

Caracterização física, química e toxicológica da água de lavagem gerada na produção de biodiesel

Characterization physical, chemical and toxicological of wash water generated in the production of biodiesel

Rosa V. T. Grangeiro¹, Marco A. R. de Melo², Everton V. da Silva³, Antônio G. de Souza⁴ e Ilda A. S. Toscano⁵

RESUMO: Durante a etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de glicerina, sabões, alcoóis, ácidos graxos, outros contaminantes e água que necessitam ser tratadas e purificadas. As águas de lavagem do biodiesel foram caracterizadas por meio físicos, químicos, cromatográficos e também foi avaliado o grau de toxicidade desses efluentes utilizando sementes de alface. Foram encontrados altos valores de turbidez, DQO, DBO e óleos e graxas. O perfil de eluição mostrou a presença de ácido linoleico, ácido oleico e ácido palmítico. O método do bioensaio implementado neste estudo com sementes de alface foi rápido, simples e viável, mostrando que estes efluentes podem causar efeitos nocivos sobre o desenvolvimento das plantas e germinação de sementes. Levando-se em consideração que a etapa de lavagem do biodiesel é uma das mais importantes e também uma das mais críticas, fica clara a importância de se caracterizar e tratar essas águas, a fim de serem descartadas sem causar efeitos danosos aos corpos hídricos.

Palavras-chaves: águas residuais; produção de biodiesel; propriedades

ABSTRAT: During the purification step of biodiesel are removed. residues of glycerin, soaps, alcohols, fatty acids, other contaminants and water that must be treated and purified. Wastewater from the production of biodiesels were analyzed by physical, chemical and chromatographic well as the degree of toxicity of these effluents. Elevated turbidity, COD, BOD and oil and grease were found in the biodiesel wastewater. The elution profile showed the presence of linoleic acid, oleic acid and palmitic acid. The bioassay method adopted lettuce seeds was quick, simple and feasible, showing that wastewater waste generated by the production of biodiesels can affect the development of plants and cause harmful effects to the environment. Taking into consideration that the washing step of biodiesel is one of the most important and also one of the most critical, it is clearly important to characterize and treat these waters in order to be discarded without causing harmful effects to water biodiesel.

Keywords: wastewater; biodiesel production; properties

INTRODUÇÃO

Nossa dependência tecnológica do petróleo para os últimos 200 anos criou muitos efeitos colaterais indesejados que em breve impactam muitos aspectos da vida humana. Além disso, a produção de resíduos não gerenciados é enorme e cada vez mais difícil de lidar (SUKKASEM *et al.*, 2011). Dessa forma, os biocombustíveis surgem como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, já que sua produção leva

a uma diminuição considerável de poluentes (GOLDEMBERG, 2003).

O processo de produção do biodiesel pela transesterificação por catálise básica gera durante a etapa de purificação resíduos de glicerina, mono-, di-, tri-glicéridos, metanol e os seus sais (SABUDAK, 2010), onde de acordo com De Boni *et al.*, (2007), para cada litro de biodiesel produzido são necessários, no mínimo, 3 litros de água durante o processo de lavagem. As águas resultantes apresentam-se

*Autor para correspondência

¹ Química. Doutorando em Química pelo Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB, CEP 58059-900. E-mail: rosaquimica@yahoo.com.br

² Químico. Doutorando em Química pelo Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB, CEP 58059-900. E-mail: mamelo97@ig.com.br

³ Químico. Doutorando em Química pelo Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB, CEP 58059-900. E-mail: evertonquimica@hotmail.com

⁴ Químico. Doutor Professor em Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB, CEP 58059-900. E-mail: agouveia@quimica.ufpb.br

⁵ Químico. Doutora Professora em Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB, CEP 58059-900. E-mail: ilda@quimica.ufpb.br

quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico.

Estas apresentam elevados valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e óleos e graxas, os quais têm potenciais para contaminar corpos d'água prejudicando o equilíbrio necessário à manutenção do ecossistema aquático. Com isso, são consideradas um desperdício de alta resistência quando despejadas em uma estação de tratamento (DRANKA *et al.*, 2008).

De acordo com Nassif *et al.*, (1998), uma maneira simples e rápida de avaliar se um efluente tratado diminuiu seu potencial tóxico é a aplicação de testes toxicológicos usando sementes de alface. Esse método apresenta algumas vantagens como o seu baixo custo, baixa demanda de amostras utilizadas e praticidade.

Portanto, as usinas de biodiesel devem considerar os impactos potenciais que esse efluente pode causar quando liberado em corpos d'água sem um prévio tratamento.

OBJETIVO

O estudo teve como objetivo caracterizar a água de lavagem gerada da produção do biodiesel de óleo de soja e fritura por meio de análises físicas e químicas, assim como avaliar o grau de toxicidade desses efluentes utilizando sementes de alface.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do biodiesel

Os Biodiesel foram produzidos à partir do óleo de soja comercial, sem necessidade de tratamentos prévios, e óleos de fritura proveniente de restaurantes, da cidade de João Pessoa, PB. O óleo de fritura foi lavado com água deionizada, seco em estufa a 105 °C, a acidez corrigida com hidróxido de sódio. As reações de transesterificação foram processadas, separadamente, para obtenção dos ésteres etílicos sempre com razão molar de 1:6 (álcool etílico/óleo) e hidróxido de potássio como catalisador, sob agitação constante por 30 minutos. Após este período os biodiesel de soja (BOS) e de fritura (BOF), foram transferidos para funil de separação, onde permaneceram por 24 h, para separação da fase rica em ésteres (biodiesel) e glicerina.

Obtenção e caracterização da água de lavagem

Na purificação do biodiesel foram realizadas três etapas de lavagens em cada amostra, com alíquotas de 1 litro de água deionizada, a temperatura ambiente, até pH neutro. Este processo deu origem às amostras que foram denominadas como AGI (primeira lavagem), AGII (segunda lavagem), AGIII (terceira lavagem) e AGM (mistura de todas as amostras de água).

A caracterização destas foi realizada em relação a pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e óleos e

graxas (TOG) seguindo os métodos encontrados na literatura (APHA, 2005).

Análise de cromatografia

Com o resíduo de óleos e graxas foi feita uma reação de esterificação, a fim de quantificar os ácidos graxos. Para isto, foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas, Shimadzu QP2010. A separação dos compostos foi possível utilizando coluna capilar Durabond DB23 (30m x 0,25mm x 0,25µm), gás hélio num fluxo de 3,0 mL. O volume de injeção da amostra foi de 1,0 µL, a 220 °C, com divisão de 1:20. A temperatura foi programada para 130 °C durante 1 min, de 130 °C a 200 °C a 10 °C min⁻¹ e a partir de 200 °C a 280 °C a 3 °C min⁻¹. A temperatura da linha de transferência MS foi mantida a 280 °C.

Testes de toxicidade

Os testes de toxicidade foram realizados com sementes de alface (*Lactuca sativa*), seguindo as recomendações da ASTM E 1963-02. As sementes utilizadas no experimento foram adquiridas em loja especializada na venda de produtos agrícolas na cidade de João Pessoa - PB. O método, denominado teste de alongamento das raízes, leva em consideração não só o comprimento das raízes após um determinado tempo de exposição ao agente tóxico ou efluente líquido, como também o número de sementes que germinaram durante o período de acompanhamento do teste.

Os ensaios foram realizados utilizando-se os mesmos efluentes que foram caracterizados (AGI, AGII, AGIII e AGM) obtidos dos biodiesel de óleo de soja e fritura, além de mais um efluente (AGB) proveniente do biodiesel produzido a partir de óleo de algodão, coletado na Usina Experimental de Biodiesel situada na cidade de Caetés - PE.

O ensaio consistiu em colocar 10 sementes de alface sobre papel de filtro umedecido, em água destilada, e acondicionado em placas de Petri. Em seguida, foram adicionados 2,0 mL das amostras em estudo, e as placas permaneceram 120h, a 22 ± 2 °C, na incubadora ao abrigo da luz. Após este período, as placas de Petri foram retiradas e contou-se o número de sementes germinadas. Os efeitos inibidores de cada semente foram calculados por medição do comprimento das raízes e comparando com o teste CP. Cada teste foi realizado em quadruplicata, totalizando 40 sementes de alface para cada amostra. Como controle positivo (CP), utilizou-se água destilada. O efeito sobre a germinação foi avaliada por meio do índice de germinação (IG):

Equação 1: Cálculo de índice de germinação

$$IG\% = \frac{(Ga \times La) \times 100}{Gc \times Lc}$$

Onde,

(Ga) é o número de sementes que germinaram na amostra; (La) é o comprimento do alongamento das raízes nas amostras, em mm; (Gc) é o número de sementes que germinaram no (CP); (Lc) é o comprimento do alongamento das raízes no (CP), em mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As águas de lavagens geradas na produção do biodiesel apresentaram valores elevados de turbidez, DQO, DBO e TOG, além da nítida presença de sabão e glicerina. Em relação aos valores de pH observa-se, (Tabela 1), um maior valor para as amostras AGI resultantes do biodiesel de óleo de fritura (10,6) e menor para o biodiesel de soja AGIII (8,6). Este comportamento foi observado em todas as amostras de lavagem, indicando não conformidade com a legislação ambiental brasileira que estabelece pH entre 5 a 9 para lançamento de efluentes (CONAMA RDC 430/2011).

Tabela 1. Caracterização física e química dos efluentes do biodiesel de óleo de soja (BOS) e fritura (BOF).

Amostra	pH	Turbidez (UNT)	DQO (mg/L O ₂)	DBO (mg/L O ₂)	r* (DQO/DBO)	TOG (mg/L)
BOS						
AGI	10.2	2295	8,000	2600	3,1	1.225
AGII	9.6	1510	7,200	2350	3,1	1.855
AGIII	8.6	595	5,500	1650	3,6	1.615
AGM	9.9	1125	7,500	2500	3,2	1.648
BOF						
AGI	10.6	2550	9,500	3150	3,0	1.105
AGII	10.0	1725	8,000	2500	3,2	1.515
AGIII	8.6	675	6,400	1800	3,5	1.460
AGM	10.5	1220	8,450	2850	2,9	1.380
	6,0 – 9,0	100	--	*5 **10		ausente

CONAMA 357/05: *águas doces classe 2; **águas doces classe 3

Além dos problemas ambientais, os valores elevados de pH afetam também o tratamento de efluentes. Suehara *et al.* (2005), relataram a dificuldade de aplicação de tratamento biológico, dos efluentes gerados na produção do biodiesel por catálise alcalina, porque o elevado pH dessas águas residuais não é adequado para o crescimento microbiano. Em outro trabalho, sobre tratamento por eletrocoagulação, os autores estudaram o efeito inicial do pH, a tensão aplicada e o tempo de reação para a remoção de DQO, TOG e sólidos suspensos. Os resultados mostraram que as condições ótimas de pH foram de 6,06, tensão de 18,2V e tempo de reação de 23,5 minutos (CHAVALPARIT, 2009).

Apesar da turbidez não ser um indicador direto de risco para a saúde, o seu aumento em cursos d'água, prejudica a zona de luz e, conseqüentemente, a fotossíntese interferindo no equilíbrio natural daquele ecossistema aquático. De acordo com a EPA, a qualidade de vida dentro de uma zona de mistura deve ser isenta de substâncias que formam depósitos indesejáveis e substâncias que produzem cor, odor e turbidez alteradas (EPA, 2009).

O menor valor de turbidez (595 UNT) foi encontrado para AGIII (BOS) e o maior (2550 UNT) para o AGI (BOF). Estes valores são considerados elevados para o descarte, já que a turbidez dos efluentes, a serem descartados, não devem ultrapassar 100 UNT (Resolução CONAMA, 2005). A turbidez pode ser causada por vários fatores como pelo material em suspensão, argila, lodo, organismos microscópicos e etc., incluindo as descargas de efluentes. Quando ocorre o lançamento de águas residuais, como as provenientes da lavagem do biodiesel, os ésteres presentes formam uma emulsão difícil de ser retirada, contribuindo para a diminuição da transparência da água do corpo receptor.

Os valores de DQO (5.000 a 9.000 mg L⁻¹) e de DBO (1.600 a 3.150 mg L⁻¹) podem ser considerados muito altos, embora alguns estudos relatem uma DBO de 41.000 mg/L e de 31.000 mg/L para DQO (SRIRANGSAN *et al.*, 2009). Este resultado já era esperado uma vez que alguns resíduos da etapa de lavagem são de natureza orgânica como glicerina, óleos e graxas, etc. Em comparação com esgotos domésticos, onde a DBO característica é de 110 a 400 mg L⁻¹, o tratamento das águas de lavagem pode

necessitar de etapas adicionais, aumentando os custos da produção (CHAVALPARIT *et al.*, 2009). Um sistema aquático que venha a receber efluentes com estes níveis de matéria orgânica acarreta no consumo de oxigênio do corpo receptor, podendo chegar a níveis de anoxia total, dependendo do tipo de bactéria existente naquele meio.

A biodegradabilidade de despejos pode ser estimada a partir da razão, $r = \text{DQO}/\text{DBO}$. Valores típicos de "r" para esgotos sanitários não tratados estão na faixa entre 1,25 e 3,30; se superiores a 2,0 indicam nitidamente contribuição industrial e maiores que 3,0, os efluentes poderão conter componentes tóxicos e haverá dificuldade para a aclimação de microrganismos aeróbios e anaeróbios responsáveis pela degradação da matéria orgânica, prejudicando as condições operacionais do tratamento (CRITES, 1998). A partir dos resultados da (Tabela 1), os valores de "r" > 3, mostram um elevado teor de matéria orgânica não degradável.

Em relação a óleos e graxas, observa-se que as amostras AGII apresentaram valores mais altos

(Tabela 1), quando comparado às outras etapas de lavagem. Uma possível explicação seria que na primeira lavagem estariam sendo retiradas as substâncias com maior afinidade pela água, ou seja, os compostos mais solúveis como resíduos do catalisador e do álcool. A partir da segunda lavagem, os compostos orgânicos como ácidos graxos, começariam a ser arrastados pela agitação com a água. Pode-se observar um valor mínimo de 1105 mg/L e máximo de 1855 mg/L. A Resolução CONAMA n° 357/2005, estabelece valores máximos para lançamento de efluentes contendo óleos e graxas inferiores a 20 mg/L para óleos minerais e 50 mg/L de óleos vegetais e gorduras animais. Portanto, os teores encontrados nas águas de lavagem encontram-se muito acima dos valores máximos permitidos.

O perfil cromatográfico dos óleos e graxas residuais da purificação do biodiesel mostrou a presença de ácido linoléico (48,7 e 40,3%), oleico (23,1 e 27,5%) e ácido palmítico (12,3 e 18,5%) (Tabela 2).

Tabela 2. Concentração de ácidos graxos (%) dos efluentes gerados dos biodiesel de óleo de soja (BOS) e fritura (BOF).

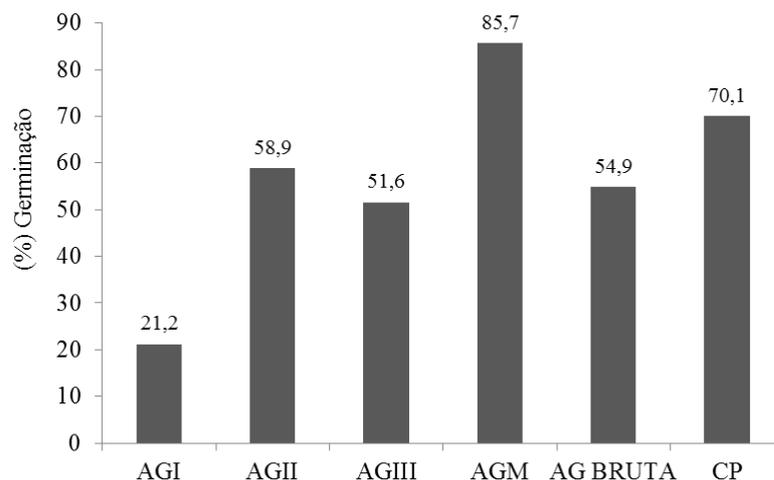
Ácido graxo	AGM (BOS)	AGM (BOF)	Óleo de soja	Óleo de fritura	BOS	BOF
Palmítico (C 16:0)	12	19	8 – 20	8 – 12	13	12
Oléico (C 18:1)	23	28	20 – 30	31 – 45	24	27
Linoléico (C 18:2)	49	40	50 - 58	39 – 51	55	56

Pode-se observar que a composição destes ésteres residuais é semelhante, independente da matéria-prima utilizada. Além dos ésteres já mencionados, foram detectados outros compostos com grupamentos etil, provavelmente oriundos do próprio biodiesel e dos ácidos graxos presentes na água de lavagem, como o esteárico, linolênico e behênico presentes em menor concentração do óleo que não foi transesterificado durante a reação.

Na Figura 1, estão os dados referentes ao IG das sementes de alface para as amostras (AGI, AGII, AGIII e AG BRUTO), e controle positivo (CP).

Segundo Machado *et al.*, (2007), atividades metabólicas são realizadas no processo de germinação, as quais são baseadas em reações químicas, onde cada uma apresenta determinadas exigências quanto à temperatura. Valores do IG superiores a 80% podem indicar a ausência ou baixas concentrações de substâncias fitotóxicas; inferiores ou iguais a 50%, as substâncias fitotóxicas estão presentes e valores entre 50 e 80% podem revelar a presença moderada destas substâncias (TIQUIA, 2000; EMINO, 2004; ZUCCONI, 1981).

Figura 1. Índice de germinação do bioensaio com sementes de alface, após 120 horas de incubação.



O crescimento e a germinação das sementes de alface para a AGI foi 21,2% o que, provavelmente, indica alta concentração de substâncias fitotóxicas neste efluente, o que explica o baixo percentual de germinação das sementes submetidas a esse tratamento. Uma dessas substâncias inibidoras pode ter sido a maior concentração do catalizador (hidróxido de potássio) utilizado durante a síntese do biodiesel, tendo em vista que na primeira lavagem ocorre naturalmente uma maior remoção do catalizador. Os percentuais de germinação para os tratamentos dos efluentes AGII, AGIII e AG BRUTA foram de 58,9, 51,6 e 54,9, respectivamente, demonstrando haver presença moderada substâncias tóxicas nesses efluentes. Os maiores percentuais de germinação das sementes de alface, obtidos nos tratamentos AGII, AGIII, em relação a AGI, pode ter sido decorrente da menor concentração de impurezas presentes no biodiesel após já ter sido submetido à primeira lavagem. Outro aspecto é que os valores de pH desses efluentes (AGII e AGIII) são geralmente inferiores (Tabela 1) aos encontradas para efluentes da primeira lavagem (AGI), devido a menor presença de catalizador que já foi em grande parte removido na primeira lavagem.

Por outro lado para o tratamento com (AGM) a germinação das sementes foi de 85,7%, demonstrando germinação favorável das sementes quando receberam esse efluente. Uma possível explicação para esse alto percentual de germinação das sementes é que ao se proceder a mistura dos efluentes comumente não se obtém uma amostragem totalmente homogênea.

CONCLUSÕES

Segundo a Resolução CONAMA 430/11, os valores de pH e TOG para as águas resultantes da purificação do biodiesel são inadequados para que estas sejam descartadas em cursos de águas.

O método do bioensaio implementado neste estudo com sementes de alface foi rápido, simples e viável, mostrando que estes efluentes podem causar efeitos

nocivos sobre o desenvolvimento das plantas e germinação de sementes.

Embora não existam diretrizes que regulamentam as descargas de águas residuais do processo de produção do biodiesel, as características deste tipo de efluente necessitam de tratamento, antes de serem lançados no meio aquático.

REFERÊNCIAS

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20^a.ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ASTM E 1963-02. (American Society for Testing and Materials). Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests, 2003.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n^o 430/2011 Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf, acessada em Janeiro 2013.

Conselho Nacional do Meio ambiente. Resolução CONAMA n^o 357/2005. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf, acessada em Junho 2012.

CRITES, R.; TCHOBANOGLIOUS, G.; Decentralized Wastewater Management Systems, *The McGraw-Hill Companies*, 1998.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, J. M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology *Cleaner Production*. 2009, 17, 105.

DE BONI, L. A. B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C. D.; SANTOS, F. A.; *Tchê Química* 2007, 4, 41.

- DRANKA, G. G.; FAUSTO, G. L.; RODRIGUES, M. B. Avaliação do Potencial impactante da água residuária do processo de produção do biodiesel. 2008. Encontro de Química da Região Sul, SBQSUL.
- EMINO, E.; WARMAN P. Biological assay for compost quality. *Compost Science & Utilization*, 12, 342-348, 2004.
- EPA. United States Environmental Protection Agency. 2002. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine 136 organisms. ed.5. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oilspill/index.htm>>. Acesso em: 20 out. de 2011.
- GOLDEMBERG, J. A modernização do uso da biomassa e consequente inserção do biodiesel na matriz energética brasileira. 2003. 1º Congresso Internacional de Biodiesel - Ribeirão Preto, São Paulo.
- MACHADO, A.Q.; MACHADO, J.C.; VIEIRA, M.D.G.G.C.; CASSETARI NETO, D.; SOUZA, M.V. Potencial do uso da restrição hídrica em testes de sanidade de sementes de algodoeiro. *Fitopatologia Brasileira*, 32, 408-414, 2007.
- NASSIF, S. M. L.; VIEIRA, I. G.; FERNANDES, G. D. Fatores externos ambientais que influenciam a germinação de sementes. Informativo Sementes do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), 1998.
- SABUDAK, T. M.; YILDIZ. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. *Waste Management*, 30, 799–803, 2010.
- SRIRANGSAN, A.; CHAVALPARIT, O. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process, 2008.
- SUEHARA, K. KAWAMOTO, Y. FUJII, E. KOHDA, J. NAKANO, Y. YANO, T. Biological Treatment of wastewater Discharged from Biodiesel Fuel Production Plant with. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol.100, No. 4, 437-442, 2005.
- SUKKASEM, C.; LAEHLAH, S.; HNIMAN, A.; O'THONG, S.; BOONSAWANG, P.; RARNGNARONG, A.; NISOA, M.; KIRDTONGMEE, P. Upflow bio-filter circuit (UBFC): Biocatalyst microbial fuel cell (MFC) configuration and application to biodiesel wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 102, 10363–10370, 2011.
- TIQUIA, S.M. ; P.R. WARMAN, P. R.; TAYLOR, B.R. Evaluating phytotoxicity of pig manure from the pig on litter system. *Proceedings of the International Composting Symposium*, CBA ress Inc.Truro, 625-647, 2000
- ZUCCONI, F.; PERA, A.; FORTE, M.; DE BERTOLI, M. Evaluating toxicity in immature compost. *Biocycle*, 22, 54–57, 1981.