aquosa de conduzir corrente elétrica devido à presença de íons (POHLING, 2009). Percebeu-se que todos os efluentes pesquisados apresentaram a presença deste parâmetro, possivelmente devido a resíduos de hidróxido de sódio utilizado como catalisador e reagente neutralizante dos ácidos graxos livres presente nas matérias primas utilizadas na produção de biodiesel. Berrios e Skelton (2008) encontraram valores de condutividade de 1119 $\mu\text{S}/\text{cm}$ na água de lavagem do biodiesel de óleo residual de fritura, corroborando com os resultados encontrados nesta pesquisa, com todos os efluentes (águas de lavagem) das matérias primas pesquisadas. Vale ressaltar que este parâmetro não consta na legislação ambiental brasileira, mas é importante a sua avaliação e quantificação no efluente, pois os compostos inorgânicos, principalmente os metálicos, podem apresentar efeito tóxico aos microrganismos aquáticos.

A tabela 5 apresenta os valores da demanda química de oxigênio (DQO) dos efluentes brutos oriundos do processo de purificação de biodiesel de diversas matérias primas. Segundo Sperling (2005) e Pohling (2009), DQO é a medida da quantidade de oxigênio requerida para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente em uma amostra e geralmente é, na prática, o dobro do valor de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e este último foi fixado na legislação ambiental brasileira variando de 3, 5 e 10 $\text{mg O}_2/\text{L}$ para as águas de classe 1, 2 e 3, respectivamente (CONAMA, 430/2011). No entanto, a legislação ambiental do Estado do Ceará, estabeleceu o valor de 200 mg/L para a DQO (SEMACE, 154/2002) e percebeu-se que os todos os efluentes pesquisados, mesmo com significativa diminuição de DQO no efluente da primeira lavagem para segunda e terceira lavagem, ainda assim, os dois últimos ultrapassam o limite de lançamento.

Para os valores de DQO era esperada uma diferença significativa e foi observada entre as águas de lavagens (primeira, segunda e terceira lavagens) para diferentes matérias primas pesquisadas. Observou-se que houve para todas as matérias primas investigadas, uma diminuição da demanda química de oxigênio nas águas de lavagens de primeira < segunda < terceira respectivamente.

A diminuição de DQO pode ser explicada devido a uma possível diminuição dos contaminantes na fase éster (biodiesel) na sequência das lavagens, já que os contaminantes são hidrofílicos e tendem a serem removidos com as lavagens e também devido a uma possível diferença das matérias primas utilizadas.

Tabela 5. Resultados de Demanda Química de Oxigênio de efluentes brutos oriundo do processo de purificação do biodiesel

Matéria prima	Lavagens	DQO (mg O ₂ /L)		
		Média	DP	CV
Biosoja	1 ^a	15790	109.6	0.69
	2 ^a	7077	49.9	0.71
	3 ^a	686	7.01	1.02
Biogirassol	1 ^a	17092	51.0	0.30
	2 ^a	9144	27.4	0.30
	3 ^a	1936	37.2	1.92
Biomilho	1 ^a	22441	71.1	0.32
	2 ^a	11106	35.2	0.32
	3 ^a	467	1.48	0.32
Bioalgodão	1 ^a	26084	82.63	0.32
	2 ^a	10935	34.6	0.32
	3 ^a	679	21.2	3.12
Biofritura	1 ^a	21248	67.3	0.32
	2 ^a	11427	147.7	1.29
	3 ^a	884	37.5	4.24
Biotilápia	1 ^a	18772	643.1	3.4
	2 ^a	6607	58.6	0.90
	3 ^a	713	22.6	3.20
Biofrango	1 ^a	23412	103.8	0.40
	2 ^a	10287	30.9	0.30
	3 ^a	2411	39.6	1.60
Biobovino	1 ^a	22873	71.3	0.30
	2 ^a	9285	166.4	1.80
	3 ^a	735	25.2	3.40
Biosuíno	1 ^a	23260	72.5	0.30
	2 ^a	10965	67.8	0.60
	3 ^a	656	3.50	0.50

DP – desvio padrão; CV – coeficiente de variação

Na figura 1 é notório que as lavagens subsequentes de biodiesel foram satisfatórias na medida em que os valores de DQO apresentaram uma redução significativa com todas as matérias primas (oleaginosas). Percebe-se que somente o efluente oriundo do processo de purificação de biodiesel de algodão (bioalgodão) apresentou um valor de DQO ($26084.0 \pm 82.6 \text{ mg O}_2/\text{L}$) maior no efluente da primeira lavagem e isso pode ser atribuído a fatores como: maior presença de resíduos remanescentes de metanol, glicerina livre, óleo, biodiesel, dentre outros no bioalgodão sendo arrastado posteriormente para a fase aquosa.

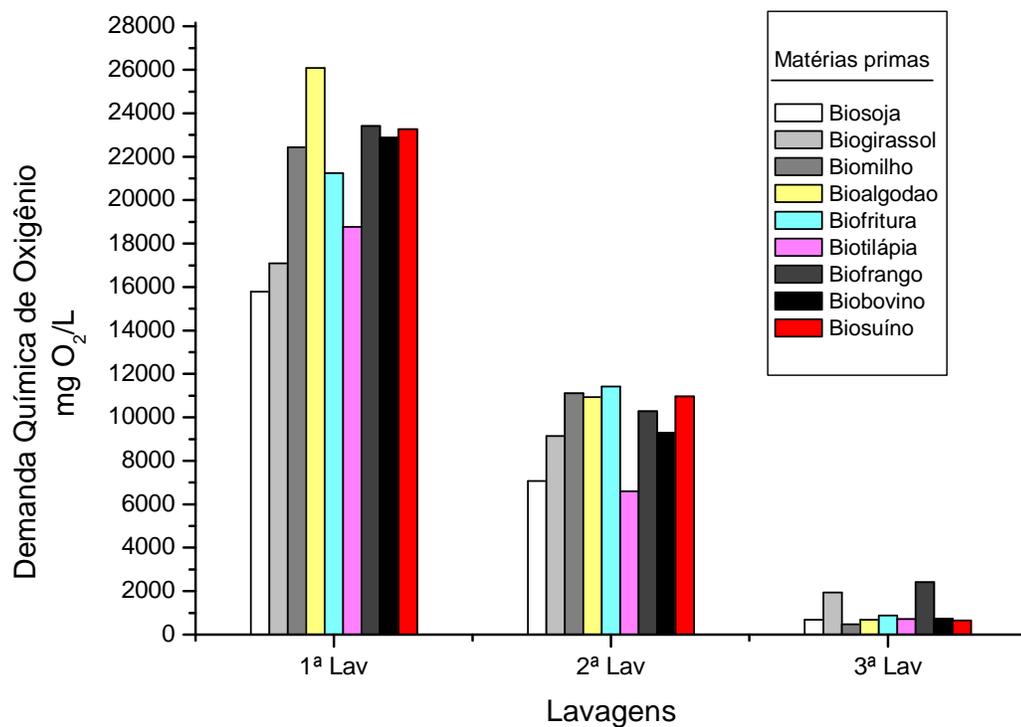


Figura 1. Resultados de Demanda Química de Oxigênio de efluentes brutos oriundo do processo de purificação do biodiesel

Diversos autores relataram em suas pesquisas com efluentes provenientes do processo de purificação úmida do biodiesel de diversas oleaginosas (animal e vegetal), valores elevados de demanda química de oxigênio. Braga (2012), utilizando efluente oriundo da purificação de biodiesel metílico de óleo e gordura de vísceras de tilápia encontrou a DQO de 25140.58 ± 1415.44 , 21376.81 ± 3285.78 e $16275.83 \pm 2132.93 \text{ mg O}_2/\text{L}$ para primeira, segunda e terceira água de lavagem respectivamente. Granjeiro (2009) encontrou valores de DQO de 8000.0 , 7200.0 e $5500.0 \text{ mg O}_2/\text{L}$ para o efluente de biodiesel etílico de soja e 9500.0 ; 8000.0 e $6400.0 \text{ mg O}_2/\text{L}$ para efluente de biodiesel etílico de óleo de fritura residual para primeira, segunda e terceira água de lavagem respectivamente. Zanetti (2011) obteve o valor de DQO de

1150289.63 mg O₂/L para efluente oriundo da purificação de biodiesel metílico de girassol. Berrios e Skelton (2008) obtiveram DQO de 18362.0 mg O₂/L na água de lavagem do biodiesel de óleo residual de fritura. Jaruwat *et al.*, (2010) obtiveram valores altíssimos de DQO na faixa de 312000.0 a 588800.0 mg O₂/L para efluente do biodiesel de óleo de fritura residual.

As diferenças observadas nos valores de DQO entre os pesquisadores podem ser atribuídas a vários fatores, tais como: origem das matérias primas, suas características físico-químicas (índice de acidez, umidade e outras impurezas), tipo de álcool utilizado na reação, processo e as condições de purificação de biodiesel empregada, isto é, com e/ou sem a recuperação do álcool antes do início da lavagem do biodiesel.

Os valores dos parâmetros físico-químicos obtidos por vários autores corroboram com os encontrados nesta pesquisa, isto é, observou-se uma variabilidade grande entre os efluentes oriundos do tratamento do biodiesel com matérias primas de diferentes óleos e gorduras pesquisadas. Observou-se que há uma necessidade de proceder com o tratamento dos efluentes antes do seu lançamento em recursos hídricos e este fato serve de alerta para indústria do biodiesel e seus possíveis impactos ambientais, visando atender a legislação ambiental do Brasil, (CONAMA, 430/2011 e SEMACE, 154/2002).

Conclusões

Pode-se concluir que o processo de lavagem (purificação) úmida do biodiesel obtido por reação de transesterificação alcalina remove os contaminantes remanescentes na fase éster gerados no processo de produção de biodiesel após a decantação da mistura reacional.

O elevado valor encontrado da demanda química de oxigênio (DQO) poderá impactar o ambiente se lançado em recurso hídrico sem tratamento adequado, indicando a necessidade de tratamento dos efluentes da indústria de biodiesel para adequá-los aos padrões de lançamento estabelecidos pelos órgãos ambientais do Brasil.

O parâmetro condutividade embora não controlado pelos órgãos ambientais foi observado nos efluentes, indicando a necessidade de estudos para avaliar os seus efeitos adversos nos organismos aquáticos.

Os resultados mostraram que, independentemente da matéria prima empregada na produção de biodiesel, os efluentes gerados apresentam valores elevados de carga inorgânica e orgânica sendo necessária aplicação do tratamento do efluente antes do seu lançamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem as instituições CAPES, CNPq, FINEP, FUNCAP, NUTEC e UFC por disponibilizarem os recursos financeiros e infraestruturas para a realização da pesquisa.

Referências Bibliográficas

- ANP, Agência Nacional De Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2013). Biocombustíveis. Biodiesel. Autorização para Produção de Biodiesel. Acesso em maio de 2013, disponível em www.anp.gov.br
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2005) Regulamento Técnico para Óleos vegetais, Gorduras vegetais e Creme vegetal, *Resolução nº 270 de 22 de setembro de 2005*. Acesso em Jun 2013, disponível em http://www.oliva.org.br/pdf/RDC_270_2005_oleos_gorduras_vegetais_azeite_de_oliva.PDF.
- AOCS, American Oil Chemists Society (1993), *Official methods and recommended practices of the AOCS*, 3ª ed., American Oil Chemists Society, Champaign, IL., 63pp.
- APHA, AWWA, WPCF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed. (Eaton, A.D. Clesceri, A.E., Rice EW and Greenberg, A.E., Eds.), American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federeation, Washington D.C.
- Berrios, M., Skelton, R.L. (2008) Comparison of purification methods for biodiesel, *Chem. Eng. J.*, **144**, 459–465.
- Braga, E. A. S. (2012) Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de tilápia, *Tese Doutorado em Engenharia Civil, (Área de Concentração: Saneamento Ambiental), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará*, Fortaleza, 129 pp
- Campos, A. (2006) Biodiesel e agricultura familiar no Brasil: resultados socioeconômicos e expectativa futura. In: *Futuro da Indústria: Biodiesel*. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – MDIC, Instituto Euvaldo Lodi – IEL/Núcleo Central, 49-68, 145 pp
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente (2011) Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, Brasília, *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil*. Acesso em 10 de maio de 2013, disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>
- Freedman, B., Butterfield, R., Pryde, E. H. (1986) Transesterification kinetics of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**(10), 1375-1380
- Grangeiro, R. V. T. (2009) Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel, *Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba*, Paraíba. 40 pp
- Instituto Adolfo Lutz (2005) Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4ª ed, São Paulo, 1020 pp.
- Jaruwat, P., S. Kongjao, *et al.* (2010) Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment, *Energy Conversion and Management*, **51**(3): 531-537.
- Knothe G., Gerpen J.V., Krahl J., Ramos L.P. (2006) *Manual Biodiesel*, Edgard Blücher 340 pp
- Marques, M. V., Fontoura, L. A. M. (2009) A química do biodiesel. Universidade Federal do Ceará, Curso apresentado ao projeto de desenvolvimento de competências e de especialistas em tecnologia e gestão do biodiesel, Universidade Federal do Ceará.
- MME, Ministério de Minas e Energia (2008) *Balço Energético Nacional*, Acesso em 21 abril de 2013, disponível em www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html.
- Pohling, R. (2009) Reações Químicas na análise de água. Fortaleza: Ed. Arte Visual Gráfica e Editora Ltda, 334 pp.
- SEMACE, Superintendência Estadual do Meio Ambiente de Ceará (2002) Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, *Portaria nº 154, de 22 de julho de 2002, Diário Oficial do Estado [do] Ceará*, Poder Executivo, Fortaleza, **187**, 32-34. Acesso em 10 de maio de 2013, disponível em <http://imagens.seplag.ce.gov.br/pdf/20021001/do20021001p01.pdf>

- Sperling, M. V. (2005) Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, *Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, 3ª ed., UFMG, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 452 pp.
- TECBIO, Tecnologia Bioenergética (2004) *Manual de Metodologia analítica de biodiesel*. Fortaleza, 35pp.
- Vieira, J. N. S. (2006) A agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil. In: *Futuro da Indústria: Biodiesel*. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – MDIC, Instituto Euvaldo Lodi – IEL/Núcleo Central, 37-48 145 pp
- Zenatti, D. C. (2011) Tratamento e aproveitamento de resíduos da produção de biodiesel: Água residuária e glicerol. 2011. 128 f. *Tese Doutorado em Engenharia Agrícola, Área de Concentração: Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Casca*.