

II-269 - EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO POR PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E BIOLÓGICOS

Aline Morena Menezes Santos⁽¹⁾

Bióloga pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Mestranda em Meio Ambiente pelo Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (PPGMARH/UFGM).

Natalia Corrêa Zenha Calixto⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais. Bolsista de Iniciação Científica FAPEMIG.

Bruno Rocha Santos Lemos⁽³⁾

Bacharel em Química, Mestre em Química Inorgânica e Doutorando em Química Inorgânica pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Camila Costa de Amorim⁽⁴⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa. Mestre e Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (PPGMARH/UFGM). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Mônica Maria Diniz Leão⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutorado em Génie de Lantipollution - Institut National des Sciences Appliquées. Professora associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço⁽⁴⁾: Av. Antônio Carlos, 6627 - Bloco 2 - sala 4626 – Pampulha – Belo Horizonte - MG - CEP 31270-901 - Brasil - Tel: (31) 3409-3677- e-mail: camila@desa.ufmg.br

RESUMO

O biodiesel é produzido através de uma reação química de transesterificação, envolvendo triglicerídeos e um álcool de baixo peso molecular usando um catalisador. O efluente gerado nesse processo apresenta glicerol livre, sabão, álcool em excesso e catalisador residual, o que leva à geração de um efluente com óleo emulsionado, altamente poluente e recalcitrante. O presente trabalho objetiva a caracterização dos efluentes provenientes do processo de purificação do biodiesel e avaliação de alternativas de tratamento utilizando métodos de coagulação-floculação, oxidação biológica e oxidação avançada. As amostras foram caracterizadas físico-quimicamente pelos parâmetros: pH, turbidez, cor, DQO, DBO₅, COD, óleos e graxas, séries sólidos e nitrogênio total. O planejamento fatorial foi empregado com objetivo de determinar os fatores que exercem maior influência nas variáveis resposta. Para tal, foram realizados ensaios de coagulação e floculação, com diferentes coagulantes e adição de floculante, além do reagente de Fenton. Os efluentes coletados nas Indústrias A e B apresentaram carga orgânica recalcitrante, evidenciada pela acentuada razão DQO/DBO₅. Os resultados dos ensaios de biodegradabilidade apresentaram remoções de COD (Tempo: 28 dias) de 93% para Indústria A e 96% para Indústria B correspondendo respectivamente a valores finais de DQO de 250 mg.L⁻¹ e 24.590 mg.L⁻¹. Nos ensaios de coagulação/floculação a eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO máxima foram de 89%, 99,2% e 46%, respectivamente, as condições experimentais de tais eficiências para variável resposta cor foram: dose coagulante (sulfato de alumínio)= 1.000 mg.L⁻¹, pH= 5 sem adição de floculante. Para a turbidez as melhores condições foram: dose coagulante (sulfato de alumínio): 500 mg.L⁻¹, pH= 4, com adição de floculante= 2,5 mL.L⁻¹. Para DQO: dose coagulante (sulfato de alumínio)= 100 mg.L⁻¹, pH= 7 sem adição de floculante. No experimento de oxidação avançada por Fenton a menor concentração de H₂O₂ empregada (500 mg.L⁻¹) e a maior concentração de Fe²⁺ (250 mg.L⁻¹) implicaram nas melhores eficiências de remoção de DQO (29%), no entanto, o efeito dos fatores nas condições empregadas mostraram-se abaixo do nível de significância de α 0,05%.

PALAVRAS-CHAVE: Efluentes da produção do biodiesel, Coagulação e Floculação, Reagente de Fenton, Tratamento Biológico, Planejamento Fatorial.

INTRODUÇÃO

O Biodiesel é uma fonte energética sustentável promissora no Brasil onde atualmente operam 64 plantas autorizadas, correspondendo a uma capacidade total produzida de 20.207,76 m³.dia⁻¹. Os benefícios da produção do biodiesel na matriz energética brasileira abrangem aspectos relativos ao meio ambiente, decorrente da diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo; à economia, atribuído à diminuição da dependência do diesel importado e à sociedade em virtude do incremento das economias locais (ANP, 2013). No Brasil, ações legais garantiram a obrigatoriedade da mistura do biodiesel ao óleo diesel em proporções crescentes. Atualmente, o óleo diesel comercializado contém 5% de biodiesel (B5)- Lei nº 11.097/2005 (BRASIL, 2005).

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas (triglicerídeos) como óleos vegetais (soja, algodão, palma, amendoim, canola, girassol, cártamo, coco) e gorduras animais (sebo), bem como resíduos de óleos de fritura (KNOTHE et al., 2005). Os triglicerídeos contêm geralmente ácidos graxos, esteróis, fosfolipídios, água e outras impurezas. Além da elevada viscosidade e baixa volatilidade, os triglicerídeos não podem ser utilizados diretamente como combustível (MEHER et al., 2006). A pureza e viscosidade dos triglicerídeos podem ser melhoradas com uma reação química de transesterificação, reação envolvendo triglicerídeos e um álcool de baixo peso molecular usando um catalisador para se obter biodiesel e glicerol.

Durante a reação de transesterificação há a geração de efluentes, resultantes da purificação do biodiesel (ATADASHI et al., 2011). Nesta etapa são realizadas sucessivas lavagens com água gerando grande quantidade de efluentes. O principal objetivo da lavagem do biodiesel é remover glicerol livre, sabão, álcool em excesso e catalisador residual (ATADASHI et al., 2011), o que leva à geração de um efluente com óleo emulsionado, altamente poluente.

Estima-se que no processo convencional, para cada 100 litros de biodiesel produzido, cerca de 20 a 120 litros de efluentes são gerados (SUEHARA et al., 2005; MARCHETTI et al., 2007; PHALAKORNKULE et al., 2009). Esses efluentes caracterizam-se por elevado pH, alta concentração de sólidos suspensos, DQO e óleos e graxas.

Atualmente no Brasil, apesar da grande capacidade produtiva desse biocombustível, a maioria dos estudos está relacionada com o seu potencial energético, estabilidade térmica, condições ideais de armazenamento e níveis de emissões atmosféricas do combustível além de desenvolvimento de variedades vegetais com maior produtividade. Os trabalhos com ênfase na caracterização e no tratamento de efluentes da produção do biodiesel no Brasil, apesar da sua importância e das dificuldades no tratamento, ainda são escassos e incipientes. Os relatos encontrados na literatura utilizam técnicas de tratamentos eletroquímicos por eletrocoagulação (CHAVALPARIT, 2009) e tratamento biológico (SUEHARA, 2005), para a adequação do efluente da produção de biodiesel.

Processos oxidativos avançados (POA) são utilizados para a redução de poluentes, devido ao alto poder de oxidação do radical $\bullet\text{OH}$. Um dos POA mais importantes é o reagente de Fenton que emprega o Fe^{2+} como catalisador e H_2O_2 ao sistema para gerar radicais $\bullet\text{OH}$. Para o reagente de Fenton, considera-se geralmente a reação entre o Fe^{2+} e H_2O_2 em solução aquosa ácida (pH = 3).

O presente trabalho objetiva a caracterização dos efluentes provenientes do processo de purificação do biodiesel e avaliação de alternativas de tratamento utilizando métodos de coagulação-floculação, oxidação biológica e oxidação avançada, visando investigar a melhor rota de tratabilidade para enquadramento desse efluente nos padrões de lançamento da legislação ambiental vigente.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho em questão utilizou amostras reais de efluentes da produção do biodiesel coletadas de duas indústrias de produção que operam através da transesterificação álcali-metílica. Os efluentes foram amostrados durante três campanhas de coleta (I: Fevereiro/2012; II: Junho/2012; III: Setembro/2012) na Indústria A e uma campanha de coleta em Outubro/2012 na Indústria B. As amostragens foram realizadas de forma composta durante 24 horas de produção, em intervalos de 2 horas totalizando 12 alíquotas amostradas, que

permaneceram refrigeradas ($<4^{\circ}\text{C}$) até a realização dos experimentos. A Indústria A utiliza sebo animal, óleo de soja e de algodão como matérias primas, enquanto que a Indústria B utiliza somente óleo de fritura usado para produção do biodiesel. As coletas na Indústria A ocorreram na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEI), após o sistema separador água e óleo, e na Indústria B, onde não há ETEI, as amostras foram coletadas sem qualquer tratamento preliminar.

Dados de monitoramento do efluente gerado pela Indústria A, no período de janeiro de 2011 a dezembro de 2012 afluentes à ETEI, foram analisados segundo métodos estatísticos descritivos a fim de verificar, sobretudo, a variabilidade dos mesmos.

Para a caracterização físico-química das amostras foram adotados procedimentos certificados dos parâmetros de: pH, turbidez, cor, DQO, DBO₅, COD, óleos e graxas, séries sólidos e nitrogênio total, segundo APHA (2005). As amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo JP040 faixa branca.

O potencial de degradação biológica foi investigado por meio de testes de biodegradabilidade aeróbia seguindo o método adaptado de Zahn-Wellens (OECD, 1995), a fim de avaliar a biodegradabilidade dos efluentes e a adequação a um possível tratamento biológico. Para tal foi utilizado lodo biológico aclimatado de um reator de lodos ativados para tratamento de esgoto doméstico. Nestes ensaios os efluentes foram utilizados sem diluição, ao contrário do que sugere o método em questão, a fim de se aproximar de um reator biológico aerado, mantendo-se as devidas proporções dos cálculos de lodo biológico e nutrientes.

O planejamento fatorial dos experimentos foi empregado com objetivo de determinar os fatores que exercem maior influência na variável resposta. Para tal, o diagrama de Pareto foi selecionado para ilustrar de forma sucinta e clara os efeitos estatisticamente importantes, e os gráficos de isolinhas de eficiência permite avaliar o valor da variável resposta.

Os ensaios de coagulação e floculação foram realizados à temperatura ambiente em equipamento Jar-Test com velocidade de mistura rápida fixada em 120 rpm durante 1 minuto, e de mistura lenta em 20 rpm durante 20 minutos. Foram estudados a influência do tipo e dosagem do coagulante, do pH e a adição de um floculante catiônico de alto peso molecular a base de poliacrilamida, seguindo o planejamento fatorial completo com dois e três fatores (dosagem coagulante, tipo de coagulante, pH e floculante) em dois níveis (baixo e alto), em duplicada com um ponto central. O arranjo das condições experimentais é apresentado na Tabela 1.

Os ensaios foram realizados em diferentes valores de pH objetivando otimizar as condições operacionais do processo de coagulação/floculação e por consequência os tratamentos associados. Dessa forma foram selecionados os valores de pH=4,0 e 7,0 seguindo as recomendações da literatura e que concomitantemente se aproximem do pH operacional dos processos Fenton (pH \approx 3,0) e tratamento biológico (pH \approx 7,0), visando a conjugação destes processos de tratamento e a diminuição do consumo de reagentes ao se trabalhar com valores de pH iguais ao do efluente bruto (pH \approx 2).

Tabela 1: Arranjo das condições experimentais em estudo dos ensaios de coagulação/floculação

Experimento 1: Sulfato de Alumínio e diferentes pH					
Ensaio	Condições Experimentais				Variáveis Resposta
	Coagulante	pH	[Coagulante] mg.L ⁻¹	[Floculante] mg.L ⁻¹	
1	Sulfato de Alumínio	4,0	1.000	n.a	Cor, Turbidez, DQO
2	Sulfato de Alumínio	4,0	100	n.a	
3	Sulfato de Alumínio	7,0	1.000	n.a	
4	Sulfato de Alumínio	7,0	100	n.a	
5	Sulfato de Alumínio	5,5	550	n.a	
continuação					

Experimento 2: Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico

Ensaio	Condições Experimentais				Variáveis Resposta
	Coagulante	pH	[Coagulante] mg.L ⁻¹	[Floculante] mg.L ⁻¹	
1	Sulfato de Alumínio	2,0	1.500	n.a	Cor, Turbidez, DQO
2	Sulfato de Alumínio	2,0	500	n.a	
3	Sulfato de Alumínio	7,0	1.500	n.a	
4	Sulfato de Alumínio	7,0	500	n.a	
5	Sulfato de Alumínio	5,0	1.000	n.a	

Experimento 2: Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico

Ensaio	Condições Experimentais				Variáveis Resposta
	Coagulante	pH	[Coagulante] mg.L ⁻¹	[Floculante] mg.L ⁻¹	
6	Cloreto Férrico	2,0	1.500	n.a	Cor, Turbidez, DQO
7	Cloreto Férrico	2,0	500	n.a	
8	Cloreto Férrico	7,0	1.500	n.a	
9	Cloreto Férrico	7,0	500	n.a	
10	Cloreto Férrico	5,0	1.000	n.a	

Experimento 3: Sulfato de Alumínio e Floculante

Ensaio	Condições Experimentais				Variáveis Resposta
	Coagulante	pH	[Coagulante] mg.L ⁻¹	[Floculante] mg.L ⁻¹	
1	Sulfato de Alumínio	4,0	1.500	2,5	Cor, Turbidez, DQO
2	Sulfato de Alumínio	4,0	500	2,5	
3	Sulfato de Alumínio	7,0	1.500	2,5	
4	Sulfato de Alumínio	7,0	500	2,5	
5	Sulfato de Alumínio	5,5	1.000	2,5	
6	Sulfato de Alumínio	4,0	1.500	5,0	
7	Sulfato de Alumínio	4,0	500	5,0	
8	Sulfato de Alumínio	7,0	1.500	5,0	
9	Sulfato de Alumínio	7,0	500	5,0	
10	Sulfato de Alumínio	5,5	1.000	5,0	

n.a. = não aplicado

Os ensaios com o reagente de Fenton foram conduzidos em duplicata, seguindo o planejamento fatorial completo considerando a concentração de H₂O₂ e Fe⁺² como principais fatores que afetam a eficiência de remoção da variável resposta DQO, com dois níveis (alto e baixo), em duplicata com um ponto central. As demais variáveis foram mantidas constantes, o pH foi fixado em aproximadamente 3, à temperatura ambiente. O arranjo das condições experimentais é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Arranjo das condições experimentais dos fatores em estudo dos ensaios de Fenton

Ensaio	Condições Experimentais			Variáveis Resposta
	[Fe ²⁺] mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mg.L ⁻¹	pH	
1	250	1.500	3,0 ± 0.2	DQO
2	250	500	3,0 ± 0.2	
3	150	1.000	3,0 ± 0.2	
4	50	1.500	3,0 ± 0.2	
5	50	500	3,0 ± 0.2	

RESULTADOS

Caracterização do efluente e análise dos dados de monitoramento

Os dados de monitoramento dos efluentes líquidos gerados na produção de biodiesel, cedidos pela Indústria A, são apresentados na Tabela 3. A observação da estatística descritiva exibe valores máximos acima de 20.000 mg. L⁻¹ e 700.000 mg.L⁻¹ para os parâmetros SST e DQO respectivamente.

Tabela 3: Estatísticas descritivas dos dados de monitoramento da ETEI da Indústria A no período de 2011 e 2012.

	Parâmetros de Monitoramento				
	SST* (mg.L ⁻¹)	Cor** (mg.L ⁻¹)	DQO* (mg.L ⁻¹)	DBO** (mg.L ⁻¹)	Óleos e Graxas** (mg.L ⁻¹)
Média	1.107	5.347	136.130	24.704	1.555
Mediana	184	2.253	63.925	13.950	411
Mínimo	0,10	0,10	3.930	600	11
Máximo	24.660	33.824	714.000	204.000	26.873
Percentil 10%	60	92	7.640	3.100	86
Percentil 90%	1.120	16.917	423.456	35.000	2.960
Desvio Padrão	3.902	8.026	169.893	41.105	3.958

* - Frequência de coleta semanal. ** - Frequência de coleta quinzenal.

A análise da distribuição dos valores médios mensais dos dados de monitoramento do parâmetro DQO (Figura 1), para o período de 2011 a 2012, demonstrou flutuações (desvio padrão: 169.892 mg.L⁻¹) e distribuição temporal irregular que comprovam grande variabilidade das características dos efluentes da Indústria A, o que pode estar relacionado às mudanças na operação, na matéria-prima empregada e ainda nas atividades de limpeza do sistema.

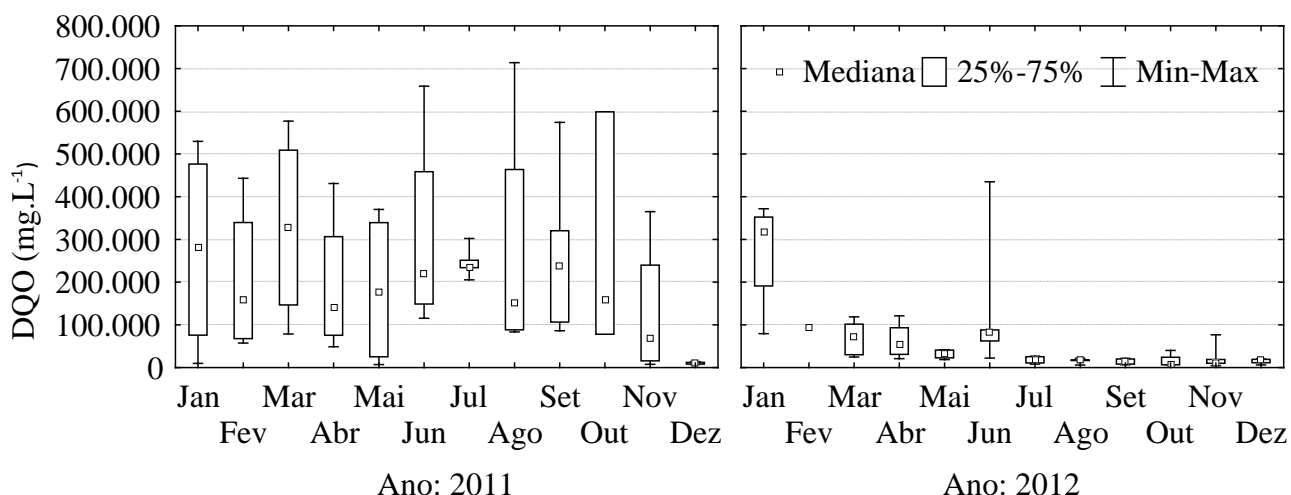


Figura 1: Box-plot para as concentrações médias mensais de DQO dos dados de monitoramento da Indústria A com frequência semanal de coleta.

Com relação aos efluentes coletados nas duas indústrias, submetidos às análises físico-químicas de caracterização, a Figura 2 apresenta a diferença no aspecto visual entre os efluentes da Indústria A e Indústria B, além disso, pode-se verificar elevada turbidez e a presença de óleo emulsionado evidenciado pela microscopia ótica, em que micro gotas de óleo são observadas. A diferença visual, de cor e turbidez dos dois efluentes em questão (Figura 2 e Tabela 4) deve-se ao próprio processo produtivo, uma vez que a Indústria A utiliza matérias primas refinadas (óleo de soja e algodão) e sebo bovino; e a Indústria B utiliza óleo de fritura usado, o que consequentemente implica em um produto com maior quantidade de impurezas necessitando de um maior número de etapas de lavagem para purificação. Além disso, o efluente da Indústria A foi coletado após o separador de água e óleo, o que não ocorreu para a Indústria B.

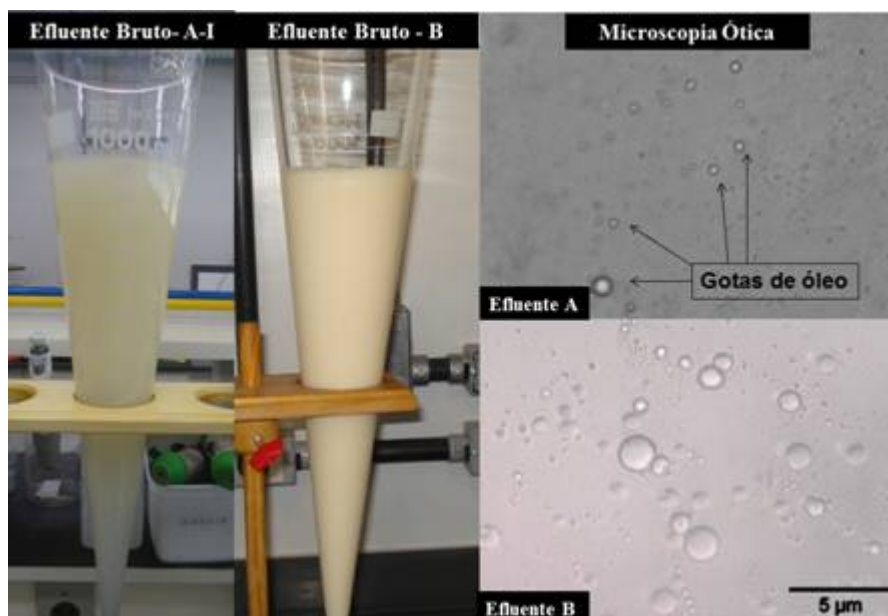


Figura 2: Aspecto visual do efluente da produção de biodiesel (Indústria A – coleta AI e Indústria B) e microscopia ótica das gotas de óleo emulsionadas

Os resultados das análises de caracterização físico-química dos efluentes coletados nas duas indústrias mostraram ainda grande variabilidade entre efluentes gerados nos dois processos produtivos analisados (Tabela 4). Com exceção do pH, todos os parâmetros mostram-se bastante elevados, com valores bem acima dos

limites de lançamento da legislação ambiental vigente (BRASIL, 2011 e MINAS GERAIS, 2008) sendo assim, torna-se imprescindível o tratamento. Além disso, em geral os efluentes dessa tipologia industrial apresentam carga orgânica com expressiva fração recalcitrante e de difícil degradação, evidenciada pela acentuada razão DQO/DBO₅>2,5, o que ressalta a relevância de tratamentos físico-químicos ou oxidação avançada para a adequação dos mesmos.

Tabela 4: Caracterização de amostras de efluentes provenientes da produção de biodiesel

Parâmetro	Unidade	Indústria A - I	Indústria A - II	Indústria A - III	Indústria B
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	88.017	5.640	4.500	640.284
DBO ₅	mgO ₂ .L ⁻¹	687	3.633	743	16.500
DQO/DBO	---	128	1,55	6,05	38,80
SDT	mg.L ⁻¹	6,0	2,08	1,34	5,00
SST	mg.L ⁻¹	0,34	0,12	0,20	2,99
pH	---	5,70	2,00	2,30	8,40
Turbidez	uT	1.546	86,80	20,20	2.040
Cor aparente	mg.L ⁻¹	24	54,67	194,83	103.600
COD	mg.L ⁻¹	19.520	1.441	750,90	162.000
Óleos e graxas	mg.L ⁻¹	1.098	146	118	2.960

Nota: Indústria A: utilização de óleo de soja, sebo animal e óleo de algodão como matéria-prima. Data de coletas I: Fevereiro de 2012; II: Junho de 2012; III: setembro de 2012. Indústria B: utilização de óleo de fritura usado como matéria-prima. Data de coleta outubro de 2012.

Os valores encontrados nas análises de caracterização dos efluentes da Indústria A realizados em laboratório apresentaram características similares aos valores reportados nos dados de monitoramento da Indústria A. No ano de 2012 uma etapa de acidificação do efluente na Indústria A foi implantada, precedendo o separador água e óleo (SAO). Esse processo baseia-se na adição de ácido sulfúrico que desestabiliza a emulsão permitindo que as gotas de óleo de pequeno tamanho formem gotas maiores por meio da coalescência, tornando assim o tratamento SAO mais eficiente, o que ocasionou diferenças significativas nas características físico-químicas entre as amostras coletadas nas diferentes campanhas de amostragem da Indústria A.

Tratamento Biológico dos Efluentes da Produção do Biodiesel

A biodegradação dos efluentes é demonstrada na Figura 3 diante das curvas de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) ao longo do tempo, utilizando a metodologia adaptada de Zahn-Wellens (OECD, 1995), a fim de representar em laboratório um tratamento biológico aeróbio. Os resultados deste teste apresentaram remoções de COD finais (tempo: 28 dias) de 93% para Indústria A e 96% para Indústria B correspondendo respectivamente a valores finais de DQO de 250 mg.L⁻¹ e 24.588 mg.L⁻¹. O que indica que, apesar do atendimento aos percentuais mínimos de remoção de matéria orgânica preconizados pela legislação pertinente, os efluentes tratados biologicamente apresentam ainda elevados valores de DQO, verificando-se a necessidade da conjugação de tratamentos biológico, físico-químicos e oxidativos avançados para os efluentes em questão. Reatores biológicos são amplamente empregados para o tratamento aeróbio de efluentes e mostram-se bastante apropriados por ser um processo de custo relativamente baixo e que apresentam grande potencial de degradação. No entanto, para o caso do efluente da Indústria A e B, o funcionamento eficiente de um processo biológico aeróbio, por exemplo, estariam condicionados a elevados tempos de detenção hidráulica, baixas flutuações na carga orgânica afluente e vazão de entrada, a fim de evitar cargas tóxicas no tanque biológico, o que não condiz com as características físico-químicas dos efluentes em questão.

Com relação aos resultados de biodegradabilidade, segundo o teste de Zahn-Wellens (OECD, 1995) um efluente é considerado biodegradável se o reator que o contém apresentar porcentagem de biodegradação de pelo menos 70% dentro de 14 dias. Para os efluentes em questão foram necessários 17 dias, no caso da Indústria A, para que essa porcentagem de biodegradação seja alcançada. Para o efluente da Indústria B, o teste de biodegradabilidade apresentou 70% de degradação em apenas 5 dias de experimento, no entanto, o método

prevê uma limitação na qual a adsorção físico-química pode ocorrer em alguns casos, levando a remoção parcial de COD nas primeiras horas. Entretanto destaca-se que mesmo com elevadas eficiências de remoção o efluente em questão ainda apresenta uma DQO final de 24.588 mg.L⁻¹ após 28 dias de tratamento.

Ressalta-se, contudo que o tratamento biológico aeróbio em questão foi estudado apenas para o parâmetro de DQO e COD, não sendo verificado se outros parâmetros como cor, turbidez e óleos e graxas atendem aos limites de lançamento.

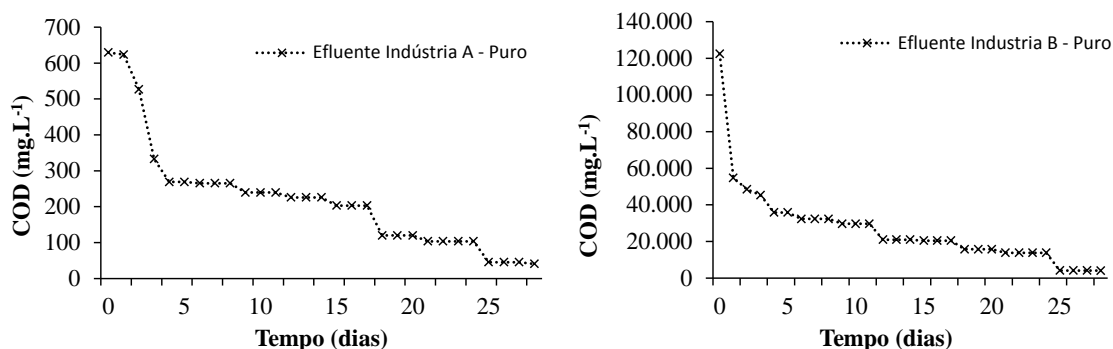


Figura 3: Perfil de remoção de COD do teste de biodegradabilidade Indústria A – III e B

Tratamento por Coagulação e Floculação dos Efluentes da Produção do Biodiesel

Os tratamentos físico-químicos subsequentes foram realizados apenas com o efluente da Indústria A. A eficiência do processo de coagulação/floculação pode variar dependendo das condições experimentais. Os resultados foram analisados utilizando o programa *Statistica 8.0* para determinar os efeitos estimados e interação dos fatores: pH, tipo e dose de coagulante, adição de floculante, através de três variáveis resposta: eficiência de remoção de cor; turbidez e DQO, para o efluente da Indústria A coletados na terceira campanha de amostragem (Indústria A-III).

Os resultados apresentados para o experimento 1, no qual foi empregado o coagulante sulfato de alumínio variando as concentrações (100 e 1.000 mg.L⁻¹) e o pH (4,0 e 7,0), mostraram eficiência de remoção acima de 80% para cor e turbidez com a menor dose de coagulante 100 mg.L⁻¹ e pH = 7, como pode ser observado pelas linhas de isoeffiência (Figuras 4 a e b). No entanto, para o parâmetro DQO, os valores de eficiência de remoção não foram superiores a 46% para as mesmas condições aplicadas para os parâmetros cor e turbidez (dose de coagulante 100 mg.L⁻¹ e pH = 7,0 (Figura 4c).

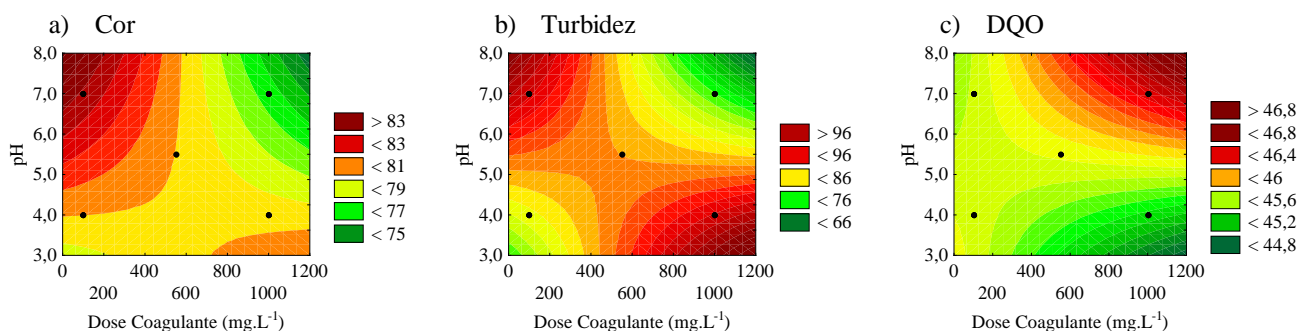


Figura 4: Linhas de isoeffiência mostrando os efeitos dos fatores na eficiência de remoção de a) Cor, b) Turbidez, c) DQO para o efluente da Indústria A – Amostra III

A análise de variância do experimento 1 (Figura 5) ao nível de significância de 95% considerando os todos ensaios, revelou que a dose do coagulante empregada (sulfato de alumínio) foi fator significativo para eficiência de remoção de cor; enquanto que a dose de sulfato de alumínio juntamente com o pH determinaram a remoção de turbidez (Figuras 5 a, b). No entanto, o parâmetro DQO, como pode ser observado na Figura 5c, não teve influência significativa de nenhum dos fatores, a um nível de significância de 95%. Embora a eficiência de remoção de DQO, tenham sido pouco satisfatória (46 %), o processo de coagulação/floculação tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes industriais, principalmente, associado ao tratamento biológico

e em menor proporção ao Fenton. Os valores de pH empregados neste ensaio foram selecionados seguindo as recomendações da literatura, que concomitantemente se aproximam do pH operacional dos processos Fenton (pH \approx 3,0) e tratamento biológico (pH \approx 7,0), objetivando estudos com tratamentos conjugados. Dessa forma, foi possível ponderar que a otimização da eficiência de remoção de DQO pode ocorrer tanto em pH= 4, que favoreceria operacionalmente um pré ou pós tratamento por Fenton, quanto em pH=7,0, visto que as eficiências estiverem em torno de 44 a 46%, respectivamente.

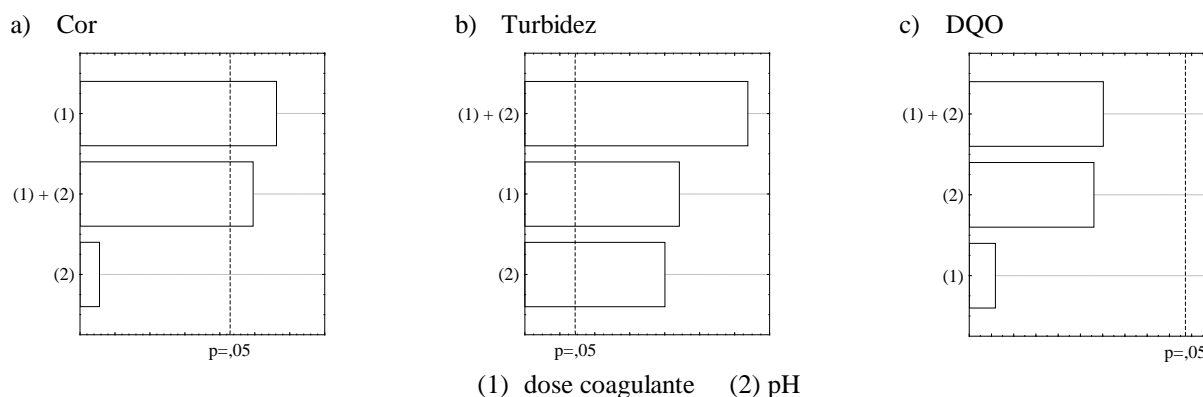


Figura 5: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores a) Cor, b) Turbidez, c) DQO - Experimento 1 ($\alpha=0,05$) para o efluente da Indústria A – Amostra III

O experimento 2 foi conduzido a fim de comparar dois coagulantes distintos, cloreto férrico e sulfato de alumínio, utilizando doses de coagulante superiores (500 e 1.500 mg.L⁻¹) e variando o pH entre 2,0 e 7,0, a fim de avaliar, principalmente, se há diferença significativa na eficiência de remoção de DQO, para o efluente da Indústria A-III. A influência do pH neste experimento foi avaliada para determinar a condição de melhor eficiência para o processo de coagulação/floculação tendo como base o pH do efluente bruto (pH \approx 2,0).

Resultados demonstraram que o coagulante sulfato de alumínio apresentou eficiências de remoção superiores ao cloreto férrico nas condições experimentais testadas (dados não apresentados). Foi observado que nas condições centrais do experimento (dose de coagulante 1.000 mg.L⁻¹ e pH = 5,0) a eficiência de remoção dos parâmetros cor e turbidez foram superiores a 80% para o coagulante sulfato de alumínio, enquanto que remoções próximas a 5% caracterizaram os experimentos com o coagulante cloreto férrico.

Ao considerar o efeito dos fatores (tipo de coagulante e pH) nas variáveis resposta (cor, turbidez e DQO) o gráfico de Pareto apresentado na Figura 6 mostra os efeitos significativos ao nível de significância de 5%. Os resultados mostram que o tipo e a dose do coagulante foram determinantes nas variáveis resposta de turbidez e DQO. Visto que o coagulante sulfato de alumínio apresentou resultados de eficiência superiores ao cloreto férrico, este foi selecionado para a continuidade dos experimentos.

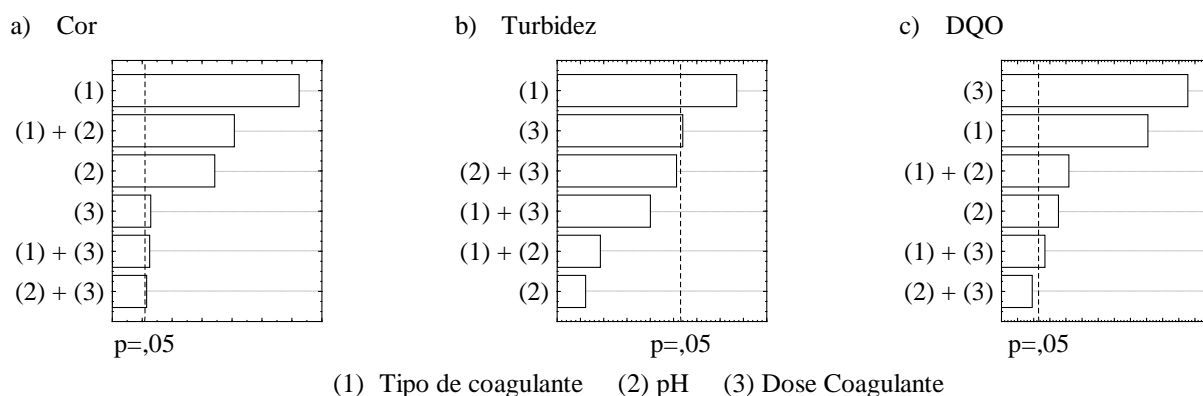


Figura 6: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores a) Cor, b) Turbidez, c) DQO - Experimento 2 ($\alpha=0,05$), para o efluente da Indústria A – Amostra III

A análise de variância do experimento 3, no qual foi utilizado o coagulante sulfato de alumínio em concentrações distintas (500 e 1.500 mg.L^{-1}) e pH 4,0 e 7,0, demonstraram o efeito da adição de diferentes doses de floculante ($2,5$ e $5,0 \text{ mL.L}^{-1}$). As condições que apresentaram melhores resultados em termos de eficiência de remoção para a variável resposta cor e turbidez foram a dose coagulante: 500 mg.L^{-1} , pH: 4 e dose floculante: $2,5 \text{ mL.L}^{-1}$ (Figura 7 a, b). Sob tais condições a eficiência do floculante foi melhor observada para a variável turbidez cujas as remoções de 80% obtidas sem floculante se elevaram para 99%.

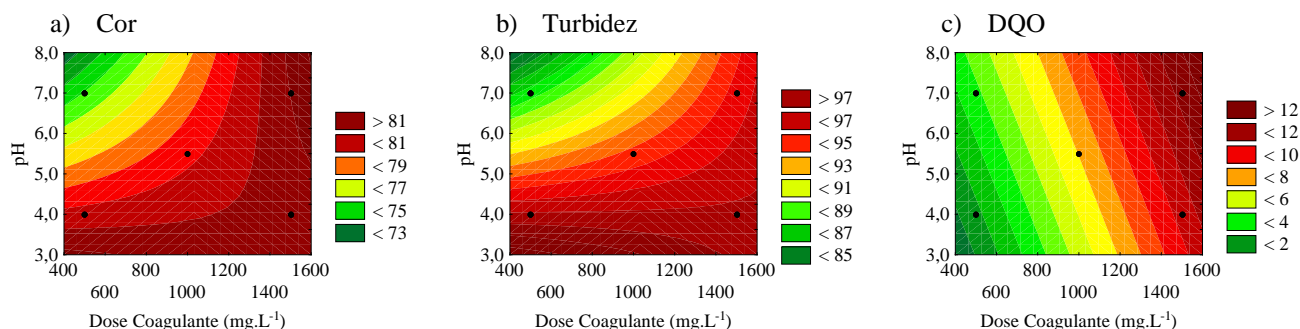


Gráfico 7: Linhas de isoeffiência mostrando os efeitos dos fatores na eficiência de remoção de a) Cor, b) Turbidez, c) DQO), para o efluente da Indústria A – Amostra III

Os resultados apresentados os na Figura 8 evidenciaram que a dose do coagulante empregado foi fator significativo para eficiência de remoção de cor; e a dose de coagulante e pH determinaram a remoção de turbidez (Figuras 8 a, b). O parâmetro DQO foi influenciado pela dose de coagulante e floculante.

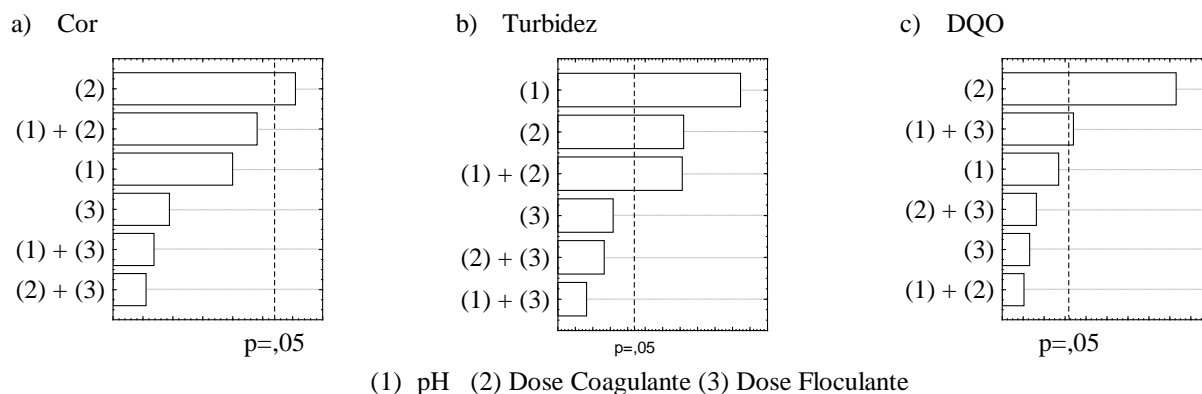


Figura 8: Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores a) Cor, b) Turbidez, c) DQO - Experimento 3 ($\alpha=0,05$), para o efluente da Indústria A – Amostra III

A eficiência de remoção de cor e turbidez dos Experimentos 1, 2 e 3 é uma demonstração importante da eficiência do tratamento pelo processo coagulação/floculação. As condições experimentais ótimas para remoção de cor (89%) foram obtidas com a utilização de sulfato de alumínio (1000 mg.L^{-1}), pH= 5,0. Para a turbidez as maiores eficiências (99%) foram obtidas são as seguintes: dose de coagulante: 500 mg.L^{-1} , pH= 4,0 e dose de floculante: $2,5 \text{ mL.L}^{-1}$.

O processo de coagulação a agregação das partículas ocorre por mecanismos tais como adsorção, neutralização de cargas e varredura, sendo assim necessário um dose de coagulante e pH favorável para desestabilização eletrostática dos microflocos e arraste dos mesmos, o floculante permite que as partículas se aglomerem em flocos maiores aumentando a sedimentabilidade. Consequentemente, em um pH levemente ácido, doses moderadas de coagulante e a adição de floculante em menores concentrações foram suficientes para adequado

tratamento do efluente em estudo. Entretanto, resultados com eficiências superiores a 80% para os parâmetros cor e turbidez, foram encontrados no presente estudo em condições de pH próximo a neutralidade.

Nos ensaios realizados a remoção do parâmetro DQO mostrou um comportamento diferente aos outros parâmetros, uma vez que a maior eficiência de remoção (46%) de DQO foi obtida com uma dose de coagulante sulfato de alumínio de 100 mg.L^{-1} e $\text{pH} = 7,0$. Como pode ser observado, apenas o tratamento de coagulação/floculação alcança reduzida eficiência de remoção de DQO, entretanto insatisfatória para o lançamento. Sendo assim, o processo realizado isoladamente não pode garantir os limites DQO requeridos pela legislação ambiental vigente. Ao que compete os parâmetros analisados neste trabalho (turbidez e DQO) ressalta-se a relevância de tratamentos conjugados, como por exemplo, coagulação/floculação seguidos de tratamento biológico ou por Fenton para que os parâmetros de lançamento sejam atendidos.

Tratamento por Reagente de Fenton dos Efluentes da Produção do Biodiesel

A eficiência do Reagente de Fenton pode variar dependendo das condições experimentais. Os resultados foram analisados utilizando o programa *Statistica 8.0* para determinar os efeitos estimados e interação dos fatores: concentração de ferro e concentração de peróxido, através da variável resposta DQO. Os ensaios de Fenton foram realizados apenas com o efluente da Indústria A, no caso da Indústria B, o volume coletado foi insuficiente para a realização dos ensaios.

A eficiência do processo de oxidação de Fenton depende principalmente dos fatores da reação de Fenton e as suas relações em termos de formação e utilização do radical hidroxila. No experimento realizado baixas concentrações de peróxido (500 mg.L^{-1}) e a maior concentração de ferro (250 mg.L^{-1}) responderam por eficiências de remoção de cerca de 30%, a máxima obtida nos experimentos podendo ser observado na Figura 9a. No entanto, o gráfico de Pareto (Figura 9 b) indicou que tais fatores não representaram efeitos estatisticamente significativos, indicando que um dos reagentes pode ter sido limitante.

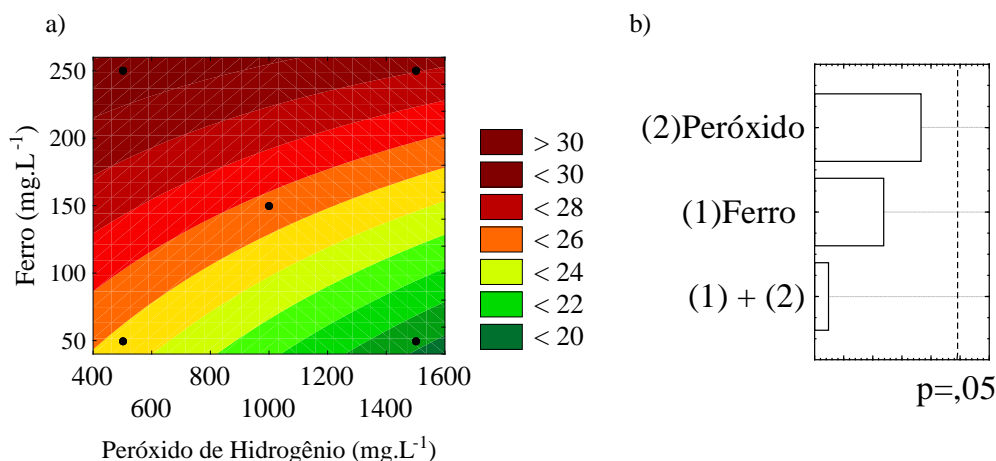


Figura 9: a) Linhas de isoeffiência mostrando os efeitos dos fatores na eficiência de remoção de DQO b) Gráfico de Pareto para os efeitos dos fatores Ferro e Peróxido ($\alpha=0,05$), para o efluente da Indústria A – Amostra III

Na Figura 10 são apresentadas as eficiências de remoção de DQO, bem como os valores percentuais de H_2O_2 residual. Como pode ser visto nos resultados, a razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 2:1 (experimento 2) apresentou maior remoção de DQO (30%) e consumo de H_2O_2 de 94%. Contudo, os ensaios realizados com diferentes relações $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ não resultaram em aumento ou diminuição expressiva na eficiência de remoção de DQO, visto que o valor mínimo observado foi de 20% no experimento 4 (30:1 - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$).

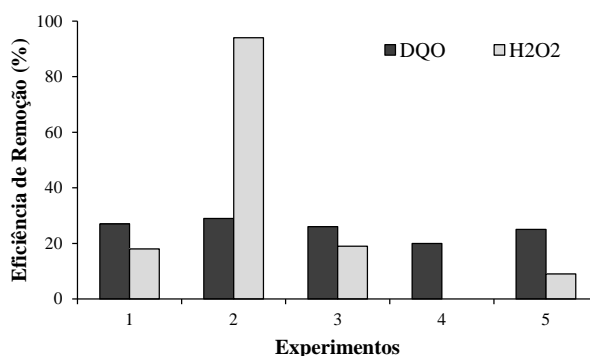


Figura 10: Eficiências de remoção de DQO e H₂O₂ dos ensaios de Fenton

Eficiência dos Tratamentos Propostos

Os resultados deste estudo sugerem que os processos combinados podem vir a ser uma melhor alternativa de tratamento para a remoção de DQO dos efluentes da produção de biodiesel. As melhores condições avaliadas para a remoção de DQO dos ensaios realizados (biodegradação, coagulação/floculação e oxidação avançada com reagente Fenton) foram sumarizadas na Figura 11.

Ao analisar isoladamente as eficiências de remoção de DQO dos tratamentos empregados observamos que o tratamento biológico resultou na mais eficiente degradação de DQO (93%), seguido por coagulação/floculação (46%) e Fenton (30%). Contudo, ao analisar as condições operacionais empregadas no experimento de biodegradação, o tempo de 28 dias de permanência do efluente nos reatores pode dificultar a aplicabilidade do método, além do fato de que outros parâmetros, como óleos e graxas e cor, não foram avaliados. Apesar das relativas baixas eficiências de remoção de DQO dos processos de coagulação/floculação e Fenton, verifica-se elevada aplicabilidade desses processos na remoção de cor e turbidez dos efluentes, na quebra da emulsão assim como na diminuição da carga orgânica recalcitrante, o que pode implicar em menores tempos de detenção e maiores eficiências nos processos biológicos subsequentes.

Ressalta-se que o processo Fenton é amplamente empregado na remoção de compostos recalcitrantes e comparativamente mais eficaz que a coagulação/floculação, no entanto, como mostram os resultados é influenciado pelas razões empregadas de H₂O₂:Fe²⁺ e faz-se necessário aperfeiçoar as condições experimentais.

A otimização do processo Fenton, para que isoladamente, resulte na mineralização completa da matéria orgânica pode resultar em um alto consumo de reagentes (Fe²⁺ e H₂O₂). A combinação de processo de coagulação/floculação, Fenton e tratamento biológico, por exemplo, para o tratamento do efluente em questão pode resultar em maiores eficiências e menor custo de tratamento.

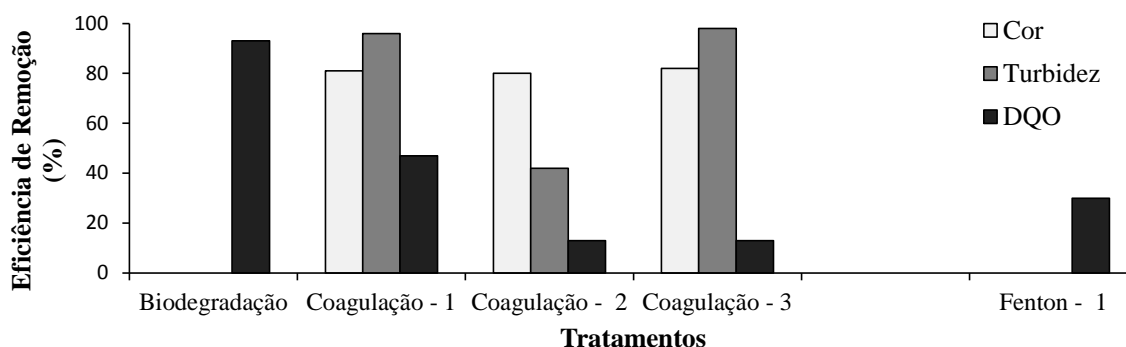


Figura 11: Tratamentos e resultados de eficiência de remoção dos parâmetros avaliados nos ensaios de biodegradação, coagulação/floculação e Fenton considerando as melhores eficiências de DQO.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados verificou-se que os efluentes da produção de biodiesel apresentam elevada variabilidade em seus parâmetros físico-químicos que necessitam atender a legislação específica para que o lançamento seja realizado. As análises estatísticas dos dados de monitoramento, bem como das caracterizações realizadas em laboratório comprovaram a heterogeneidade desses efluentes, devido provavelmente ao processo de produção (diferenças de matérias-primas, etapas de lavagem, etc), influenciando na composição do efluente final gerado.

Os ensaios de biodegradabilidade conduzidos indicaram que, a tratabilidade por um processo biológico aeróbio pode degradar a matéria orgânica presente alcançando 93% de degradação biológica, porém com um tempo de detenção relativamente elevado. Destaca-se, contudo, que as concentrações de matéria orgânica remanescente após o tratamento biológico ainda são relativamente elevadas.

Os ensaios utilizando a ferramenta estatística para planejar experimentos sustentaram os argumentos a cerca dos fatores e em quais condições destes os efeitos seriam significativos nas variáveis de interesse. Desta forma foi possível indicar as melhores condições para realizar ensaios de coagulação/floculação e Reagente de Fenton para o efluente em estudo. Foi apontado com base nestes experimentos que para coagulação/floculação o coagulante sulfato de alumínio mostrou-se mais eficiente com doses 100 mg.L^{-1} e pH podendo ser levemente ácido (4,0) ou neutro, o tratamento mostra-se viável para preceder tratamento biológico. Importante ainda destacar, que o processo de coagulação/floculação foi altamente eficiente para remover cor (89%) e turbidez (99%) com baixas doses de coagulante e em condições de pH próximas às ideais para a realização do Fenton, de tal modo que, o processo combinado não necessitaria de grandes ajustes neste parâmetro.

O reagente de Fenton indicou que as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio como fatores críticos para eficiência global do processo, alcançando 30%, indicando que estudos subsequentes devem ser realizados a fim de alcançar uma relação ideal $\text{DQO:H}_2\text{O}_2\text{:Fe}^{2+}$. A combinação de processo de coagulação/floculação e Fenton para o tratamento do efluente em questão pode vir a potencializar a remoção de DQO sem que com isso longos tempos de detenção hidráulica sejam necessários, como os observados no tratamento biológico e com menor custo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq, CAPES e à Pro Reitoria de Pesquisa da UFMG, pelas bolsas e financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Boletim mensal de biodiesel. Agosto de 2012. Boletins com dados das plantas autorizadas, produção mensal de biodiesel, capacidade nominal autorizada e matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.
2. ATADASHI, I. M., M. K. AROUA, AND A. A. AZIZ, (2011), Biodiesel separation and purification: A review: Renewable Energy, v. 36, p. 437-443.
3. BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.. Diário oficial da República Federativa do Brasil, Brasília - DF, 14 jan. 2005. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 25 set. 2012.
4. KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V. The Biodiesel Handbook; AOCS Press: Champaign, Illinois, 2005.
5. MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U. AND ERRAZU, A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11(6): 1300-1311.
6. MEHER LC, VIDYA SAGAR D, NAIK SN. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review. Renew Sustain Energy Rev;10:248–68.
7. OECD. Detailed review paper on biodegradability testing environment monograph, n.98, 1995.

8. PHALAKORNKULE, C., PETIRUKSAKUL, A. AND PUTHAVITHI, W. (2009). Biodiesel production in a small community: Case study in Thailand. *Resources, Conservation and Recycling* 53(3): 129-135.
9. SUEHARA, K.-I., KAWAMOTO, Y., FUJII, E., KOHDA, J., NAKANO, Y. AND YANO, T. (2005). "Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification." *Journal of Bioscience and Bioengineering* 100(4): 437-442.
10. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA. Brasil, 2011.
11. MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM; Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Minas Gerais – CERH-MG. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Minas Gerais, 2008.
12. CHAVALPARIT, O., AND M. ONGWANDEE, 2009, Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology: *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 1491-1496.