

I-135 - TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Herval Barreto de Oliveira⁽¹⁾

Biólogo pela Universidade Federal de Rio de Janeiro. Mestrando em Engenharia de Biocombustíveis EQ/UFRJ.

Lídia Yokoyama⁽²⁾

D.SC. Prof. Associado do Departamento de Processos Inorgânicos, Escola de Química/UFRJ.

Magali Christe Cammarota

Engenheira Química. D.Sc. em Bioquímica (UFRJ). Professor Associado do Departamento de Engenharia Bioquímica, Escola de Química/UFRJ.

Ana Paula Torres

Química de Petróleo da Gerência de Biotecnologia, Petrobras/Cenpes.

Priscilla Lopes Florido

Química de Petróleo da Gerência de Tecnologias de Tratamento e Reuso de água TTRA, Petrobras/Cenpes.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Processos Inorgânicos Centro Tecnologia-Bloco E, sala 206-Ilha do Fundão - Rio de Janeiro, RJ - Brasil.

RESUMO

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outros tipos de geração de energia. Na etapa final de produção do biodiesel, o produto é lavado diversas vezes com água para remoção de impurezas, gerando grandes volumes de efluentes com características físico-químicas inadequadas para descarte sem tratamento. O presente trabalho tem por objetivo avaliar os processos físico-químicos de coagulação/floculação e flotação na remoção de Turbidez, Óleos e Graxas (OG) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). A remoção de sólidos suspensos coloidais foi estudada em ensaios *Jar Test*, nos quais foram avaliadas as melhores condições de pH e concentração para dois coagulantes: Cloreto férrico e Sulfato de alumínio. Como resultado desta etapa de tratamento foi observado uma redução de 98% na turbidez da amostra. A remoção de óleo emulsionado e turbidez foi avaliada em ensaios de Flotação por ar dissolvido (FAD) nos quais foram estudados dois parâmetros: pressão e reciclo. Nesta etapa, o melhor resultado foi obtido com pressão de 4 bar e reciclo de 30%, reduzindo o teor de óleos e graxas em 77%. Em função de suas características, o efluente gerado na produção do Biodiesel representa um grande desafio para tratamento e enquadramento nos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011, ampliando a necessidade de novos estudos e tecnologias de tratamento para este tipo de efluente.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Efluente, Tratamento, Físico-químico.

INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética, do preço do petróleo bruto e do aquecimento global devido a emissões de gases de efeito estufa, além da poluição ambiental e diminuição rápida no fornecimento de combustíveis fósseis são os principais fatores que levam à busca por fontes de energias alternativas (Atadashi et al., 2011).

Recentemente, o Biodiesel vem recebendo muita atenção por apresentar várias vantagens. Ele fornece uma alternativa ao petróleo, é um combustível renovável não tóxico que permite um balanço de energia favorável e menos emissões nocivas (Nakashimada et al., 2011).

A Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu, a partir de janeiro de 2010, a obrigatoriedade de mistura de 5% de biodiesel em todo óleo diesel consumido no Brasil (B5), exceto óleo diesel marítimo (Diário Oficial da União, 26/10/2009 página 16). Segundo a Assessoria de Imprensa da ANP, tomando por base dados atuais de mercado, esta nova mistura pode gerar uma economia de divisas da ordem de US\$ 1,4 bilhão/ano devido à redução das importações de óleo diesel. E cada litro da nova mistura

diminui em 3% a emissão de CO₂, além de reduzir também a emissão de material particulado (Assessoria de Imprensa/SCI/ANP - 30/12/2009).

Segundo a Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural (SRP), atualmente no Brasil existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP, correspondendo a uma capacidade de produção de 19.533,95 m³/dia. Há ainda 10 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 8 plantas autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras a capacidade de produção poderá ser aumentada em 4.775,79 m³/dia (Boletim Mensal de Biodiesel, agosto de 2012).

Para produção do Biodiesel, óleos e gorduras de origem vegetal ou animal são submetidos a uma reação química de transesterificação na presença de um catalisador alcalino e álcool. Na etapa final de produção do Biodiesel o produto é lavado diversas vezes com água para remoção de impurezas como: resíduos de álcool, glicerol e sabões de sódio ou potássio além de ácidos graxos (Stidham et al., 2000). Durante esta etapa de lavagem e purificação do Biodiesel, são gerados grandes volumes de efluentes, cerca de 20 a 120 litros para cada 100 litros de Biodiesel produzido (Chavalparit, 2009).

Do ponto de vista da preservação ambiental, o efluente desta produção, por apresentar elevado potencial poluidor, necessita de tratamentos adequados de modo a atender as legislações vigentes. Visualmente, o efluente gerado é esbranquiçado, com uma camada de óleo na superfície (Grangeiro, 2009) e apresenta elevada quantidade de óleos e graxas (8.000 a 25.000 mg/L), DQO (70.000 a 180.000 mg/L), turbidez (>500 NTU) e metanol (cerca de 30% m/m), entre outros parâmetros (De Boni, 2007). Estes elevados níveis o tornam um grande desafio para tratamento e enquadramento nos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011, enquanto não surge uma legislação específica para este efluente em particular. Assim, o objetivo principal deste trabalho é avaliar os processos físico-químicos de coagulação/ floculação e flotação na remoção de Turbidez, Óleos e Graxas (OG) e Demanda Química de Oxigênio (DQO).

MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente industrial. O efluente industrial estudado foi proveniente de uma usina de produção de biodiesel que utiliza como matéria prima uma mistura de óleos vegetais e sebo bovino com reação de transesterificação seguindo a rota metílica. Este foi coletado na estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) na etapa de tratamento primário, logo após o separador água óleo (tipo API). Após caracterização, este foi armazenado a 4°C até o momento de sua utilização nos ensaios. Na Tabela 1, são apresentados os equipamentos e metodologias utilizadas para análise do efluente estudado.

Coagulação – floculação. Os ensaios em *Jar Test* (marca Nova Etica, modelo 218-6 LDB) foram realizados com o objetivo de determinar as melhores condições de pH e concentração para dois coagulantes: Cloreto férrico e Sulfato de alumínio, na remoção de sólidos suspensos coloidais. Esta etapa se mostrou necessária já que o efluente apresenta aspecto leitoso, esbranquiçado, indicativo da presença de material coloidal e óleo emulsionado. Os coagulantes empregados nos ensaios foram fornecidos pela Vetec Indústria Química com grau de pureza P.A, sendo empregados na forma de soluções a 100 g/L.

Estudo do efeito das variáveis pH e concentração. Foi realizado um planejamento fatorial com 6 níveis e duas variáveis com triplicata no ponto central. Foram avaliadas concentrações de 250, 500, 750, 1000, 1250 e 1500 mg/L dos coagulantes e pH 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0 (N= 6² + 3), gerando um total de 39 experimentos. Para os ensaios foram tomados 400 mL de amostra, o coagulante dosado e rapidamente o pH ajustado, sob agitação rápida (140 rpm), durante 1 min. Em seguida, a agitação foi reduzida para 30 rpm e os frascos deixados sob esta condição durante 15 min. A agitação foi desligada e esperou-se 20 min de decantação. Após este período, uma amostra do sobrenadante foi coletada e submetida às análises.

Tabela 1: Equipamentos e metodologias utilizadas para análise do efluente estudado

PARÂMETROS	MÉTODO (APHA, 2005)	UNIDADE
pH	Potenciométrico 4500-B	-----
Turbidez	Nefelométrico 2130-B	NTU
DQO	Colorimétrico 5220-D	mg/L
DBO ₅	Respirométrico 5210-D	mg/L
SST	Gravimétrico 2540-D	g/L
SSV	Gravimétrico 2540-E	g/L
Cloretos	Potenciométrico 4500-D	mg/L
Nitrogênio	Quimiluminescência	mg/L
Metanol	RMN	%
Óleos e Graxas	Infravermelho 5520-C	mg/L
Carbono Orgânico	Infravermelho 5310-B	mg/L

Flotação por ar dissolvido (FAD). Após a obtenção das melhores condições de pH e concentração para cada coagulante testado, testes de flotação foram realizados, com e sem adição de coagulantes. Os ensaios de flotação foram realizados em um flotador de bancada em aço inox com volume útil de 4,5 litros e visou à remoção de óleo emulsionado e turbidez que foi determinada em turbidímetro (marca Policontrol, modelo AP 2000). Nesta etapa, foram avaliados dois parâmetros: pressão e reciclo. As pressões testadas foram de 2bar, 3bar, 4bar e 5bar e para cada pressão foi testada uma razão de reciclo de 30%, 40% e 50%.

A eficiência dos processos estudados foi avaliada através da remoção de turbidez, DQO e Óleos e Graxas. As metodologias experimentais e procedimentos analíticos empregados neste trabalho apresentam como referência o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

RESULTADOS

A amostra de efluente estudada apresentou as características apresentadas na Tabela 2. Observa-se que o efluente apresenta elevadas concentrações dos parâmetros analisados. O pH ácido se deve à adição de ácido na entrada do separador água-óleo para melhor separação do óleo livre. O efluente apresenta elevada concentração de matéria orgânica biodegradável (DBO₅ = 5970 mg/L). No entanto, a baixa relação DBO₅/DQO (0,08), indica que esta matéria orgânica não está prontamente disponível para assimilação por micro-organismos em processos biológicos de tratamento. Além disto, a alta concentração de Óleos e Graxas contidos no efluente também é desfavorável à aplicação de processos biológicos. Cabe ressaltar que, como a turbidez indica, os óleos e graxas que permanecem no efluente após o separador água-óleo estão em sua maioria na forma emulsionada. Assim, como primeira etapa do tratamento deste efluente deve-se empregar processos específicos para a remoção de óleos e graxas e turbidez.

Tabela 2: Características do efluente da produção do biodiesel

PARÂMETROS	VALOR
pH	4,5
Turbidez	3.196
DQO	79.760
DBO ₅	5.970
SST	3000
Cloretos	164,6
Nitrogênio	8,8
Metanol	26.800
Óleos e Graxas	1.074
Carbono Orgânico	19.885

Todos os valores, exceto pH e turbidez (NTU), estão em mg/L.

Inicialmente, foram realizados ensaios de flotação por ar dissolvido para avaliar a pressão de pressurização do flotador e a taxa de reciclo, sendo os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Teor de óleos e graxas em ensaios de Flotação por Ar Dissolvido (FAD), variando-se a pressão da câmara de pressurização e a taxa de reciclo para O&G inicial = 823 mg/L.

Pressão (bar)	Teor de óleos e graxas (mg/L)		
	Reciclo (%)		
	30%	40%	50%
2	734	513	502
3	569	619	405
4	352	533	594
5	516	559	774

Tabela 4 - Concentração de DQO resultantes nos ensaios de Flotação por Ar Dissolvido (FAD), DQO inicial = 79.760 mg/L.

Pressão (bar)	DQO (mg/L)		
	Reciclo (%)		
	30%	40%	50%
2	77.500	76.902	72.132
3	77.063	76.636	76.400
4	78.100	79.846	79.000
5	78.986	78.186	79.200

Observa-se que na pressão de 4 bar e taxa de reciclo de 30% foi encontrada a maior remoção de Óleos e Graxas (57%). Já os resultados de DQO residual mostram pouca eficiência de remoção (0,7 a 9,5 %) quando se realizou somente a flotação por ar dissolvido, sem adição de coagulantes.

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os resultados dos ensaios de coagulação/floculação, para o cloreto férrico e sulfato de alumínio, respectivamente. Nestas figuras podem ser observados os efeitos do pH e da concentração dos coagulantes na turbidez do efluente.

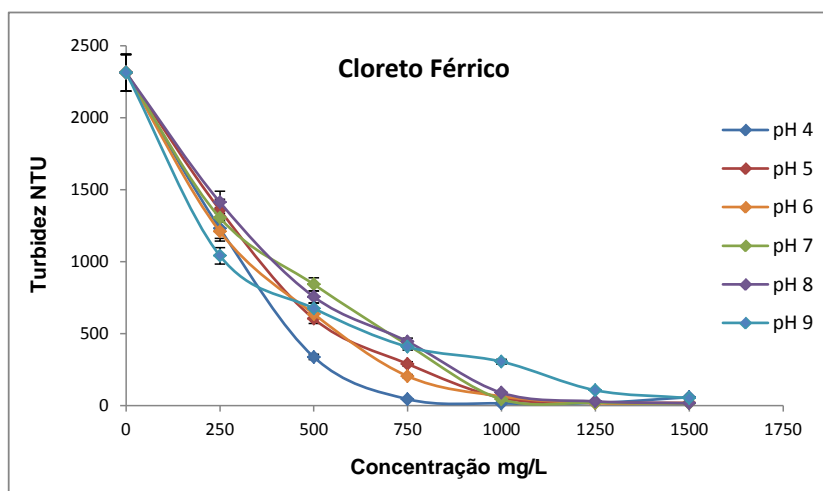


Figura 1: Resultados dos ensaios de coagulação/floculação com cloreto férrico

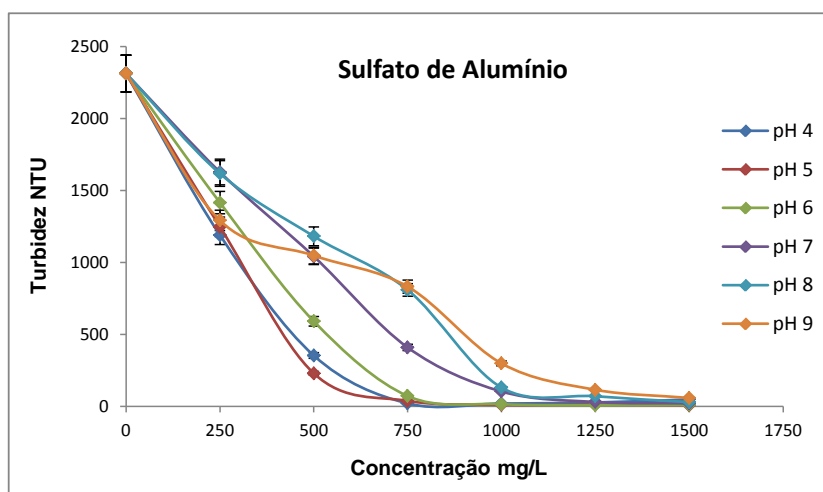


Figura 2: Resultados dos ensaios de coagulação/floculação com sulfato de alumínio

Pelos resultados apresentados nas Figuras selecionou-se as condições de pH 4 para o cloreto férrico e 5 para o sulfato de alumínio na concentração de 750mg/L, para os ensaios de flotação por ar dissolvido (FAD). Os resultados são apresentados na Tabela 5, obtendo-se uma maior remoção de O&G (77%) com cloreto férrico. Assim, a combinação de flotação por ar dissolvido (FAD) com coagulante resultou em um aumento de 20% na eficiência de remoção de O&G.

Tabela 5 - Concentração de óleos e graxas e DQO após ensaio de FAD com 750 mg/L de Cloreto férrico em pH 4,0 e Sulfato de Alumínio em pH 5,0, Reciclo de 30% e pressão 4 bar.

COAGULANTE	DQO (mg/L)	OG (mg/L)
Fe Cl ₃	77.611	187
Al ₂ (SO ₄) ₃	77.826	270

Rattanapan et al. (2011) realizaram um estudo para melhorar a eficiência na remoção da DQO e O&G de um efluente da produção de biodiesel de óleo de palma, usando um processo de flotação por ar dissolvido (FAD) com acidificação e coagulação. A combinação da flotação com acidificação e coagulação em um único ensaio apresentou como resultado uma remoção de 95% na concentração de O&G e 85% na DQO, um aumento na eficiência de 10% quando comparado com os mesmos ensaios realizados separadamente.

CONCLUSÕES

Na flotação por ar dissolvido, o melhor resultado em relação à redução do teor de óleos e graxas foi obtido na pressão de 4 bar com razão de reciclo de 30%, sendo observada uma redução de 57,2 % na concentração de óleos e graxas. Não foi observada redução significativa na DQO durante o tratamento testado, indicando que a elevada concentração de DQO se encontra na fase solúvel.

Nos testes de coagulação floculação, os melhores resultados foram obtidos em concentrações de 750 mg/L, tanto para o cloreto Férrico quanto para Sulfato de Alumínio em pH 4,0 e 5,0, respectivamente, ambos apresentando redução de 98% na turbidez.

Com as melhores condições obtidas na flotação e na coagulação separadamente, foram realizados ensaios de flotação com coagulante onde o teor de óleos e graxas com Cloreto Férrico apresentou redução de 77% e para Sulfato de Alumínio 67%, o que comprova a eficiência na combinação dos dois processos.

Neste trabalho confirmou-se a melhora na eficiência de remoção de O&G empregando um processo de flotação por ar dissolvido (FAD) com coagulante, obtendo um aumento na eficiência de 20%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP).
2. CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M.; J. Environ. Sci. 2009, 21, 1491.
3. DE BONI, L.A.B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C.D.; SANTOS, F.A. Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. Periódico Tchê Química v.4, n. 7, p. 41-51, 2007. DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, 26/10/2009 página 16.
4. GRANGEIRO, R.V.T. Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 40 p., 2009.
5. ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. Biodiesel separation and purification, A review, Renewable Energy 36 (2011) 437–443.
6. JOEL, A. P.R.; OTÁVIO, M. L.; KATLIN, I. B. E.; GIANCARLO R, S.; DANIEL, P. S.; ELIANE, B.C. Quim. Nova, Vol. 35, No. 2, 367-378, 2012.
7. RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Desalination, 280 (2011) 370 - 377
8. RESOLUÇÃO Nº 6/2009 DO CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (CNPE).
9. STIDHAM, W. D.; SEAMAN, D. W.; DANZER, M. F.; US pat. 6,127,560 2000; Wimmer, T. US pat. 5,399,731 1995.
10. SUPERINTENDÊNCIA DE REFINO E PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL SRP, Boletim Mensal de Biodiesel, agosto de 2012.
11. ITO, T.; NAKASHIMADA, Y.; SENBA, K.; MATSUI, T.; NISHIO, N. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process, Journal of Bioscience and Bioengineering 100 (3) (2005) 260–265.