

Avaliação da biodegradabilidade das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel produzido com óleo extraído das vísceras de tilápia

Erika de Almeida Sampaio Braga, Marisete Dantas de Aquino,
Jackson de Queiroz Malveira, José Capelo Neto, Cristiane Duarte Alexandrino

RESUMO: Para evitar o descarte de vísceras de tilápia no solo e nas águas do açude Castanhão, localizado no nordeste do Brasil, estado do Ceará, evitando possíveis impactos ambientais, vem sendo estudado a viabilidade de produção de biodiesel, gerado a partir de fontes de energia renováveis, cuja matéria-prima pode ser derivada de vegetais ou animais. Baseado neste contexto, o objetivo da presente pesquisa foi avaliar a biodegradabilidade das águas de lavagem, um efluente com alta carga de matéria orgânica, que são geradas na etapa de purificação do biodiesel. Diante dos resultados obtidos, pode-se verificar que, apesar das águas de lavagem apresentarem presença de compostos de difícil degradação, tais como óleos e outros compostos provenientes dos produtos e reagentes utilizados, existem meios executáveis de se tratar estes efluentes. Os parâmetros selecionados para quantificar o teor de matéria orgânica foram a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a relação entre eles para avaliar a biodegradabilidade. As análises físico-químicas para caracterização seguiram os procedimentos descritos em (APHA, 2005).

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Referências em Biocombustíveis (LARBIO) da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC).

PALAVRAS-CHAVE: Águas de lavagem, biodegradabilidade e impactos ambientais.

ABSTRACT: In order to prevent the discharge of tilapia offal into the soil and waters of the Castanhão Weir, in northeastern Brazil, Ceará State, and avoiding possible environmental impacts, it has been examined the feasibility of biodiesel production, generated from renewable energy sources, whose raw material can come from animal or plants. Based on this, the goal of this study was to evaluate the biodegradability of washing waters, an effluent with high load of organic matter, generated in the step of biodiesel purification. The results evidenced that despite washing waters have had compounds with difficult degradation, such as oils and other compounds derived from the products and reagents used, there are executable means to treat these effluents. The parameters selected to quantify the organic matter content were the Biochemical Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD) and the ratio between them to assess the biodegradability. Physical and chemical analyses employed for characterization have followed the procedures as described in (APHA, 2005).

This research was developed at the Laboratory of References in Biofuels (LARBIO) of the Foundation Center for Industrial Technology of the Ceará State (NUTEC).

KEY WORDS: Washing waters, biodegradability and environmental impacts.

INTRODUÇÃO

Com o aumento da poluição e diminuição dos recursos não renováveis, vem-se buscando a utilização de novas fontes de energia oriundas de fontes renováveis. Segundo (HOLANDA, 2006), o biodiesel é uma denominação genérica para combustíveis e aditivos derivados de fontes renováveis e, comparado ao óleo diesel derivado do petróleo, pode reduzir em 78% as emissões líquidas de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em

90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. No nordeste do Brasil, estado do Ceará, o açude Castanhão, em virtude da criação de grande quantidade de tilápias (*Oreochromis niloticus*), para fins de consumo humano, está sendo estudada a viabilidade de se produzir biodiesel, uma fonte de energia renovável, usando como matéria-prima o óleo extraído das vísceras das tilápias. Como vantagem, também se evita o descarte destas vísceras nas águas do açude solo adjacente, evitando-se a poluição destes ambientes, pois sabe-se

que as vísceras são materiais com elevados teores de compostos orgânicos de difícil degradação. Quando lançadas no solo, estas vísceras podem alcançar mananciais de água, por carreamento superficial ou infiltração. Elas não se dissolvem e nem se misturam na água, formando uma camada densa na superfície que impede as trocas gasosas e a oxigenação, causando a mortandade de espécies aquíferas, tornando-se um problema para os rios e lagoas e podendo ainda impermeabilizar os solos (figura 1).



FIGURA 1. Exemplo de degradação dos recursos hídricos provocada pela disposição inadequada das vísceras.

O biodiesel é derivado de muitas matérias-primas, tais como, óleos vegetais e gorduras animais, mas o aproveitamento do óleo extraído das vísceras das tilápias para a produção de biodiesel, surge como uma excelente matéria-prima alternativa, pois além da contribuição para minimizar os problemas de poluição ambiental que estão sendo gerados por falta de destino adequado, as vísceras representam um subproduto da agroindústria animal, não sendo empregados para o consumo direto na alimentação humana (NUTEK, 2008).

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos, mas, a transesterificação é o processo mais utilizado e mais viável economicamente. Consiste de uma reação química, chamada de transesterificação, onde um óleo ou gordura (triglicerídeo) reage com um álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalisador (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio). A reação de transesterificação tem como produto o biodiesel (éster) e como sub-produto a

glicerina bruta que são separados por decantação. Quando se trabalha com metanol, recomenda-se uma razão molar de metanol/óleo 6:1 para assegurar uma máxima conversão de triglicerídeos a ésteres. Segundo a literatura, para a transesterificação proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo deve ser inferior a 0,5% (KNOTHE et al, 2006).

Como a reação de transesterificação é uma reação reversível, é preciso um excesso de álcool para formação dos produtos (biodiesel e glicerina). Desta forma, os excessos constituem sobras que estão presentes nas fases resultantes da reação. Durante a transesterificação alcalina também, são formados sabões, que são sais de sódio de ácidos graxos livres (AGL). Os ácidos graxos livres são componentes naturais de óleos e gorduras que são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre glicerina e ácidos graxos chamados triglicerídeos e pertencem à classe dos lipídeos (MORETTO e FETT, 1989). Caso a quantidade de álcool não seja suficiente, o biodiesel terá monoglicerídeos e diglicerídeos, produtos intermediários da reação (DIAS, 2009). Por isso torna-se necessário a etapa de purificação, a lavagem com água, para que estas impurezas sejam removidas. Segundo o Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas (SRBT, 2006), no processo de produção de biodiesel que geram efluentes na lavagem, a DBO do efluente é em torno de 3.000 a 4.000 mgO₂/L, enquanto que a DQO é de 60.000 a 80.000 mgO₂/L. Desta maneira, a água de lavagem do biodiesel é rica em metanol, além de outros subprodutos, que acabem sendo descartados sem nenhum tipo de tratamento. O impacto ambiental causado por este tipo de efluente é de difícil avaliação, em função da variedade de compostos oriundos da matéria-prima, reagentes, produtos e subprodutos do processo (GRANGEIRO, 2009).

Sendo assim, o processo de produção de biodiesel, apesar de suas vantagens ambientais, tanto na redução de gases, como no lançamento no solo e na água dos resíduos, apresenta sérios inconvenientes como a elevada produção de efluentes, provenientes das etapas de purificação que envolvem a lavagem, filtração e secagem do produto final, sendo a etapa de lavagem é uma das mais importantes e cruciais pois tem como objetivo a retirada destes resíduos de distintas naturezas (ALVES, 2007).

Em paralelo, é fundamental a realização de estudos para a caracterização destas águas de lavagem a fim

de enquadrá-las dentro dos parâmetros ambientais estabelecidos pela Legislação Ambiental Federal a Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores tendo como prioridade a preservação dos corpos hídricos e, a Legislação Ambiental Estadual a Portaria nº 154 da Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE), de 22 de julho de 2002, que dispõe sobre condições e padrões para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Para a avaliação do impacto e eficácia das medidas de controle, é necessário a quantificação das cargas poluidoras afluentes ao corpo d'água. Em geral, utilizando métodos tradicionais de lavagem, para cada litro de biodiesel produzido, são necessários, no mínimo, 3 litros de água de lavagem. As águas de lavagem resultantes do processo de lavagem do biodiesel, apresentam-se quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico (DE BONI, 2008).

A introdução da carga orgânica em um corpo d'água causa o decréscimo de oxigênio dissolvido que é o principal efeito ecológico da poluição orgânica. Entretanto, é de grande importância o fornecimento adequado de oxigênio no tratamento de esgotos por processo aeróbio para que os microrganismos possam realizar os processos metabólicos conduzindo a degradação da matéria orgânica.

Devido à grande variedade de compostos orgânicos nas águas residuárias (esgotos e efluentes industriais) é impraticável uma identificação individual de todos eles. Assim, a determinação quantitativa dos diversos compostos da matéria orgânica nas águas residuárias seria extremamente difícil ou mesmo impossível. Por outro lado, para que se descrevam os processos metabólicos, faz-se necessário que se caracterize quantitativamente o material orgânico, o qual pode se basear em duas propriedades, o material orgânico pode ser oxidado e, o material orgânico que contém carbono orgânico. O material orgânico pode ser quantificado por métodos indiretos empregados que consistem na medição do consumo de oxigênio na oxidação da matéria orgânica, ou seja, pela determinação do consumo de oxigênio na degradação da amostra, calcula-se o conteúdo equivalente de matéria orgânica presente originalmente. Para tanto, são normalmente empregadas duas análises padronizadas, que se baseiam na oxidação do material orgânico, DBO e DQO. Em ambas, as análises, a concentração do material orgânico é determinada

partir do consumo de oxigênio, isto é, de oxidante para a oxidação. As diferenças essenciais entre as análises estão no oxidante utilizado e nas condições operacionais de cada análise. É fundamental salientar que os compostos orgânicos avaliados nos testes podem ser divididos em dois grupos, os biodegradáveis que são os compostos que podem ser oxidados pelo oxigênio e os não biodegradáveis como, por exemplo, determinados tipos de detergentes e derivados do petróleo (DOS SANTOS, 2007).

A DBO representa de forma indireta a quantidade de matéria orgânica biodegradável que foi consumida pelos microrganismos aeróbios presentes no sistema aquático e constitui um importante parâmetro na caracterização de seu grau de poluição (BAIRD, 2002). Porém é uma medida imprecisa, pois não considera a atividade de microrganismos anaeróbios. Em tratamento de efluentes a DBO é um parâmetro importante para o controle da eficiência das estações, tanto de tratamento por processos biológicos aeróbios e anaeróbios, bem como processos físico-químicos.

A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica e inorgânica de um efluente, nas condições específicas da análise, utilizando um oxidante forte, tal como o dicromato de potássio em meio ácido e com um catalisador a base de prata. A análise dos valores de DQO em efluentes e em águas de superficiais é uma das mais expressivas análises para determinação do seu grau de poluição.

Os valores de DQO normalmente são maiores que os da DBO, sendo a análise realizada em um prazo menor e em primeiro lugar, orientando a análise de DBO. A análise da DQO é útil para detectar a presença de substâncias resistentes à degradação biológica. O aumento da concentração da DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial. Assim, pode-se considerar que a DQO é a demanda total de O_2 , devido à substâncias recalcitrantes (não biodegradáveis) somada à demanda de O_2 devido à substâncias biodegradáveis (ROCHA et al, 2009).

AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE

Através da relação entre a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO), é possível estimar a biodegradabilidade desses compostos e seu impacto ambiental em um corpo receptor. A biodegradabilidade de um determinado efluente líquido tem sido, muitas vezes, expressa pela

relação entre os valores obtidos analiticamente tanto para DQO como para DBO (Claas e Maia, 1994). Uma boa estimativa da biodegradabilidade pode ser obtida pela relação dada na equação 1.

$$F_b = \text{DBO} / 0,65 \cdot \text{DQO} \quad (1)$$

Onde:

A constante 0,65 é adotada para efluentes primários industriais.

F_b = fator de biodegradabilidade (varia de 0 a 0,1)

De acordo com o fator de biodegradabilidade (F_b), quanto menor a relação DBO/DQO, ou seja, mais próxima de zero, menor a biodegradabilidade deste efluente e, consequentemente, maior o impacto sobre o meio ambiente.

AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE

A DBO também avalia a tratabilidade biológica de um efluente, quanto maior o valor da DBO, maior a labilidade biológica dos compostos orgânicos presentes num dado efluente. Por outro lado, a recalitrância desta mesma carga orgânica pode ser avaliada pela DQO. Assim, para um mesmo efluente, a relação DQO/DBO expressa muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na degradação da carga orgânica presente. Para um dado efluente, se a relação DQO/DBO < 2,5 o mesmo é facilmente biodegradável. Se a relação $5,0 < \text{DQO/DBO} \leq 2,5$ este efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável de carga orgânica, e se $\text{DQO/DBO} > 5$, então o processo biológico tem muito pouca chance de sucesso, e a oxidação química aparece como um processo alternativo (JARDIM e CANELA, 2004).

Diante disto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a biodegradabilidade das águas de lavagem provenientes da lavagem aquosa do biodiesel produzido a partir do óleo extraído das vísceras de tilápia, para evitar que sejam lançadas fora dos padrões estabelecidos pelas legislações ambientais vigentes, minimizando os possíveis impactos que possam causar em corpos receptores.

METODOLOGIA

As águas de lavagem utilizadas neste estudo foram provenientes de doze (12) reações de transesterificação para a produção do biodiesel sempre sob as mesmas

condições reacionais padronizadas de razão molar MeOH/óleo 6:1; 0,5% de NaOH, realizadas em escala de bancada de laboratório. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Referências em Biocombustíveis (LARBIO) Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), assim como também os posteriores processos de purificação da fase éster (biodiesel), a etapa de lavagem aquosa e as análises de DBO e DQO. Pesou-se 200 g do óleo extraído das vísceras de tilápia e pré-tratado em balão volumétrico de 1000 ml de fundo chato esmerilhado com duas bocas, que foi levado para aquecimento em chapa aquecedora sob agitação magnética constante, no qual adicionou-se a solução catalítica de hidróxido de sódio e metanol, para homogeneização da mistura à temperatura de 60°C por um tempo de 45 minutos de tempo de reação.

O processo de lavagem ocorreu com a mesma proporção de 20% de água destilada em relação à massa do biodiesel. A água foi adicionada ao funil de separação contendo o biodiesel e em seguida foi promovida uma forte agitação para maior interação das partes e com isso retirada as impurezas, pois elas possuem uma maior afinidade com a fase aquosa. Depois da agitação, a mistura foi transferida para um funil de separação para separação por decantação, das fases oleosa (biodiesel) e aquosa. No total foram geradas trinta e seis (36) águas de lavagem, sendo três por reação, provenientes das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem. Os parâmetros DBO e DQO foram analisados em triplicata em cada uma das três águas de lavagem. Da primeira até a décima segunda reação o biodiesel produzido foi submetido a uma purificação por meio da lavagem aquosa, processo esse em que se adicionou água destilada ao biodiesel por três vezes consecutivas, obtendo-se assim uma 1^a, uma 2^a e uma 3^a água de lavagem. As amostras provenientes de cada uma das doze reações de transesterificação foram diluídas transferindo-se 5,0 ml para um balão volumétrico de 1000 ml e o volume completado com água destilada. De cada diluição, foram realizadas em triplicata as análises físico-químicas de DQO e DBO onde foram seguidos os procedimentos descritos em (APHA, 2005).

As concentrações obtidas para as doze 1^{as} águas de lavagem de cada triplicata foram somadas para se obter um resultado médio. Fez-se o mesmo procedimento para as 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem. Com os resultados médios de cada parâmetro foi feito uma estatística descritiva e gráficos caixa tipo boxplot através do programa The R Project for Statistical Computing.

DETERMINAÇÃO DA DBO (5210 B. APHA, 2005)

A DBO determina a quantidade de oxigênio necessária para a degradação bioquímica da matéria orgânica durante o período de incubação de cinco dias. Primeiramente preparou-se a água para fazer a diluição das amostras, aerando-se água destilada e adicionando-se a cada litro de água, um (1) ml de solução de tampão fosfato, um (1) ml de solução de sulfato de magnésio, um (1) ml de solução de cloreto de cálcio e um (1) ml de cloreto férrico. Em seguida, encheram-se 2 frascos de DBO, identificados como frasco 1 e 2, com água de diluição; Colocou-se água de diluição até o meio em dois frascos de DBO, identificados como frasco 3 e frasco 4. Introduziu-se o volume da amostra de água de lavagem nos frascos 3 e 4 e completou-se o volume com água de diluição. Colocou-se o frasco 1 e 3 em incubadora a 20°C por cinco dias. Determinou-se imediatamente o OD (oxigênio dissolvido) nos frascos 2 e 4; utilizando o método de Winkler modificado (titulação de iodometria). Determinou-se OD nos frascos 1 e 3 após cinco dias. Calculou-se a concentração de DBO segundo a equação 2:

$$\frac{\text{DBO em mgO}_2/\text{L} = (A - B) \times 100}{\% \text{ de diluição}} \quad (2)$$

Onde:

A = concentração de OD no frasco analisado de imediato (frasco 4)

B = concentração de OD no frasco de 5 dias (frasco 3)

DETERMINAÇÃO DA DQO (5220 B. APHA, 2005)

Foram preparadas soluções diluídas das três águas de lavagem, transferindo-se uma alíquota de 5,0 ml

das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem para um balão volumétrico de 1000 ml e aferindo-se com água destilada e, em seguida, pipetou-se 6 ml de cada diluição e transferiu-se para tubos de ensaios. Em todos os tubos de ensaios, adicionou-se 2,0 ml de solução digestora e 4,0 ml de solução catalítica. Em seguida, os tubos de ensaios contendo as amostras e o branco (água destilada + reagentes) foram colocados na autoclave, sob temperatura de 120°C e pressão de 1 atmosfera (atm), por 1 hora para digestão, em sistema fechado. Terminado o tempo de digestão, os tubos de ensaios foram retirados da autoclave, esfriados e os conteúdos transferidos para erlenmeyres e titulados com solução padrão de sulfato de ferro II e amônio em presença do indicador ferroína. Calculou-se a concentração de DQO segundo a equação 3:

$$\text{DQO em mgO}_2/\text{L} = (V_b - V_a) \times M \times 8.000 \times f/V \quad (3)$$

Onde:

V_b = volume de sulfato ferroso gasto na titulação do branco

V_a = volume gasto de sulfato ferroso na titulação da amostra

M = molaridade do sulfato ferroso amoniacal

V = volume da amostra (ml)

f = fator de diluição, caso exista

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 e as figuras 2 e 3 mostram os resultados médios obtidos do somatório para as concentrações da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) das 1^{as}, 2^{as} e 3^{as} águas de lavagem de cada uma das 12 reações de transesterificação e a comparação destes resultados, respectivamente.

TABELA 1
Resultados médios de DBO e DQO nas amostras utilizadas neste estudo

Águas de lavagem	Resultados médios DBO (mgO ₂ /L)	Resultados médios DQO (mgO ₂ /L)
1 ^{as}	12.653,62 (± 810,81)	25.140,58 (± 1.415,44)
2 ^{as}	10.688,40 (± 1.642,89)	21.376,81 (± 3.285,78)
3 ^{as}	4.068,96 (± 1.066,47)	16.275,83 (± 2.132,93)

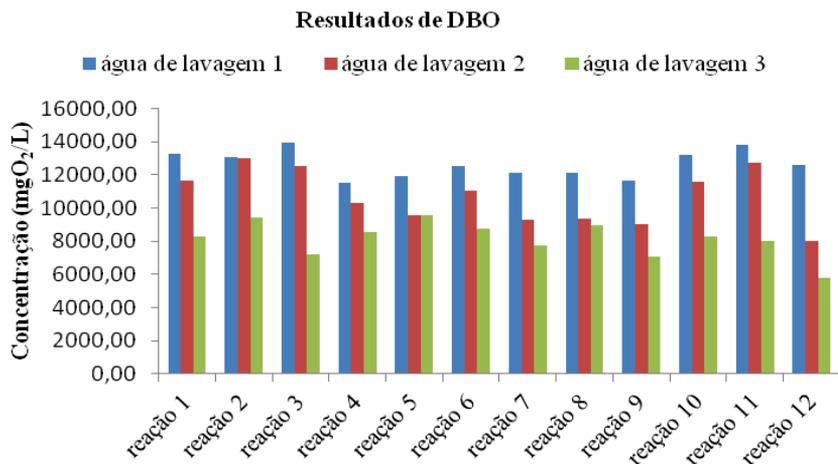


FIGURA 2.
Comparação dos resultados obtidos de DBO entre as águas de lavagem.

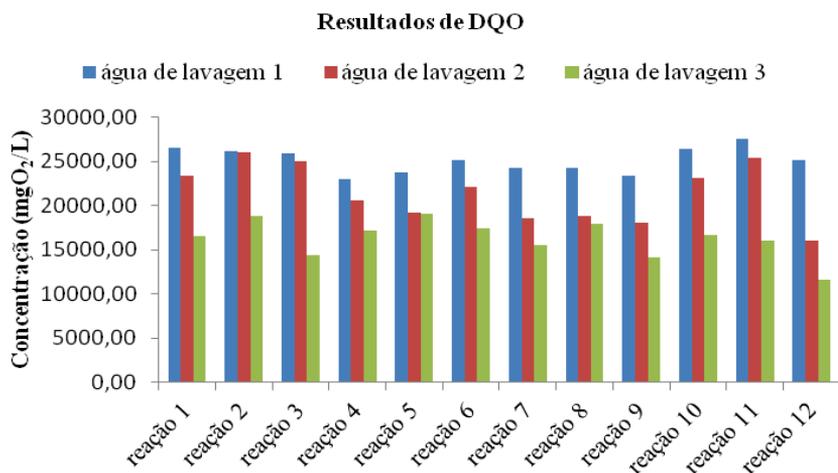


FIGURA 3.
Comparação dos resultados obtidos de DQO entre as águas de lavagem.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que as concentrações de DBO foram bastante elevadas para as três águas de lavagem, indicando que há a presença de matéria orgânica nas águas de lavagem e grande necessidade de oxigênio para os microrganismos degradarem os compostos orgânicos.

Sabe-se que as moléculas orgânicas de estruturas complexas e altos teores energéticos são utilizadas pelos organismos heterotróficos como fonte de alimento e energia. Como existem bactérias, protozoários e uma série de organismos heterotróficos que se alimentarão da matéria orgânica existente nas

águas de lavagem, o consumo de oxigênio por estes microrganismos é muito grande. Para que ocorra esse processo de nutrição e conseqüente liberação de energia, é necessário que os organismos aeróbios respirem. Quando esses microrganismos respiram, utilizam uma certa quantidade de oxigênio, isto é, provocam uma demanda de oxigênio. Vê-se, pois, que a DBO nada mais é do que a medida das necessidades respiratórias de uma população microbiológica. O lançamento destas águas de lavagem com alto valor de DBO irá provocar o consumo de oxigênio do corpo receptor, podendo chegar ao nível de anoxia total.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que as concentrações de DQO foram também bastante elevadas e maiores que as concentrações de DBO para as três águas de lavagem, indicando a presença de compostos orgânicos não biodegradáveis (recalcitrantes) nas amostras. Estes compostos orgânicos, quando despejados na forma de efluentes não tratados em corpos receptores, causam depleção da concentração de oxigênio, por serem oxidados em dióxido de carbono (CO_2) e água, mediante ação de microrganismos e, a diminuição do oxigênio causa alterações no ecossistema aquático.

Tanto para a DQO como para a DBO, pode-se observar que, as 3^a águas de lavagem apresentaram as menores concentrações, o que era também esperado, já que a etapa de lavagem tem como objetivo arrastar os contaminantes formados durante o processo de produção de biodiesel.

A Resolução CONAMA Nº 430/2011, no Capítulo II, Seção II, Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes, não estabelece valores padrões de DBO e DQO para lançamento, mas diz que:

“Art 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedçam as condições e padrões previstos neste Artigo, resguardadas outras exigências cabíveis.”

A Portaria SEMACE Nº 154/2002, estabelece no artigo 4º, § 2º, o valor máximo de 60,0 mgO_2/L para DBO em seus padrões de lançamento, onde se lê:

Art 4º. “Art. 4º As indústrias ou qualquer fonte poluidora localizadas em áreas não dotadas de Rede Pública de Esgoto provida de Sistema de Tratamento, deverão possuir Estação de Tratamento Própria, de maneira a atender aos padrões de qualidade dos cursos de água estabelecidos em função de sua classe, segundo seus usos preponderantes, bem como a enquadrar seus despejos líquidos aos seguintes padrões:

§ 2º. “devido as características específicas, os efluentes provenientes de sistemas de lagoas de estabilização deverão obedecer aos mesmos padrões estabelecidos para o Art 4º, com exceção dos seguintes:

II – Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) da amostra filtrada em filtro de fibra de vidro e poro com diâmetro (\varnothing) entre 0,7 à 1,0 μm : 60,0 mgO_2/L .

E o valor máximo de 200,0 mgO_2/L para DQO em seus padrões de lançamento, onde se lê:

VIII – Demanda Química de Oxigênio (DQO): 200,0 mgO_2/L

A tabela 2 abaixo mostra o fator de biodegradabilidade (F_b) e a tratabilidade das águas de lavagem.

TABELA 2
Fator de biodegradabilidade (F_b)
e o valor de tratabilidade das amostras

Águas de lavagem	Fator de biodegradabilidade (F_b)	Valor de tratabilidade
1 ^{as}	0,77	1,99
2 ^{as}	0,77	2,00
3 ^{as}	0,38	4,00

O fator de biodegradabilidade (F_b) varia de 0 a 1,0 e quanto mais próximo de zero, indica que menos biodegradável é o efluente. Observa-se na tabela 2, que as 1^{as} e 2^{as} águas de lavagem apresentam valores de F_b mais próximas de 1,0 enquanto as 3^{as} águas de lavagem apresentam o valor de F_b mais próximo de zero. Apesar das 3^{as} águas de lavagem apresentarem as menores concentrações de DQO e DBO, o valor do F_b indica que são menos biodegradáveis que as duas primeiras. Isto pode ser justificado pelo fato de que os compostos orgânicos presentes e mais facilmente oxidáveis foram extraídos pelas duas primeiras águas, permanecendo nas 3^{as} águas os compostos recalcitrantes, isto é, os compostos que não foram oxidados nem pelos microrganismos e nem pelo agente oxidante, o dicromato de potássio.

Analisando-se a relação entre DQO e DBO, de acordo com a labilidade biológica dos compostos orgânicos presentes nas águas de lavagem, observa-se na tabela 2, que as 3^{as} águas de lavagem apresentam o maior valor de tratabilidade ($5,0 < \text{DQO}/\text{DBO} > 2,5$), indicando que este efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável de carga orgânica (JARDIM e CANELA, 2004). O processo mais indicado seria a oxidação química. Observa-se ainda que o valor do fator de biodegradabilidade para as 3^a águas de lavagem corrobora com o valor de tratabilidade, pois quanto menos biodegradável, menor será a capacidade dos microrganismos de quebrarem as ligações existentes entre os elementos que compõem os compostos orgânicos presentes nas água de lavagem.

Pelos resultados obtidos, percebe-se que estas águas de lavagem, são efluentes com elevadas cargas orgânicas, e, sendo assim, a etapa de lavagem para purificação do biodiesel por meio da lavagem aquosa, merece especial atenção por parte dos pesquisadores quanto as quantidades de reagentes utilizados, bem como os meios de tratamento e reaproveitamento dos efluentes gerados no processo (GOLDANI e DE BONI, 2008).

(GOLDANI E DE BONI, 2008) realizou diferentes tipos de tratamentos testes em águas de lavagem na tentativa de atingir índices não somente para descartar em algum corpo d'água, mas também para reaproveitamento no próprio processo. Para isso, o pesquisador adotou os seguintes procedimentos: adição de ácido acético (solução 0,01% v/v), lavagem com água quente, utilização de filtros constituídos de areia grossa, areia fina e britas de diferentes tamanhos, além da utilização de papel-filtro entre as camadas formadas por esses materiais. Outro procedimento adotado na realização do tratamento da água de lavagem foi a utilização de um Jar test, para definir qual a dosagem ótima/econômica quando usado os agentes floculantes, sulfato de alumínio e sulfato ferroso.

Através dos testes realizados, (GOLDANI E DE BONI, 2008) percebeu-se que existem meios executáveis de se tratar um resíduo com alta carga poluidora como esse. Além disso, o tratamento químico com agentes floculantes mostrou-se economicamente viável, tendo em vista que, para uma indústria de porte médio com produção diária de biodiesel de 100.000 litros (L), o custo de tratamento da água de lavagem

não chega a 0,7% do faturamento anual da empresa além da possibilidade de reuso da água tratada no próprio processo.

ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi feito em todos os parâmetros analisados uma estatística descritiva através do programa The R Project for Statistical Computing. Também foram providenciados os gráficos de caixa tipo boxplot, para auxiliar na avaliação da eficiência das lavagens para os valores de DBO e DQO. No boxplot, dentro da caixa, as linhas horizontais expressam os valores de 25 (primeiro quartil), 50 (mediana) e 75% (terceiro quartil) e o quadrado expressa a média aritmética. Quando o quadrado coincide com a linha horizontal, significa que a média é igual a mediana.

As hastas inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior ao limite inferior e do quartil superior até o maior valor não superior ao limite superior; os pontos fora destes limites são considerados valores discrepantes (outliers). A diferença entre os quartis, é uma medida da variabilidade dos dados.

As tabelas 3 e 4 são um complemento do boxplot com os valores pontuais mostrados nos gráficos e as figuras 4 e 5 são os boxplot mostrando a variabilidade dos resultados da DBO e da DQO entre cada água de lavagem, respectivamente. Teoricamente, a última água de lavagem (3ª) é para apresentar as menores concentrações dos parâmetros analisados, o que foi comprovado neste estudo.

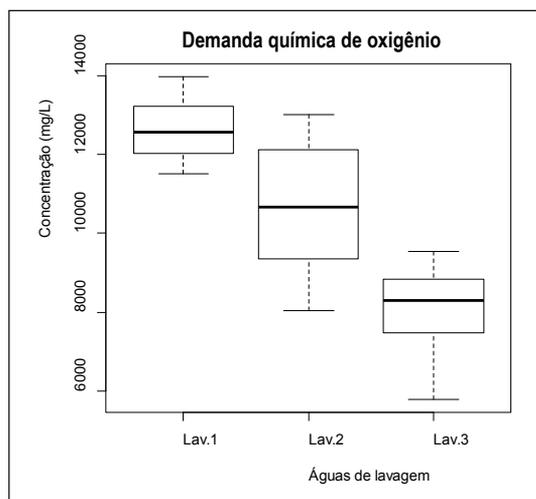


FIGURA 4. Variabilidade dos resultados de DBO entre as águas de lavagens.

TABELA 3
Valores do menor elemento (mín), primeiro quartil (1st Qu), mediana, média e terceiro quartil (3rd Qu)
para os resultados de DBO

	Min.	1st Qu.	Mediana	Média	3rd Qu.	Max.
Lavagem 1	11.512,0	12.085,0	12.578,0	12.654,0	13.212	13.973,0
Lavagem 2	8.045,0	9.373,0	10.679,0	10.688,0	11.902,0	13.023,0
Lavagem 3	5.796,0	7.619,0	8.291,0	8.138,0	8.784,0	9.546,0

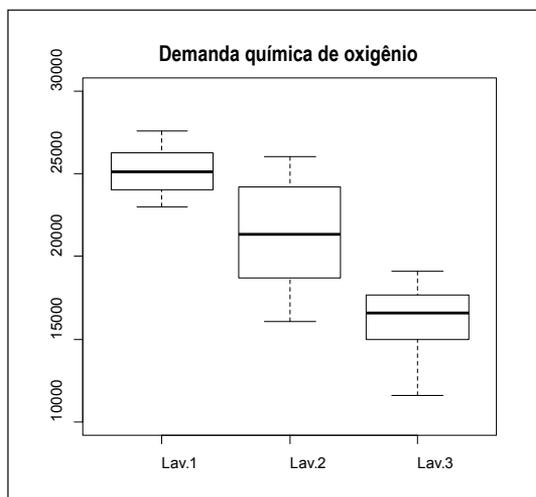


FIGURA 5. Variabilidade dos resultados de DQO entre as três águas de lavagens.

TABELA 4
Valores do menor elemento (mín), primeiro quartil (1st Qu), mediana, média e terceiro quartil (3rd Qu)
para os resultados de DQO

	Min.	1st Qu.	Mediana	Média	3rd Qu.	Max.
Lavagem 1	23.023,0	24.170,0	25.156,0	25.141,0	26.195,0	27.612,0
Lavagem 2	16.090,0	18.746,0	21.358,0	21.377,0	23.804,0	26.047,0
Lavagem 3	11.592,0	15.239,0	16.582,0	16.276,0	17.569,0	19.092,0

Com relação à DBO temos uma distribuição quase totalmente simétrica com a média como o valor de 12.578,0 mgO₂/L muito próxima da mediana com o valor 12.654,0 mgO₂/L para a lavagem 1. O mesmo ocorre para a lavagem 2, com números ainda mais próximos com uma diferença de apenas 9,0 mg/L entre a média e mediana, e também apresentando números menores que os apresentados na lavagem 1. Para a lavagem 3 os valores se apresentam ainda menores e mais uma vez com uma assimetria positiva.

Com relação à DQO temos uma distribuição quase totalmente simétrica com a média com o valor de 25.141,0 mgO₂/L muito próximo da mediana com o valor 25.156,0 mgO₂/L para a lavagem 1. O mesmo ocorre para a lavagem 2, porém apresentando números menores. Para a lavagem 3 os valores se apresentam ainda menores e uma assimetria positiva.

CONCLUSÕES

- De acordo com os resultados obtidos neste estudo para os parâmetros de DBO e DQO, pode-se concluir que, as águas de lavagem resultantes do processo de lavagem do biodiesel, não podem ser lançadas em corpos receptores de acordo com a legislação Federal a Resolução CONAMA N° 430/2011 e a legislação Estadual a Portaria SEMACE N° 154/2002;
- Sendo as águas de lavagem, quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico, estas águas não podem ser lançadas em corpos receptores sem um tratamento para reduzir as cargas poluidoras de origem orgânica;
- É fundamental a realização de estudos para a caracterização destas águas de lavagem a fim de enquadrá-las dentro dos parâmetros ambientais estabelecidos pelas Legislações pertinentes;
- Apesar do alto teor de cargas orgânicas, existem meios de se tratar as águas de lavagem, evitando assim possíveis impactos nos corpos hídricos.

Referências

- ALVES, CARINE TONDO; TORRES, EDNILO ANDRADE. 2007. Otimização do Processo de Lavagem da Planta de Biodiesel da UFBA. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/produção/45.pdf>> Acesso em: 17 abr. 2010.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and wastewater. 181 th edition. American Public Health Association. Washington, DC.
- BAIRD, C. 2002. Química ambiental, tradução da 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil, Brasília, Df, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em 01 nov 2011.
- CEARÁ. Superintendência Estadual do Meio Ambiente. Portaria n° 154, de 22 de julho de 2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Diário Oficial do Estado [do] Ceará, Poder Executivo. Fortaleza, 1 out 2002. N. 187, p. 32-34. Disponível em <<http://www.ceara.com.br/>>. Acesso em 01 de ago. 2010.
- CLAAS, J. C.; MAIA, R. A. M. 1994. Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume. Porto Alegre, SENAI/RS. 664p.
- DE BONI, LUIS ALCIDES BRANDINI. 2008. Tratamento da Glicerina Bruta e Subprodutos Obtidos da Reação de Transterificação de Sebo Bovino Utilizada para Produção de Biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Energia, Ambiente e Materiais) Universidade Luterana do Brasil, Canoas.
- DIAS, F. P. 2009. Aproveitamento de vísceras de tilápia para a produção de biodiesel. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- DOS SANTOS, ANDRÉ BEZERRA. 2007. Avaliação Técnica de Sistemas de Tratamento de Esgotos. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil. 206p.
- FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL DO CEARÁ – NUTEC. 2008. Biopex. Produção de biodiesel a partir do beneficiamento da gordura de vísceras de peixe em mini-usinas automatizadas. Fortaleza.
- GOLDANI, E.; BONI De, L. A. B.; FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELLI, M.. 2008. Tratamento Físico-Químico de Efluentes Líquidos Provenientes da Purificação do Biodiesel. In: REUNIÃO TÉCNICA ANUAL DE AGROENERGIA. Rio Grande do Sul, Anais... Rio Grande do Sul: Simpósio Estadual de Agroenergia. P. 1-5. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br/publicações/download/livro/agroenergia.2008/agroener/trabalhos/outros/Eduardo_Goldani.pdf>. Acesso em: 22 de mai. De 2009.

GRANGEIRO, R. V. T. 2009. Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. 40 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de ciências exatas e da natureza, Universidade Federal da Paraíba – Paraíba.

HOLANDA, A. 2006. Biodiesel e Inclusão Social. Brasília. Câmara dos Deputados, (Série Cadernos de Altos Estudos, 01). P. 13-60.

JARDIM, WILSON F.; CANELA, MARIA CRISTINA. 2004. Fundamentos da Oxidação Química No Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos. UNICAMP. Campinas.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. 2006. Manual do Biodiesel. Traduzido do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, São Paulo – SP.

MORETTO, ELIANE; FETT ROSEANE. 1989. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises. 2. Ed. Ver. Florianópolis: UFSC.

ROCHA, J. C., ROSA, A.H.; CARDOSO, A. A. 2009. Introdução a química ambiental. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS. 2006. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br>>. Acesso em: 22 de set. 2011.

Erika de Almeida Sampaio Braga. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará. Email: andreierika@yahoo.com.br

Marisete Dantas de Aquino Doutora. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará. Email: marisete@ufc.br

Jackson de Queiroz Malveira. Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará. Email: jacksonmalveira@hotmail.com

José Capelo Neto. Universidade Federal do Ceará. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Email: capelo@ufc.br

Cristiane Alexandrino Duarte. Universidade Estadual do Ceará. Email: Cris_ufc@yahoo.com.br

Erika de Almeida Sampaio Braga Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará. Email: andreierika@yahoo.com.br

Marisete Dantas de Aquino Doutora Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará. Email: marisete@ufc.br

Jackson de Queiroz Malveira Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará. Email: jacksonmalveira@hotmail.com

José Capelo Neto Universidade Federal do Ceará. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Email: capelo@ufc.br

Cristiane Duarte Alexandrino Universidade Estadual do Ceará. Email: Cris_ufc@yahoo.com.br