

GESTÃO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL E AVALIAÇÃO DA COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO¹

BIODIESEL PRODUCTION MANAGEMENT AND COAGULATION/FLOCCULATION EVALUATION IN THE TREATMENT OF WASTEWATER FROM THE MANUFACTURE PROCESS

Roger Goski Cadó², Lucas André Mainardi², Noeli Júlia Schüssler de Vasconcellos⁴ e Rodrigo Fernando dos Santos Salazar⁵

RESUMO

A busca de fontes de energia renováveis tornou o Brasil um dos maiores produtores de biodiesel do mundo. A cadeia produtiva também leva a geração de uma série de resíduos que demandam o devido gerenciamento em função do potencial poluidor que apresentam. Desse modo, o objetivo, neste estudo, foi avaliar a gestão da cadeia de produção de biodiesel e o emprego da coagulação/floculação para o tratamento e disposição do resíduo de lisogoma oriundos de uma planta industrial localizada na Região Noroeste Rio-grandense. Foram otimizados a dosagem do $Al_2(SO_4)_3$ e pH da etapa de clarificação e a disposição das camadas do meio filtrante. A variável de resposta foi o percentual de remoção de turbidez. A eficiência de remoção foi de 99,17% e tempo de detenção hidráulica em torno de 90 min. Esse resultado mostra o potencial de aplicação desse sistema para o tratamento de resíduos e possível reuso da água. Em relação a gestão de produção da indústria verificou-se elevada eficiência de aproveitamento dos insumos (óleo de soja, CH_3OH , CH_3ONa) e recuperação dos coprodutos (glicerol, CH_3OH , CH_3ONa).

Palavras-chave: filtração, lisogoma, tratamento físico-químico.

ABSTRACT

The search for new sources of renewable energy has made Brazil one of the largest biodiesel producers in the world. The biodiesel processing also leads to generation of a lot of waste requiring proper management due to high organic load and potential pollution. Thus, the aim of this study was to evaluate the management of biodiesel chain production and the use of coagulation / flocculation for the treatment of biofuel waste derived from a factory located in the Northwest Region of Rio Grande do Sul. The dosage of $Al_2(SO_4)_3$ and pH of the clarification step and the arrangement of the layers of filter media were optimized. The response variable was the percentage of turbidity removal. The turbidity removed achieved was 99.17% and hydraulic retention time around 90 min. This result demonstrates the potential application of this system for waste treatment and possible water reuse. In relation to production management of factory were observed adequate employment of raw materials (soya oil, CH_3OH , CH_3ONa), and efficient recovery of byproducts (glycerin, CH_3OH , CH_3ONa).

Keywords: filtration, biofuel waste, physicochemical treatment.

¹ Trabalho Final de Graduação - TFG.

² Acadêmico do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária - Centro Universitário Franciscano. E-mail: rgorskicado@gmail.com

³ Acadêmico do Curso de Tecnologia em Agroindústria - Universidade Estadual do Rio Grande do Sul. E-mail: lucasmairardi6@gmail.com

⁴ Coautora - Docente do Centro Universitário Franciscano. E-mail: julia@unifra.br

⁵ Orientador - Docente do Centro Universitário Franciscano. E-mail: r.f.s.salazar@gmail.com

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável obtido através de processos de transesterificação ou esterificação, entre óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (SILVA; FREITAS, 2008; BIODIESELBR, 2014).

A Alemanha é o maior produtor de biodiesel do mundo, com aproximadamente 42% da produção mundial, devido, sobretudo, a isenção de impostos durante toda a cadeia produtiva. Consequentemente o combustível pode ter um preço até 12% menor em relação ao diesel comum. O combustível é distribuído na forma pura B100. Sem a presença de misturas ou aditivos para a rede de abastecimentos que conta com cerca de 1800 postos, sendo utilizado tanto no setor de transportes como também para a geração de energia. No ano de 2009, a Alemanha chegou a produzir 2,54 milhões de toneladas de biodiesel (TEIXEIRA, 2012; BIODIESELBR, 2014). A França é o segundo maior produtor da Europa, com uma produção em 2009 de 1,9 milhões de toneladas. A França, assim como a Itália, aplica isenções parciais de impostos sobre a produção de biodiesel. A França importa 80% da matéria prima para a produção do combustível. Entretanto, através de incentivos fiscais e tributários, o preço do biodiesel é menor que o preço do óleo diesel convencional, tornando o biodiesel economicamente atrativo (TEIXEIRA, 2012; BIODIESELBR, 2014).

Os Estados Unidos são os maiores consumidores mundiais de petróleo do mundo e o biodiesel é uma alternativa de energia renovável que pode reduzir as dependências do combustível fóssil (LIMA, 2005). No ano de 2008, os Estados Unidos produziram cerca de 2,6 milhões de toneladas de biodiesel, amplamente utilizado nas frotas de ônibus e órgãos do governo (BIODIESELBR, 2014). Com base nisso, muitos países da América do Sul, da América do Norte e da Europa estão adicionando bicomcombustíveis no óleo diesel mineral como uma alternativa de reduzir o consumo destes óleos e reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera. No Brasil, a principal matéria prima utilizada para a produção de biodiesel é o óleo de soja degomado devido, principalmente, a alta produtividade de soja no país e a facilidade de armazenamento, transporte e seu beneficiamento. O óleo de soja degomado é tecnicamente definido como “o produto obtido por prensagem mecânica e/ou extração por solvente, dos grãos de soja (*Glucine max. L Merril*), isento de misturas de outros óleos, gorduras ou outras matérias estranhas ao produto” (BRASIL, 1993).

Países do mundo inteiro estão incentivando cada vez mais a busca por fontes de energias renováveis que possam substituir parcialmente os subprodutos oriundos do petróleo, uma vez que estudos apontam o fim das reservas petrolíferas no futuro (SILVA; FREITAS, 2008; TEIXEIRA, 2012). A trajetória do biodiesel no Brasil começou a ser delineada com as iniciativas de estudos realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia na década de 1920 ganhando destaque em meados de 1970 com a criação do plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos (PRÓ-OLEO), que surgiu durante a primeira crise do petróleo (SEBRAE, 2007). Em 2004, foi lançado o PNPB

(Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel) pelo governo federal com o objetivo de orientar e implementar a produção nacional de biodiesel de forma sustentável e, paralelamente, promovendo a inclusão social e o desenvolvimento regional. No ano seguinte, no dia 14 de janeiro de 2005 foi publicada a lei que regulamenta a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, a Lei 11.097, “Lei do Biodiesel” (TEIXEIRA, 2012). Atualmente o Brasil está entre os maiores produtores de biodiesel do mundo tendo como seu maior produtor o estado do Rio Grande do Sul e conseqüentemente a Região Sul. A partir de novembro de 2014, a fração de biodiesel adicionada ao diesel passou a ser de 7% (B7). Conseqüentemente, muitos estudos vêm sendo propostos no sentido de avaliar e melhorar o aproveitamento de resíduos oleosos de diferentes fontes, reaproveitamento de subprodutos oriundos do processo de transesterificação como o metanol e glicerol e, paralelamente, minimizar o custo energético para a produção em larga escala em função das características regionais e da cultura que servirá de matéria-prima na cadeia produtiva (LAPINSKIENÈ et al., 2006; SILVA; FREITAS, 2008; BRITO et al., 2012). Conforme Christ e Salazar (2013), a complexidade no gerenciamento de resíduos em qualquer cadeia produtiva demanda atenção especial por envolver aspectos técnicos para a minimizar a geração de resíduos e rejeitos inevitáveis em qualquer atividade antrópica e, conseqüentemente acarretar em prejuízos à saúde e meio ambiente (CHRIST; SALAZAR, 2013). Sendo assim, é imperativo que também haja a aplicação de procedimentos e ferramentas de gestão para o devido gerenciamento dos resíduos oriundos de uma cadeia produtiva de modo minimizar custos e passivos ambientais e a saúde pública (TEIXEIRA, 2012; CHRIST; SALAZAR, 2013).

Entretanto, há poucos estudos que avaliam as conseqüências da disposição irregular dos resíduos e rejeitos oriundos do ciclo produtivo de biodiesel (SILVA; FREITAS, 2008). O resíduo de purificação caracteriza-se por apresentar baixa composição de biodiesel, entretanto, o subproduto da esterificação e outros componentes oriundos da matéria-prima empregada resultam em um resíduo com um alto teor de óleo e graxas que, se disposto ou tratado indevidamente, representam elevado passivo ambiental (BRITO et al., 2012). Lapinskienè et al. (2006) avaliaram a toxicidade do biodiesel e do óleo diesel no solo em concentrações de 1 a 13% de massa do solo, concluindo que para concentração superior a 3% m/m de biodiesel por solo observa-se efeitos de toxicidade na microfauna e microflora (LAPINSKIENÈ et al., 2006). A toxicidade do biodiesel deve-se, em partes ao caráter ácido que pode levar a corrosão de metais e materiais poliméricos. Além disso, a solubilidade e dispersão do biodiesel em meio aquoso pode ser maior que do diesel (DEMELLO et al., 2007; SENDZIKIENE et al. 2007). Além disso, durante a produção de biodiesel em larga escala há formação de resíduos que devem ser bem geridos para minimizar passivos ambientais (MOURAD, 2008)

Mourad (2008) classifica o meio reacional em duas fases que são resultantes da transesterificação da soja e dos insumos usados na produção de biodiesel. A fase leve é aquela que contém biodiesel e algumas impurezas que são retiradas por destilação e outras operações unitárias. A outra fase é constituída de uma massa reacional comumente chamada de fase pesada. Essa fase é constituída

basicamente de glicerina bruta, excessos de álcool e de água e algumas impurezas inerentes da matéria prima que demandam o devido gerenciamento para a recuperação de insumo (metanol), coproduto (glicerina) e remoção de impurezas inerentes ao processo e matéria-prima (MOURAD, 2008; BRITO et al., 2012).

Neste sentido, tornam-se necessários estudos técnicos e científicos que tornem eficientes o sistema de gestão de tratamento e reaproveitamento dos resíduos oriundos das diferentes atividades durante o processo de produção de biodiesel. Dentre os resíduos líquidos gerados nesse processo destacam-se a lisogoma e a água de lavagem do biodiesel, os quais necessitam de tratamento prévio conforme legislação para serem dispostos corretamente no meio ambiente (SENDZIKIENE et al. 2007; BRASIL, 2011). Desse modo, os processos físico-químicos de tratamento como a coagulação/floculação e filtração são bem estabelecidos para uma série de poluentes e cadeias industriais (CAVALCANTI, 2012; SILVA et al., 2014). Em contrapartida, para resíduos oriundos da cadeia produtiva do biodiesel há carência de estudos técnicos e científicos que viabilizem a efetiva implementação deste tipo de tratamento em função de variáveis como concentração e natureza da carga orgânica bem como a finalidade de tratamento a ser empregado (GOLDANI et al., 2008; MOURAD, 2008; BRITO et al., 2012). O processo de coagulação/floculação visa desestabilizar substâncias coloidais e torná-las insolúveis no meio, sendo retiradas por decantação ou flotação (BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010). Além disso, fatores como temperatura da água, gradiente de velocidade, tempo de detenção, intensidade e período de agitação do efluente em tratamento são essenciais para a garantia da eficiência do processo, uma vez que tais parâmetros determinam a densidade e o tamanho dos flocos formados (NEVES, 2011). O processo de filtração visa à melhoria das características físicas, químicas e bacteriológicas da água, por meio da remoção de sólidos suspensos ou de flocos resultantes das operações de floculação/coagulação. Os meios de filtração variam de acordo com o tipo de efluente que se deseja tratar e os parâmetros de qualidade para que possa ser realizado o seu reaproveitamento ou seu descarte em corpos hídricos (BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010; CAVALCANTI, 2012).

Em função do que foi exposto, buscou-se avaliar a gestão de produção de biodiesel de soja, bem como avaliar o emprego do tratamento físico-químico fundamentado em coagulação/floculação e filtração para o tratamento e disposição do resíduo de lisogoma de uma empresa que produz biodiesel na Região Noroeste do Rio Grande do Sul.

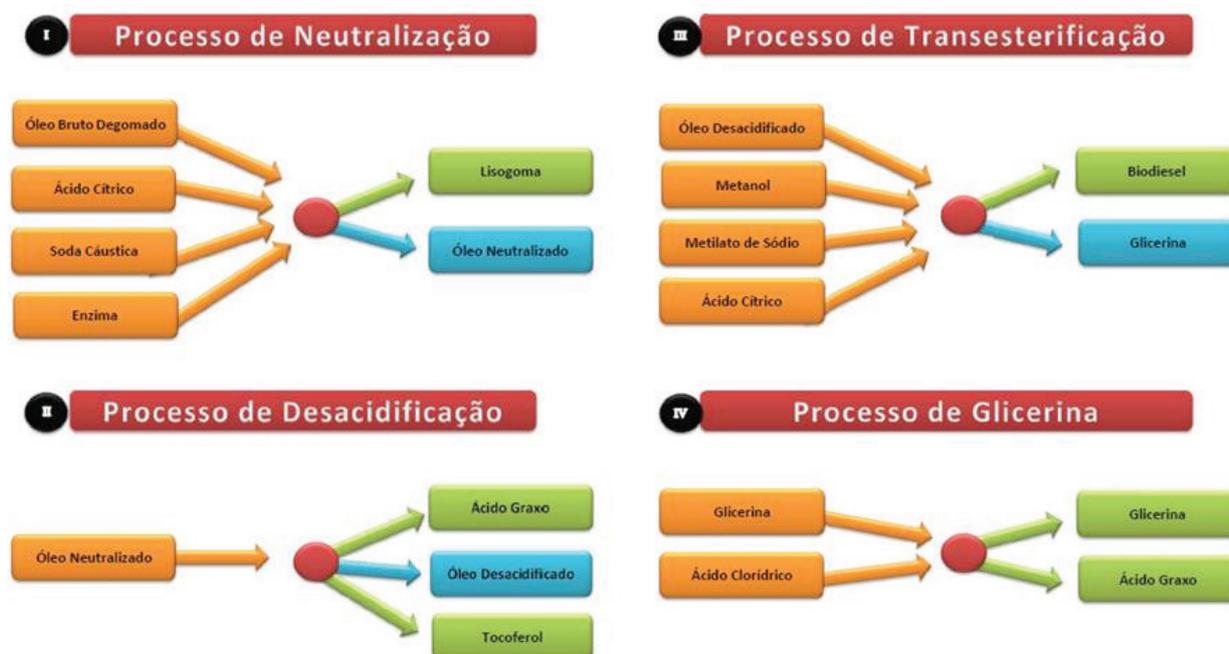
METODOLOGIA

GESTÃO DE INSUMOS, PRODUTOS E RESÍDUOS

Após o processo de reação de transesterificação era obtido uma massa reacional constituída de duas fases: a leve e a pesada. A fase pesada era constituída basicamente de glicerina bruta, excessos

de álcool e de água e algumas impurezas inerentes da matéria prima (MOURAD, 2008). A empresa na qual foi feito o recolhimento de resíduo apresenta o seguinte fluxograma de produção e geração de coprodutos e resíduos (Figura 1):

Figura 1 - Fluxograma dos principais processos unitários empregados para a produção de biodiesel em escala industrial contendo os principais coprodutos e resíduos que constituirão a fase leve e pesada (MAINARDI, 2013).



A partir do fluxograma e de decisões técnicas com os gerentes responsáveis pela planta foram estabelecidos os seguintes fatores para o controle e monitoramento do processamento do biodiesel: a) o consumo de óleo desacidificado; b) o consumo de metanol (CH_3OH), c) o consumo de metalato de sódio (CH_3ONa); d) a produção de glicerina e, por fim, e) a produção de biodiesel. Os dados foram coletados diariamente dos sensores que monitoravam os níveis contidos nos reservatórios de metanol e óleo acidificado; estoque de metalato de sódio; reatores que conduziam os processos de transesterificação; torres de destilação e durante a separação das fases leve e pesada.

Por motivos de proteção de propriedade industrial e econômica não se reportou os dados adquiridos ao longo do estudo em termos absolutos, somente em termos de consumo e produção relativos. De qualquer modo, para que os processos necessários para a produção de biodiesel fossem considerados eficientes economicamente os técnicos e gerentes estabeleceram os patamares de consumo de óleo desacidificado como sendo superior ou igual a 98% do meio reacional e, em relação ao metanol e metalato de sódio ficou estabelecido que o consumo não poderia ser superior a 11% e 2%, respectivamente. Os valores percentuais para metanol e metalato de sódio foram extrapolados como medida de segurança para garantir completa esterificação do óleo desacidificado.

AMOSTRAGEM DE EFLUENTE

A amostragem de efluente contendo lisogoma foi efetuada conforme a normativa NBR 9898:1987 (ABNT, 1987). As amostras foram coletadas do tanque de armazenamento (capacidade de 8,0 m³) antes de destinar o resíduo ao tratamento. O efluente utilizado nos experimentos foi obtido de uma empresa de grande porte que produz biodiesel localizado em uma cidade na Região Noroeste do estado do Rio Grande do Sul. Os reservatórios de 50,0 L foram encaminhados para o Centro Universitário Franciscano e acondicionados em câmara fria a 4°C.

REAGENTES E SOLUÇÕES

O reagente líquido usado foi ácido sulfúrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) e os reagentes sólidos empregados foram sais de sulfato de alumínio [Al₂(SO₄)₃, P.A.- A.C.S., Synth] e hidróxido de sódio [97% m/m, Merck (Lentilhas), PA ACS]. Para o ajuste da acidez dos meios foram empregadas soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄, 1,0 M) e hidróxido de sódio (NaOH, 1,0 M). O coagulante empregado apresentava a concentração final de 10% m/v. As soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico, água pura bidestilada obtida usando sistema de desionização com resinas iônicas.

PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS

Os experimentos foram efetuados no Laboratório da Engenharia Ambiental - LABEA, do Centro Universitário Franciscano, localizado na cidade de Santa Maria - RS. Os ensaios de coagulação/floculação e decantação foram efetuados em um equipamento de Teste de Jarros (Aparelho Jar-Test Microprocessado para 6 provas - Modelo JT-203/6, SP Labor) para a determinação do pH ótimo de coagulação e da dosagem ótima de coagulante (SILVA et al., 2014). Para a etapa de filtração, foi realizada a construção de um filtro de areia com carvão ativo granulado. Os instrumentos utilizados nesses estudos foram pHmetro (Denver, Instrument Phmeter - modelo UP-25), turbidímetro (Digimed, modelo DM-TU) e colorímetro (Digimed, modelo DM-COR).

Etapas de coagulação/floculação e decantação

Os parâmetros avaliados nas etapas de coagulação/floculação e sedimentação foram a acidez inicial e dosagem do agente coagulante. Para avaliação da eficiência dessa etapa fez-se a determinação da turbidez inicial e após cada ensaio. Os meios foram ajustados com NaOH (1,0 M) e H₂SO₄ (1,0 M) após a adição do agente coagulante e monitorados com auxílio de um pHmetro. A turbidez foi determinada com turbidímetro. Os ensaios de coagulação e floculação foram realizados em duas

etapas e são baseados no roteiro de ensaios de floculação/coagulação que preconiza Cavalcanti (2012) e Silva et al. (2014).

Primeiramente foi determinada a dosagem ótima de coagulante utilizando o aparelho Jar-Test. Em cada jarro foi adicionado 1,0 L do efluente e determinado a turbidez inicial. Em seguida foram distribuídas as dosagens de coagulantes para cada jarro. Foram avaliados os seguintes volumes de dosagem: 0,0 mL; 10,0 mL; 15,0 mL; 20,0 mL; 25,0 mL; e 30,0 mL de sulfato de alumínio. Os volumes foram atribuídos conforme preconiza Bernardo e Dantas (2005) para o tratamento de água de abastecimento. Foi empregado binômio *tempo: agitação* de 1(min):100(rpm) na etapa de mistura rápida. A etapa de mistura lenta em que ocorre a coagulação/floculação consistiu no emprego do binômio 20(min):35(rpm). Por fim, as amostras permaneceram em repouso por 20 min para floculação e decantação do material coagulado. Posteriormente foi determinada a turbidez da fase clara de cada jarro.

Na segunda etapa foi determinado o pH ótimo para os ensaios. Conforme Bernardo e Dantas (2005) sugerem para sistemas de tratamento de água, foram executados ensaios em pH 5, 6, 7, 8, e 9. A dosagem utilizada foi determinada na etapa anterior como sendo 20,0 mL do agente coagulante por 1,0 L de efluente contendo lisogoma. Os binômios *tempo: agitação* empregados foram os mesmos empregados anteriormente para a etapa de mistura rápida e mistura lenta. Em seguida as amostras em cada jarro ficaram decantando pelo tempo de 20 min e posteriormente foram determinadas a turbidez de cada jarro. O parâmetro para determinar a sedimentação foi o tempo e, paralelamente, para determinar a eficiência de clarificação, a turbidez nas diferentes condições de pH avaliados. Conseqüentemente foi possível determinar o pH ótimo de coagulação/floculação. Depois de verificado o jarro que obteve o pH ótimo de coagulação, a amostra contida foi passada pelo filtro construído previamente e determinada sua turbidez. A eficiência de remoção foi determinada pela expressão abaixo (Equação 1):

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \left[\frac{uT_0 - uT}{uT_0} \right] \times 100 \quad [1]$$

em que: uT_0 é a Turbidez inicial do efluente (uT) e uT a turbidez da fase clara após etapa de coagulação/floculação e sedimentação do efluente.

Etapa de filtração

Os parâmetros empregados para proposição e otimização do meio filtrante foram: a espessura do meio filtrante, o modo de utilizar areia fina (entre 0,06 mm e 0,2 mm), areia grossa (entre 0,6 mm e 2,0 mm), brita Nº 2 (21,0 mm - 28,0 mm) e carvão ativado como materiais para o preparo do meio filtrante.

O dimensionamento do filtro consistiu em otimizar a espessura das camadas de brita, areia fina, areia grossa e carvão ativado que compõem o meio filtrante empregados nesse trabalho variando

a disposição das camadas (BERNARDO; DANTAS, 2005). A espessura das camadas de areia fina, areia grossa, brita e carvão ativado empregado foram otimizados previamente e adotados os valores de 25 mm, 60 mm, 45 mm e 5 mm, respectivamente. O filtro teve como base garrafas plásticas do tipo PET, de modo que a boca da garrafa foi recortada e colocada invertida dentro do corpo da mesma. As camadas de cada material foram intercaladas com uma manta geotêxtil com a finalidade de separar as diferentes camadas filtrantes (Figura 2). Após a montagem foi efetuada a lavagem dos mesmos utilizando água de torneira (BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010).

Figura 2 - Protótipo em escala reduzida de um filtro com múltiplas camadas comumente empregado para estudo de detenção hidráulica, capacidade filtrante, materiais, eficiência de remoção de cor e turbidez e aumento de escala.



Após a lavagem dos filtros aplicou-se uma carga de efluente de lisogoma clarificado oriundo da melhor etapa de coagulação/floculação - etapa em que foi determinado o pH ótimo - sobre o filtro quase que constantemente até que o mesmo filtrasse 100 mL do efluente. Determinou-se o tempo de filtração com um cronômetro (LIBÂNIO, 2010; CAVALCANTI, 2012). Foi usado um copo de bquer para o recolhimento do filtrado que se encontrava abaixo da estrutura, servindo também como base da mesma. Após a filtração determinou-se a turbidez e cor resultantes. Em seguida aplicou-se a filtração para o tratamento da água coagulada oriunda da etapa de clarificação.

Calculou-se a eficiência de remoção da turbidez pela equação 1 nas etapas de coagulação/floculação e filtração, respectivamente.

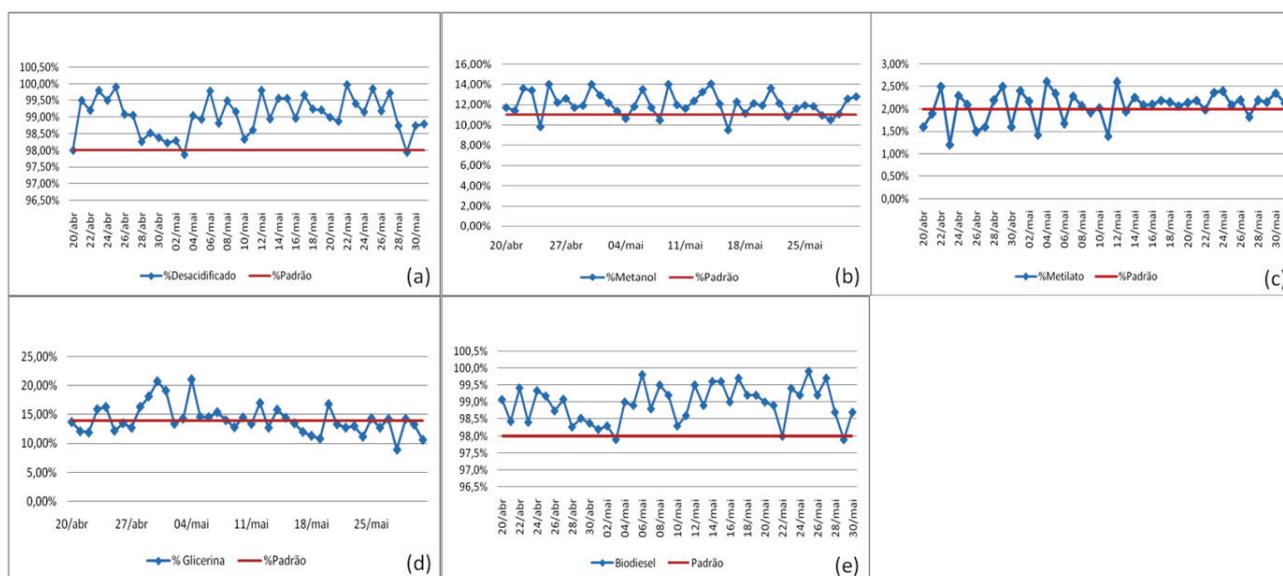
RESULTADOS E DISCUSSÃO

GERENCIAMENTO E RECUPERAÇÃO DE INSUMOS E SUB-PRODUTOS

A produção de biodiesel é pautada por demandas de mercado e pela sazonalidade da soja. Estes fatores implicam em picos de consumo de óleo desacidificado e insumos (metanol e metalato

de sódio) na produção de biodiesel. Consequentemente a maior ou menor geração de glicerina e recuperação dos insumos do processo de transesterificação ficam sujeitos aos picos de produção. Desse modo, o período de maior atividade das empresas que produzem biodiesel a partir do óleo de soja oscila entre o início de abril e início de junho. O consumo de óleo desacidificado, metanol e metilato de sódio, bem como a produção de biodiesel e geração de glicerina durante o período de maior atividade é apresentado a seguir em termos relativos (Figura 3).

Figura 3 - gráficos de controle de processos gerados, em termos relativos, referentes ao período de maior atividade da empresa produtora de biodiesel localizada na Região Noroeste do Rio Grande do Sul: **(a)** consumo de óleo desacidificado; **(b)** consumo de metanol; **(c)** consumo de metilato; **(d)** produção de glicerina; e **(e)** produção de biodiesel.



A partir das cartas de controle geradas referente a coletas diárias de dados do consumo diário de óleo desacidificado, metilato de sódio, metanol e produção de glicerina e biodiesel é possível observar que o consumo de óleo desacidificado (Figura 3a) manteve-se dentro dos padrões estabelecidos pela empresa, permanecendo acima de 98% de seu rendimento para produção de biodiesel com exceção dos dias 3 de maio e 29 de maio onde foram observados queda de rendimento, ficando em aproximadamente 97,8%, devido a fatores, principalmente, como a qualidade da matéria prima, o que ocasionou perda de óleo e produção de ésteres na reação de transesterificação. Conforme os gestores da empresa o interessante é manter o consumo de óleo desacidificado sempre acima dos 98%, pois quanto maior for o aproveitamento do óleo vegetal, maior será a produção de biodiesel e menos resíduos na massa reacional.

Em relação ao consumo de metanol (Figura 3b) verificou-se que o consumo esteve acima da meta estabelecida de 11%, devido, principalmente, a fatores como o alto índice de fósforo no óleo desacidificado, implicando na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Uma vez que o fósforo contamina o metanol tornando parcialmente ineficiente no processo de transesterificação, foi necessário a adição de excesso do álcool para romper as ligações de diglicerídeos e monoglicerídeos (MOURAD, 2008; BRITO et al., 2012). Para que isso não ocorresse, ou a ocorrência minimizada, foi

necessário constante e rígido controle da concentração de fósforo no óleo desacidificado recebido na empresa. Em caso de matéria prima má procedência a mesma era submetida aos reprocessamentos antes de serem submetidas ao processo de transesterificação.

O consumo de metilato de sódio vinha sofrendo oscilações no processo de produção de biodiesel, principalmente entre os dias 20 de abril a 13 de maio como demonstra na figura 3c. Contudo, observou-se que o problema não era na reação de transesterificação, mas sim na manutenção do nível do tanque interno de armazenamento de metilato de sódio. Em certos momentos baixava muito o nível do tanque sendo necessário transferir uma quantidade maior do tanque externo para o tanque interno com o objetivo de manter o nível. Essa operação de trasfega faz com que as alterações implicassem no aumento do consumo da matéria prima. Para que não ocorressem estas variações no consumo de metilato de sódio, foi efetuada a trasfega do tanque principal para o tanque interno da planta a quantidade necessária para a produção de biodiesel de cada turno, desta maneira conseguia-se trabalhar com uma linha de produção contínua, dentro do nível de consumo estabelecido previamente.

A produção de glicerina (Figura 3d) também apresentou grandes oscilações, os picos elevados nos dias 30 de abril e 4 de maio, justificam-se pela insuficiência na drenagem nos dias anteriores, acumulando dentro da planta até um nível crítico, obrigando em certos dias a drenagem de todo o excesso de glicerina na planta, elevando os picos de produção, fazendo com que alguns dados de produção não sejam coerentes. Para que não ocorressem esses picos de produção elevados de glicerina em certos dias, seria interessante que a drenagem ocorresse em quantidade constante, diretamente proporcional a vazão de entrada de óleo na reação, mantendo uma linha de produção parcialmente estável e uma linha de produção de glicerina mais próxima da realidade.

Com base nos dados da figura 3 verificou-se que a produção de biodiesel esteve acima da meta ao longo do período de estudo com rendimento superior a 98%, podendo ser constatado que houve bom aproveitamento e conversão do óleo vegetal em ésteres metílicos, proporcionando assim bons rendimentos de produção de biodiesel.

Gestão da extração e purificação da glicerina

A glicerina da fase pesada originada da fase reacional era conduzida para o evaporador com baixa temperatura em torno de 80°C, com a finalidade de remover o metanol, passando para um tanque onde fica armazenada temporariamente. Depois desta etapa o pH da glicerina era ajustado em torno de 6 com ácido clorídrico. Em seguida a glicerina era aquecida sob alta temperatura em torno de 130°C para que fosse retirada a umidade. Após o tratamento térmico a glicerina era bombeada para o tanque de decantação onde permanecia em repouso por algumas horas para decantação da oleína (ácido graxo oleico). Em seguida a glicerol purificado era encaminhado para o tanque de armazenamento e, por fim, para a expedição final.

Gestão do emprego e recuperação do metanol

O vapor gerado nos evaporadores de alta temperatura como os da destilação de biodiesel e da purificação da glicerina foram condensados e armazenados para recuperação do metanol excedente, pois a água recuperada nos condensadores era rica em metanol.

A água rica em metanol foi pré-aquecida a uma temperatura em torno de 140°C e conduzida para a coluna de retificação através do qual já se destilava a maior parte da água do metanol. Entretanto, o metanol recuperado ainda continha umidade, sendo novamente submetido a um pré-aquecimento de 90°C. Em seguida o metal foi reencaminhado para uma segunda coluna de retificação. Ao sair desta segunda etapa de destilação o metanol recuperado já se encontrava em uma concentração aproximada de 99% m/v, podendo este ser reutilizado novamente na fase reacional de outra batelada de biodiesel.

No caso do condensado dos evaporadores de baixa temperatura (80°C) tanto do biodiesel como da glicerina, o metanol recuperado encontra-se em concentração de 99% m/v, dispensando todo o processo anteriormente descrito.

GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

Primeiramente fez a determinação do pH inicial das amostras de efluente contendo lisogoma. Durante a execução do estudo a turbidez inicial do efluente oscilou em $1027,1 \pm 25,6$ uT e opH da amostra em torno de $12,18 \pm 1,83$. Brito et al. (2012) reportaram valores de pH e turbidez similares àqueles apresentados nesse artigo. Em contrapartida, Goldani et al. (2008) reportaram valor similar de turbidez, mas, para os valores de pH, os autores obtiveram valor inicial de pH = 6 para água de lavagem do biodiesel. Possivelmente a diferença desse parâmetro deva ter ocorrido em função da matéria-prima utilizada. Para esses estudos o biodiesel era resultante do processo de transesterificação do óleo de soja degomado. Já as amostras empregadas por Goldani e colaboradores eram oriundo de óleo de soja utilizado em frituras e preparo de alimentos. Além disso a composição final do resíduo pode variar em função dos insumos empregados na etapa de transesterificação, resultando em um resíduo com composição físico-química heterogênea (GOLDANI et al., 2008; MOURAD, 2008; BRITO et al., 2012; SILVA et al., 2012).

Etapa de coagulação/floculação e decantação

Em relação aos ensaios feitos para determinar a dosagem ótima do agente coagulante estão apresentados na tabela 1. Ao ajustar somente a acidez do meio se verificou eficiência de remoção em torno de 20%. Para dosagem de coagulante compreendendo entre 15,0 e 25,0 mL foram removidas

mais que 80% dos sólidos e componentes em suspensão. Além disso, verifica-se que a melhor dosagem de coagulante a ser utilizada em pH 7 foi obtido para dosagem de 20 mL L⁻¹. Essa dosagem ótima/econômica para o sulfato de alumínio equivale a concentração de 1960,8 mg L⁻¹.

Tabela 1 - Delineamento experimental efetuado para otimização do processo de coagulação/floculação e decantação do resíduo em função do volume coagulante ótimo (n=4).

Jarros	pH	Dosagem (mL L ⁻¹)	Turbidez final (uT)	Eficiência de remoção (%)
1	7,0	0	835,08 ± 12,53	18,68
2	7,0	10	249,35 ± 9,47	75,72
3	7,0	15	130,85 ± 3,32	87,26
4	7,0	20	123,02 ± 0,51	88,02
5	7,0	25	178,05 ± 4,98	82,67
6	7,0	30	282,04 ± 6,24	72,54

Goldani et al. (2008), ao otimizarem a dosagem do sulfato de alumínio em água de lavagem de biodiesel, recomendaram a dosagem ótima do agente coagulante igual a 1450 mg L⁻¹. Este valor foi abaixo ao encontrado nesse estudo para tratar o efluente contendo lisogoma. Após o ensaio para determinação do volume coagulante ótimo foi feita a determinação do melhor valor de pH. Os resultados encontram-se na tabela 2.

Tabela 2 - Delineamento experimental efetuado para otimização do processo de coagulação/floculação e decantação para determinação do pH ótimo de coagulação (n= 4).

Jarros	Dosagem (mL L ⁻¹)	pH	Turbidez final (uT)	Eficiência de remoção (%)
1	20	12,18 ± 1,83*	743,82 ± 10,21	27,58
2	20	5,04 ± 0,25	66,51 ± 8,42	93,42
3	20	5,98 ± 0,18	98,40 ± 11,43	90,41
4	20	7,08 ± 0,71	135,90 ± 6,59	86,76
5	20	8,06 ± 0,42	173,00 ± 7,92	83,16
6	20	8,97 ± 0,32	237,95 ± 9,14	76,83

*Condição inicial da amostra sem adição do Al₂(SO₄)₃

A partir desse ensaio determinou-se a melhor condição de acidez (pH = 5) como sendo aquele em que há maior remoção das partículas coloidais e componentes em suspensão. O tempo necessário para execução de todas as etapas envolvidas no processo de clarificação (etapas de carga dos jarros; adição do coagulante e ajuste do pH; coagulação/ floculação e decantação) foi de 90 min, aproximadamente. Brito et al. (2012), ao utilizar eletrofloculação para o tratamento da água de purificação do biodiesel, conseguiram a mesma eficiência de remoção da turbidez somente após 24 h de tratamento. Goldani et al. (2008) avaliaram o uso do sulfato de alumínio e do sulfato ferroso como agentes coa-

gulantes bem como adição de ácido acético (solução 0,01% v/v) e lavagem com água quente para efluente oriundo do processamento e beneficiamento de biodiesel para promover a clarificação e redução da matéria orgânica do efluente. Entretanto os autores buscavam avaliar qualitativamente a capacidade de clarificação dos métodos e não mencionaram o tempo de necessário de cada procedimento para o tratamento do resíduo (GOLDANI et al., 2008).

Scalze et al. (2012) verificaram que a utilização do coagulante sulfato de alumínio para diferentes dosagens apresenta um custo diário médio menor do que comparado a outros coagulantes. Além de possuir uma eficiência maior com o aumento da temperatura da água.

Etapa de filtração

De acordo com Libânio (2010) a filtração constitui-se no processo que tem como função principal a remoção das partículas responsáveis pela cor e turbidez. Neste sentido encontram-se na tabela 3 os valores de turbidez, cor e tempo de filtração observados para a proposta de cada filtro.

Tabela 3 - Delineamento experimental executado para o dimensionamento das camadas do meio filtrante empregado para tratamento do efluente coagulado em termos da redução da cor (Pt/Co) e turbidez (uT).

Meios filtrantes	Tempo (s)	Cor (Pt/Co)	Turbidez (uT)
Filtro 1	19	95,81 ± 1,24	41,77 ± 0,82
Filtro 2	26	119,04 ± 0,92	47,16 ± 1,39
Filtro 3	67	9,23 ± 0,27	11,24 ± 0,53
Filtro 4	24	6,88 ± 0,23	8,55 ± 0,62

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que o filtro 4 foi o mais eficiente para a remoção de cor e turbidez do efluente. Além disso, o filtro 4 foi o que apresentou o menor tempo de filtração, representando a redução do tempo de retenção hidráulica do sistema como um todo. O filtro 4 operou de modo descendente na qual o líquido clareado permeava pelas camadas de brita (45 mm), areia grossa (60 mm), areia fina (25 mm) e carvão ativado (5 mm), respectivamente até ser recolhido na base do filtro.

As razões de se realizar o processo de filtração têm por função a clarificação, proteção de equipamentos e controle de poluição ambiental. Nesse sentido, Goldani et al. (2012) avaliaram o emprego de filtro de britas e areia, com uma membrana filtrante entre camadas para promover a clarificação da água de lavagem do biodiesel. No entanto, os autores empregaram a água de lavagem no meio filtrante sem a etapa de coagulação/floculação, obtendo eficiência de remoção por volta de 20% e 35% da turbidez e de cor, respectivamente. Nada foi comentado sobre a taxa de filtração e o tempo de detenção hidráulica.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Em relação à produção de biodiesel verificou-se bom controle do processo de esterificação acompanhado ao longo do 1º semestre de 2013. Paralelamente verificou-se a recuperação da glicerina e dos insumos metanol e metalato de sódio eficientemente, permitindo o emprego dos dois últimos em outras bateladas. Entretanto, deve-se minimizar as flutuações ocorridas em alguns momentos ao longo do processo de esterificação em função da heterogeneidade do óleo de soja acidificado empregado para que se possa continuar produzindo acima da meta estabelecida com maior segurança e controle. Desse modo sugere-se que haja maior controle da matéria-prima utilizada mantendo-se, o máximo possível, os mesmos fornecedores. Em relação à glicerina, a maior arte da produção era vendida a empresas vinculadas ao setor farmacêutico e químico, em função da pureza atingida durante o processo. Entretanto, quando não havia demanda para a glicerina com a mesma intensidade que para biodiesel, esse coproduto era armazenado em pátios na unidade fabril destinado a essa finalidade.

Ao avaliar a eficiência de remoção da turbidez empregando todas as etapas otimizadas foi possível obter um valor de remoção de turbidez igual a 99,17% e tempo de detenção hidráulica entre 85 e 95 min. Dessa forma pode-se concluir que o tratamento físico-químico convencional pode ser amplamente empregado para o tratamento de efluente contendo lisogoma e, possivelmente, seja eficiente para promover a clarificação das águas residuárias de outras etapas do processamento e beneficiamento do biodiesel, permitindo até o reuso da água para aplicações envolvendo a limpeza e assepsia de alguns setores de uma planta de produção. Entretanto, futuros estudos deverão ser conduzidos para otimizar o processo com objetivo de maximizar a produção e minimizar a geração e disposição de lodos oriundos dessa forma de tratamento e, paralelamente, avaliar outros parâmetros físico-químicos não previstos nesses estudos como a redução da demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), óleos e graxas (O&G) e sólidos totais (ST).

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Preservação e técnicas de amostragem de afluente líquidos e corpos receptores - Procedimento**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (ABNT NBR 9898:1987).

BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. São Carlos: RIMA Editora, 2005, v. 02. 1565 p.

BIODIESELBR - O maior portal sobre biodiesel do mundo. **Biodiesel**. 2014. Disponível em: <<http://bit.ly/1f6KC0P>>. Acesso em: 18 nov. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria MAPA Nº 795 de 20/12/1993 (Federal)** - Normas de Identidade, Qualidade, Embalagem, Marcação e Apresentação do Óleo de Soja Bruto, do Óleo de Soja Degomado e do Farelo de Soja. 1993. Disponível em: <<http://bit.ly/1L2yEz5>>. Acesso em: 05 nov. 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução Nº 430 de 13/05/2011 (Federal)** - Dispõe sobre as 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. Disponível em: <<http://bit.ly/1FY24dj>>. Acesso em: 11 nov. 2014

BRITO, J. F. et al. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de efluentes industriais**. 2 ed. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2012. 500 p.

CHRIST, L. G.; SALAZAR, R. F. S. Classificação de resíduos sólidos industriais - Histórico, perspectivas e gestão ambiental no município de Cunha Porã - SC. **Disciplinarum Scientia. Série: Naturais e Tecnológicas**, Santa Maria, v. 14, n. 2, p. 9-21, 2013.

DEMELLO, J. A. et al. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 7, p. 894-904, 2007.

GOLDANI, E. et al. **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2008.

LAPINSKIENĖ, A.; MARTINKUS, P.; RĖBŽDAITĖ, V. Eco-toxicological studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 3, p. 432-437, 2006.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: ATOMO Editora, 2010. 496 p.

LIMA, P. C. R. Biodiesel: um novo combustível para o Brasil. **Consultoria Legislativa**. Brasília: Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados, 2005. 32 p.

MAINARDI, L. A. **Avaliação e acompanhamento das etapas de processamento do biodiesel**. 2013. 46 f. Monografia (Graduação em Tecnologia em Agroindústria) - Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Cruz Alta, 2013.

MOURAD, A. L. **Avaliação da cadeia produtiva de biodiesel obtido a partir da soja**. 2008. 123 f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

NEVES, T. A. **Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da produção de biodiesel metílico em regime de funcionamento contínuo e batelada**, 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Ambiental) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

SCALIZE, P. S. et al. Estudo da influência da temperatura da água bruta na eficiência do coagulante químico. **Rev. SODEBRAS**, v. 7, n. 80, p. 3-8, 2012.

SEBRAE - SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Cartilha Biodiesel**, 2007. Disponível em: <<http://bit.ly/1QRYI77>>. Acesso em: 18 nov. 2014.

SENDZIKIENE, E. et al. D. Biodegradability of biodiesel fuel of animal and vegetable origin. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 109, p. 493-497. 2007.

SILVA P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SILVA, et al. Pré-tratamento de efluente metal mecânico por processos químicos - Estudo de caso. **Disciplinarum Scientia**, Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria, v. 15, n. 1, p. 17-27, 2014.

TEIXEIRA, E. C. **Biodiesel: Impacto Ambiental Agrônômico e Atmosférico: caderno de planejamento e gestão ambiental**. Porto Alegre: FINEP/CAPES/FEPAM/UFSC/PUCRS, 2012.