

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Caracterização da água de lavagem proveniente da
purificação do biodiesel**

**Mestranda: Rosa Virgínia Tavares Grangeiro
Orientadores: Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza**

**JOÃO PESSOA – PB
2009**

ROSA VIRGÍNIA TAVARES GRANGEIRO

**Caracterização da água de lavagem proveniente da
purificação do biodiesel**

Dissertação apresentada ao centro Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção título de Mestre em Química.

**Orientadores: Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza**

**JOÃO PESSOA – PB
2009**

3757c Grangeiro, Rosa Virgínia Tavares.

Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel/ Rosa Virgínia Tavares. - - João Pessoa: UFPB, 2009.

40f.: il.

Orientadores: Ilda Antonieta Salata Toscano e Antônio Gouveia de Souza.

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.

1. Química. 2. Cromatografia. 3. Biodiesel.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Caracterização da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel.


Aprovada pela banca examinadora:




Prof. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
Examinador



Prof. Dr. José Rodrigues de Carvalho Filho
Examinador

DEDICATÓRIA

A Deus por conhecer todas as nossas limitações e pelo amor infinito que sente por nós.

Aos meus pais Jonas e Lúcia.

Ao meu noivo Bruno Leal.

Aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos.

A Dona Rosário e seu Antônio pelo apoio.

A todos os meus amigos.

Agradecimentos

- Agradeço a Deus, pelas graças concedidas e amor incondicional;
- A Profa. Dra. Ilda, pela sua orientação, amizade, incentivo, e suas valiosas sugestões;
- Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza por seu apoio, orientação, amizade e sua contribuição para conclusão deste trabalho;
- Ao proj. José Rodrigues pelo apoio;
- A família LACOM pela convivência amorosa e amizade;
- A família LEQA pela atenção e amizade;
- Aos meus amigos: Manoel, Marco Aurélio, Andréa Melo, Geuza, Rebeca, Raul, Nataly, Gabriela, Andréa Suame, Polianna, Cristiano, Mirella e Arquimedes;
- À coordenação de Pós-graduação em química e em especial a Marcos Pequeno pela atenção e amizade;
- A Capes pela bolsa concedida.

*Quando tudo parecer perdido,
Os desamores, as descrenças,
As desesperanças,
Insistirem em tomar conta do teu coração,
Busca-me,
Nunca abandonei quem de mim precisa.
E não será tu,
Que confias em mim,
Que deixarei desamparada,
Vamos... Coloque um sorriso neste rosto,
Erga a cabeça e siga em frente,
Logo, logo, sentirás minha presença, e tudo se resolverá.*

Assinado: Jesus Cristo.

Título: Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel

Autora: Rosa Virgínia Tavares Grangeiro

Orientadores: Prof^a Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano

RESUMO

No início dos anos 2000 percebeu-se um aumento no fenômeno efeito estufa, devido aos altos níveis de gás carbônico emitidos na queima de combustíveis fósseis, fato esse que vem provocando mudanças climáticas e afetando toda população mundial. Diante da crescente tendência de se explorar os biocombustíveis como a fonte de energia renovável e com menor impacto ambiental, e considerando que nos métodos tradicionais de lavagem do biodiesel, para cada litro de biodiesel produzido, são necessários, no mínimo, 3 litros de água de lavagem, buscou-se desenvolver e otimizar metodologias para análises físico-químicas da água de lavagem do biodiesel obtido na reação de transesterificação do óleo de soja e do óleo de fritura com etanol. A identificação de alguns ésteres presentes nesta água de lavagem foi feita por cromatografia gasosa. Foram, ainda, determinados valores de pH, turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e teores de óleos e graxas. A caracterização das águas de lavagem dos biodieseis obtidos a partir dos óleos de soja e fritura foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM, no Laboratório de Estudos em Química Ambiental – LEQA e na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES).

Palavras chave: Biodiesel, água de lavagem, cromatografia.

Title: Characterization of the water of originating from wash the purification of the biodiesel

Author: Rosa Virgínia Tavares Grangeiro

Advisors: Prof^a Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

ABSTRACT

In the early 2000's it was observed an increase in the greenhouse effect, due to high levels of carbon dioxide emitted by burning fossil fuels, a fact that has concerned to climate change and affecting the entire world population. Government and scientist have established the use of biofuels as a renewable energy source with less environmental impact. However, the traditional transesterification and washing methodology to produce biodiesel use 3 liters of water for every liter of synthesized biodiesel. Thus, this study aimed develop and optimize methodologies to determine physical-chemical parameters of the water from washing of the produced biodiesel from the transesterification of soybean oil and frying oil with ethanol. The identification of esters present in this washing water was made by gas chromatography. Turbidity, pH, Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen Demand (BOD) and the concentration of oils and fatty were also determined. The characterization of water for washing Biodiesels obtained from soybean oil and frying oil were carried out at the Laboratory of Fuel and Materials - LACOM, the Laboratory for Research on Environmental Chemistry - LEQA and Experiment Station Biological Treatment of Sewage (EXTRABES).

Keywords: biodiesel, washings, chromatography.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Biodiesel.....	1
1.1.2. Definição	1
1.1.3. Processo de produção do biodiesel.....	1
1.1.4 Reação de transesterificação.....	2
1.2. O biodiesel como combustível.....	3
1.3. Biodiesel e o meio ambiente.....	4
1.4. A água na purificação do biodiesel.....	7
1.5. Água e o meio ambiente.....	8
1.6. Parâmetros de qualidade de água.....	10
1.6.1. Turbidez.....	10
1.6.2. Potencial hidrogeniônico.....	11
1.6.3. Demanda bioquímica de oxigênio.....	11
1.6.4. Demanda química de oxigênio.....	12
1.6.5. Óleos e graxas.....	12
2. JUSTIFICATIVA	13
3. OBJETIVOS	15
3.1. Objetivo Geral.....	15
3.2. Objetivos Específicos.....	15
4. METODOLOGIA	16
4.1. Processo de Produção do Biodiesel.....	16
4.1.1. Tratamento do óleo de fritura.....	16

4.1.2. Síntese do biodiesel etílico de soja e do óleo de fritura.....	17
4.2. Caracterização das águas de lavagem do biodiesel etílico de soja e fritura.....	18
4.2.1. pH.....	20
4.2.2. Turbidez.....	20
4.2.3. Demanda química de oxigênio (DQO).....	20
4.2.4. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	21
4.2.5. Óleos e graxas.....	21
4.2.6. Cromatografia em fase gasosa.....	22
5. Resultados e Discussão.....	23
5.1. pH.....	23
5.2. Turbidez.....	24
5.3. Óleos e graxas.....	25
5.4. Demanda bioquímica de oxigênio (DQO).....	27
5.5. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO).....	29
5.6. Análises cromatográficas dos ésteres presentes na água de lavagem dos biodieseis etílico de soja e fritura.....	31
6. CONCLUSÕES.....	33
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Programação da Corrida Cromatográfica.....	22
Tabela 2. Composição dos ésteres presentes na mistura das águas de lavagem proveniente do biodiesel de soja e fritura.....	31

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	2
Figura 2. Potencial na redução percentual da emissão de gases de efeito estufa pelo uso de biocombustíveis.....	6
Figura 3. Separação da glicerina e do biodiesel etílico.....	18
Figura 4. Biodieseis etílicos após a retirada da glicerina.....	18
Figura 5. Lavagem do biodiesel em escala laboratorial.....	19
Figura 6. Valores de pH das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.....	23
Figura 7. Valores de Turbidez das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.....	24
Figura 8. Valores de óleos e graxas das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.....	26
Figura 9. Valores da demanda bioquímica de oxigênio das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.....	27
Figura 10. Valores da Demanda química de Oxigênio das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.....	30

1. INTRODUÇÃO

1.1. BIODIESEL

1.1.2. Definição

Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (Lei nº 11.097).

1.1.3. Processo de Produção do Biodiesel

Para a obtenção do biodiesel, a preparação da matéria-prima visa obter condições favoráveis para a efetivação da reação de transesterificação, com o objetivo de alcançar a máxima taxa de conversão. Em princípio, as matérias-primas devem ter o mínimo de acidez e umidade, sendo realizado um processo de neutralização, efetuando uma lavagem com solução alcalina de hidróxido de sódio ou potássio seguido do processo de secagem. A especificidade do tratamento vai depender da natureza e das condições de cada produto. A etapa seguinte do processo converte o óleo em ésteres (biodiesel), onde a massa reacional final é constituída de duas fases, separadas por decantação.

Segundo PARENTE (2003) a fase composta por glicerina bruta, excessos de álcool, água e impurezas inerentes ao óleo é a fase mais densa. A fase menos densa é que se constitui de uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos.

1.1.4. Reação de Transesterificação

De modo geral denomina-se reação de transesterificação a reação de um éster com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (NaOH ou KOH) de forma a acelerar a reação (FERRARI et al., 2005).

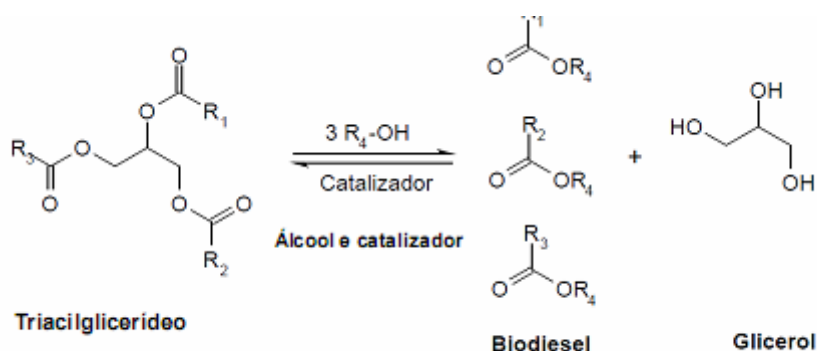


Figura 1. Reação de transesterificação do triacilglicerídeo.
Fonte: SUAREZ et al., 2007.

Observa-se através da reação que serão necessários três moles de álcool para cada mol de triacilglicerídeo (SANTOS et al., 2004).

De acordo com ZANIER et al. (1996), a agitação da mistura, o tipo de álcool e do catalisador utilizados e o tempo de duração da reação, causam variações na transesterificação. A mesma pode ser realizada utilizando um catalisador ácido ou básico, ou ainda a catálise heterogênea ou enzimática. Na indústria, a reação empregada é a alcalina, ela apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação, além de ter menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos.

1.2. O biodiesel como combustível

No Brasil, a ANP através da lei nº 11097 de 13 de janeiro de 2005 (que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira) definiu o biodiesel como sendo: *“Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”*.

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (KNOTHE et al., 2006; ANP, 2008).

O biodiesel aponta algumas vantagens e desvantagens (WANG et al., 2000; OLIVEIRA & COSTA, 2002; BIODIVERSIDADE, 2009; TECBIO, 2009; GERPEN, 2005). Como vantagens podem ser citadas:

- Ausência de enxofre e compostos aromáticos, que proporciona uma combustão limpa e sem a formação de SO₂ (um dos gases que provoca a chuva ácida) e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- Tem número de cetano elevado (superior a 50) e, conseqüentemente, um auto poder de ignição e combustão. Assim, este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no menor ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;
- Possui teor médio de oxigênio, em torno de 11%, e composição química homogênea favorecendo combustão mais completa e eficiente;
- Maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de

- Expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade do mesmo e dos seus componentes;
- É um produto biodegradável e não tóxico.

Como desvantagens citam-se:

- Menor poder calorífico, mas esta desvantagem é bastante pequena, em torno de 5%, em relação ao diesel convencional;
- Ocorre cristalização em baixas temperaturas. Assim, em regiões de clima muito frio a viscosidade do biodiesel aumenta bastante.

1.3. Biodiesel e o meio ambiente

Nos anos 2003 e 2004, percebeu-se um acirramento do efeito estufa, em virtude dos altos níveis de gás carbônico emitidos na queima de combustíveis fósseis, fato esse que vem provocando mudanças climáticas e afetando toda população mundial. Em termos globais, a emissão de dióxido de carbono a partir da queima de combustíveis fósseis tem ocasionado o incremento do efeito estufa, apontado como causa das intensas alterações climáticas representadas nos últimos 50 anos (MENANI 2005, BAIRD, 2002; LORA, 2000).

De acordo com VASCONCELLOS (2002), a substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil, a exemplo do óleo diesel, sempre teve um claro apelo ambiental, pois é de domínio público que as emissões derivadas de seu uso gerem um aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa, chuva ácida e redução da camada de ozônio.

COSTA NETO et al., (2008) afirmam que devido a crescente preocupação com o meio ambiente, o aumento no preço do petróleo e a diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo,

surgiu a necessidade de explorar os óleos vegetais na produção de combustíveis alternativos. Mesmo com dificuldades que apareceram devido à viscosidade natural desses óleos e ao baixo poder de ignição desse material, os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção do biodiesel.

A biomassa tem atraído muita atenção por se tratar de uma fonte de energia renovável. Ela compreende todo material orgânico, não-fóssil, contendo no seu interior energia química, incluindo as árvores, lixo orgânico e todas as vegetações aquáticas ou terrestres (OMACHI et al., 2004).

CANDEIA et al. (2009) afirmam que o biodiesel é um combustível com características necessárias para substituir o óleo diesel. Tendo como vantagem a ausência de enxofre e de compostos orgânicos nocivos ao ser humano. Além de ser uma fonte de energia renovável e ser biodegradável.

De acordo com FREITAS (2004), veículos movidos a diesel são fontes significativas de emissão de materiais tóxicos e estudos científicos têm correlacionado o desenvolvimento de doenças graves na população de meios urbanos, como câncer, hipertensão, cardiopatias, acidentes vasculares e problemas respiratórios com a exposição a tais poluentes atmosféricos.

Em comparação ao diesel proveniente do petróleo (petrodiesel), o biodiesel é um combustível ambientalmente limpo, pois além de ser biodegradável e não ser tóxico reduz as emissões de poluentes atmosféricos (Figura 2) e material particulado.

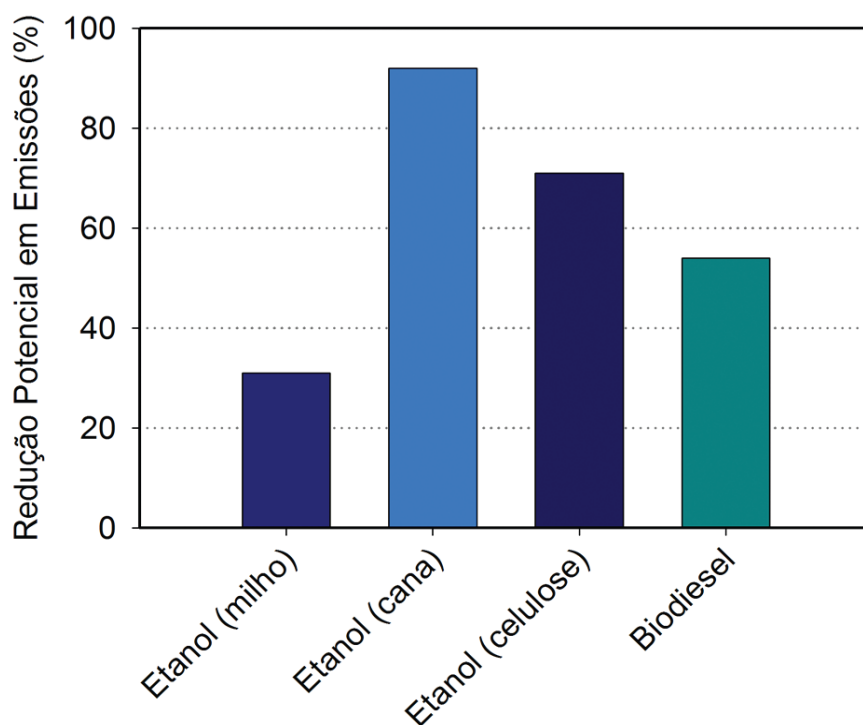


Figura 2. Potencial na redução percentual da emissão de gases de efeito estufa pelo uso de biocombustíveis. Fonte: VICHÍ & MANSOR (2009).

Apesar de ser considerado ambientalmente limpo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), em 2002, alertava que a taxa de emissão de NOx (também responsáveis pelas chuvas ácidas) pode aumentar entre 10% a 25%, dependendo da composição química do biodiesel em relação ao diesel comum (VICHÍ & MANSOR, 2009).

Outro problema ambiental ocorre quando se faz uso de metanol na síntese do biodiesel, que acaba gerando resíduos tóxicos na etapa de lavagem. Desta maneira, a água de lavagem do biocombustível é rica em metanol, além de outros subprodutos, que acabam sendo descartados sem nenhum tipo de tratamento. O impacto ambiental causado por este tipo de efluente é de difícil avaliação, por causa da variedade de compostos oriundos da matéria-prima, reagentes, produtos e subprodutos do processo.

FERRARI et al. (2005) afirmam que são várias as razões que têm motivado a retomada do biodiesel como modelo para indústria automotiva, tais como, o aumento das cotações do barril de óleo cru, a redução dos estoques internacionais de petróleo e questões de caráter político e ambiental.

1.4. A água na purificação do biodiesel

Durante a etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de glicerina, sabões e ácidos graxos. Essa purificação é feita pela lavagem do produto, seguida por filtração e secagem do biodiesel. Assim, as águas de lavagem contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminantes (NOUREDDINI, 2001).

Em geral, utilizando métodos tradicionais de lavagem, para cada litro de biodiesel produzido, são necessários, no mínimo, 3 litros de água de lavagem (De BONI et al., 2007). Em geral, de acordo com o mesmo autor, as águas resultantes do processo de lavagem do biodiesel, apresentam-se quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico.

Neste sentido a legislação brasileira, particularmente a Resolução 357/2005, CONAMA, estabelece que:

“Art. 24. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.”

Esta Resolução também estabelece que um efluente só poderá ser lançado, direta ou indiretamente, desde que não altere a qualidade do corpo receptor.

1.5. Água e o Meio Ambiente

A água é um dos recursos mais importantes para a existência e manutenção da vida e, para isso, deve estar presente no ambiente em quantidades e qualidades apropriadas (BRAGA et al., 2002).

A preocupação com problemas ambientais que levam à escassez de água e afetam a qualidade da mesma, torna relevante a implementação de programas de monitoramento de recursos hídricos (MEDEIROS, 2004).

Em muitos países, devido à crescente população e as atividades econômicas, percebe-se a carência de água e o limite da mesma para o desenvolvimento econômico. O manejo da água doce como um recurso finito e vulnerável e a integração de planos e programas hídricos setoriais aos planos econômicos e sociais nacionais são medidas de importância fundamental.

Atualmente a preocupação com a água, adquire complexidade, quando se trata dos aspectos econômicos, ambiental, políticos e sociais. A degradação ambiental que afeta a qualidade das águas dos lagos e rios, provenientes do grande desenvolvimento industrial, são fatores que atuam de maneira negativa na atual situação do país.

Segundo WEBER (1992), além dos aspectos qualitativos, a problemática da água envolve também fatores quantitativos. Analisando a quantidade de água disponível no planeta, é sabido que dois terços da superfície da Terra ou 71% são cobertos por água, sendo 97% deste total são constituídos de água salgada, e apenas 3% de água doce. Desta porção de água doce, 2% está disponível nos rios, lagos (reservatórios superficiais) e aquíferos (reservatórios subterrâneos), 1% se encontra armazenado nas geleiras e uma quantidade mínima (0,0005%) está na forma de vapor d'água dispersa na atmosfera. Além de ser um bem econômico, a água é indispensável às atividades humanas, no que diz respeito à produção de alimentos (agricultura e pecuária), aos processos industriais em geral e ao abastecimento público. Em se tratando da crescente

preocupação com a política pública referente aos recursos hídricos, a água, vista como recurso natural, conquista o “status” de bem ambiental (GUIMARÃES, 2001).

Assim, são definidas políticas de gestão e administrativas, fundamentadas em estudos sobre riscos químicos à saúde pública e ambiental, buscando o aperfeiçoamento da legislação e a prática do monitoramento de qualidade de águas. No Brasil, destaca-se neste contexto a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), instituída pela Lei 9.433 de 8 de janeiro de 1997 e a Resolução CONAMA número 357 de março de 2005 (CONAMA, 2005).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os padrões de lançamento de efluentes de qualidade de corpos receptores objetivando a preservação dos corpos d’água. Os mais graves problemas que afetam a qualidade da água de rios e lagos decorrem de vários fatores, dentre eles, o tratamento inadequado das águas residuárias.

A classificação dos corpos d’água é estabelecida pela legislação ambiental, mais precisamente pela Resolução CONAMA, nº 357, de 17 de março de 2005. As águas são divididas em três grandes categorias: doces, salinas e salobras. Em relação às águas doces tem-se:

Classe I: destinam-se ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas, à criação natural e ou/ intensiva de espécies (aquicultura).

Classe II: são destinadas ao abastecimento doméstico, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação, à irrigação de hortaliças e plantas

frutíferas, à criação natural e ou/ intensiva de espécies.

Classe III: são destinadas aos usos de abastecimento doméstico, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, a dessedentação de animais.

Classe IV: à navegação, harmonia paisagística e aos usos menos exigentes.

1.6. Parâmetros de qualidade de água

As características dos efluentes industriais são inerentes a composição das matérias primas, das águas de abastecimento e do processo industrial.

Os parâmetros físicos, químicos e ecotoxicológicos são de grande importância na caracterização das águas e a sua determinação é exigida pelos órgãos responsáveis pela gestão dos recursos hídricos. Dentre eles, alguns são pertinentes ao tipo de efluente estudado neste trabalho. Como por exemplo, os parâmetros descritos abaixo.

1.6.1. Turbidez

A turbidez está relacionada à aparência turva da água, causada por material em suspensão ou coloidal. A mesma é medida pelo espalhamento da luz causada por esses materiais. A turbidez se associa também à absorção da luz por partículas coloidais ou em suspensão (APHA, 1998).

Segundo MACEDO (2002), o aumento da turbidez, depositadas em cursos d'águas, prejudica a zona de luz e a fotossíntese onde ela

ainda pode ocorrer (zona eufótica), interferindo nos equilíbrios naturais entre os compartimentos ambientais.

1.6.2. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH, em solução, indica o caráter ácido, básico ou neutro do meio causado por sólidos e gases dissolvidos provenientes da dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese. Dependendo do seu valor, os sistemas aquáticos podem apresentar características corrosivas ou incrustantes, bem como interferir na vida aquática e influenciar na taxa de crescimento de microrganismos (MACEDO, 2002; BAIRD, 2002).

1.6.3. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

O decréscimo de oxigênio dissolvido é o principal efeito ecológico da poluição orgânica em um curso d'água. Entretanto, é de grande importância o fornecimento adequado de oxigênio no tratamento de esgotos por processo aeróbio para que os microrganismos possam realizar os processos metabólicos conduzindo a estabilização da matéria orgânica. Com isso, surgiu a idéia de medir a força de poluição de um determinado despejo pelo consumo de oxigênio, ou seja, quantificar de forma indireta a potencialidade da geração de um impacto (VON SPERLING, 2005).

A DBO representa de forma indireta a quantidade de matéria orgânica biodegradável que foi consumida pelos microrganismos aeróbios presentes no sistema aquático e constitui um importante parâmetro na caracterização de seu grau de poluição (BAIRD, 2002).

A (DBO₅) indica a quantidade de oxigênio resultante após incubação (estabilização da matéria orgânica carbonácea) da amostra por um período de cinco dias, a 20 °C (MACEDO, 2003).

1.6.4. Demanda química de oxigênio (DQO)

É a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica através de um agente químico. Os valores da DQO normalmente são maiores que os da DBO, sendo o teste realizado em um prazo menor e em primeiro lugar, orientando o teste da DBO. A análise da DQO é útil para detectar a presença de substâncias resistentes à degradação biológica.

O aumento da concentração da DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial. Assim, pode-se considerar que a DQO é a demanda total de O_2 , devido a substâncias recalcitrantes (não-biodegradáveis) somada à demanda de O_2 devido a substâncias biooxidáveis (ROCHA et al., 2009).

1.6.5. Óleos e graxas

Estas substâncias são geralmente gorduras, ésteres, entre outros e raramente encontrados em águas naturais. Normalmente, são oriundos de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes de oficinas mecânicas, postos de gasolina. Os despejos de origem industrial são os que mais contribuem para o aumento de matérias graxas nos corpos d'água. A presença de óleos e graxas diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo dessa forma, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água. Em processo de decomposição a presença dessas substâncias reduz o oxigênio dissolvido elevando a DBO e a DQO, causando alteração no ecossistema aquático.

2. JUSTIFICATIVA

Os biocombustíveis (etanol, biodiesel e biogás) vêm se mostrando uma alternativa bastante viável, tanto do ponto de vista econômico como ambiental, embora alguns estudos mostrem que o aumento da produção de biocombustíveis, principalmente, biodiesel, pode acarretar danos aos solos e conseqüentes alterações climáticas (BRASIL INSTITUTE, 2009). Apesar destes combustíveis poderem ser obtidos a partir de matérias-primas simples e de baixo valor agregado, ainda existem algumas restrições quanto ao seu uso e comercialização, no Brasil (SUAREZ et al., 2009).

De acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel do Governo Federal, o Brasil produzirá até o corrente ano, cerca de 918 milhões de litros de biodiesel para que possam ser adicionados ao diesel de petróleo. Isso equivale à 2.755.000 m³ de água a serem gastos no processo de lavagem para purificação do biodiesel, sendo em média gastos 3 litros de água para cada litro de biodiesel produzido.

Em 2007, a região Nordeste foi a maior produtora de biodiesel com 143.000 m³, representando 38,3% da produção nacional (BALANÇO ENERGETICO NACIONAL, 2009). Nesta região se têm as situações mais críticas do país quanto à relação demanda total/disponibilidade hídrica, sendo esta muito baixa. Seus principais rios foram analisados e 74% das extensões destes rios foram classificados com situação "crítica" ou "muito crítica", enquanto que outros 17% foram classificados com situação "preocupante" (ANA, 2009).

Em recente artigo DABDOUB et al. (2009), citam que um dos principais inconvenientes na produção do biodiesel, pelo processo de catálise alcalina, é a geração de grandes quantidades de efluentes, contendo sabões, álcool e impurezas inorgânicas provenientes da purificação do biodiesel. Alternativamente ao uso da água, a lavagem

pode ser feita empregando adsorventes ou resinas de troca iônica. Novas rotas de transesterificação, como por exemplo, o uso de catalisadores enzimáticos empregando lípases extracelulares tem sido usado na tentativa de superar os problemas que são associados à catálise homogênea alcalina, pois o biodiesel obtido enzimaticamente poderia ser usado diretamente sem a necessidade de nenhuma purificação. Entretanto, mesmo com os mais recentes avanços tecnológicos no sentido de se obter biodiesel que não exija purificação através da lavagem com água, estes ainda são economicamente inviáveis. 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 relevância de caracterização e tratamento das águas resultantes do processo de lavagem.

Acompanhando a tendência de pesquisas no sentido de viabilizar o uso de novas matérias-primas, rotas alternativas de transesterificação, etc. os pesquisadores do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), do Departamento de Química, CCEN/UFPB, também se questionaram sobre qual seria um destino adequado para os efluentes da produção de diferentes rotas de biodiesel, a nível laboratorial.

Na tentativa de obter respostas, foi feita uma pesquisa em revistas e periódicos especializados. O resultado mostrou que a maioria dos artigos científicos, sobre biodiesel, apenas cita o problema da geração de efluentes (DABDOUB et al., 2009). No Brasil, somente um artigo foi publicado considerando formas de tratamento para este tipo de efluente (DE BONI et al., 2007).

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi caracterizar a água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel por meio de análises físico-químicas e cromatográficas.

3.2. Objetivos Específicos

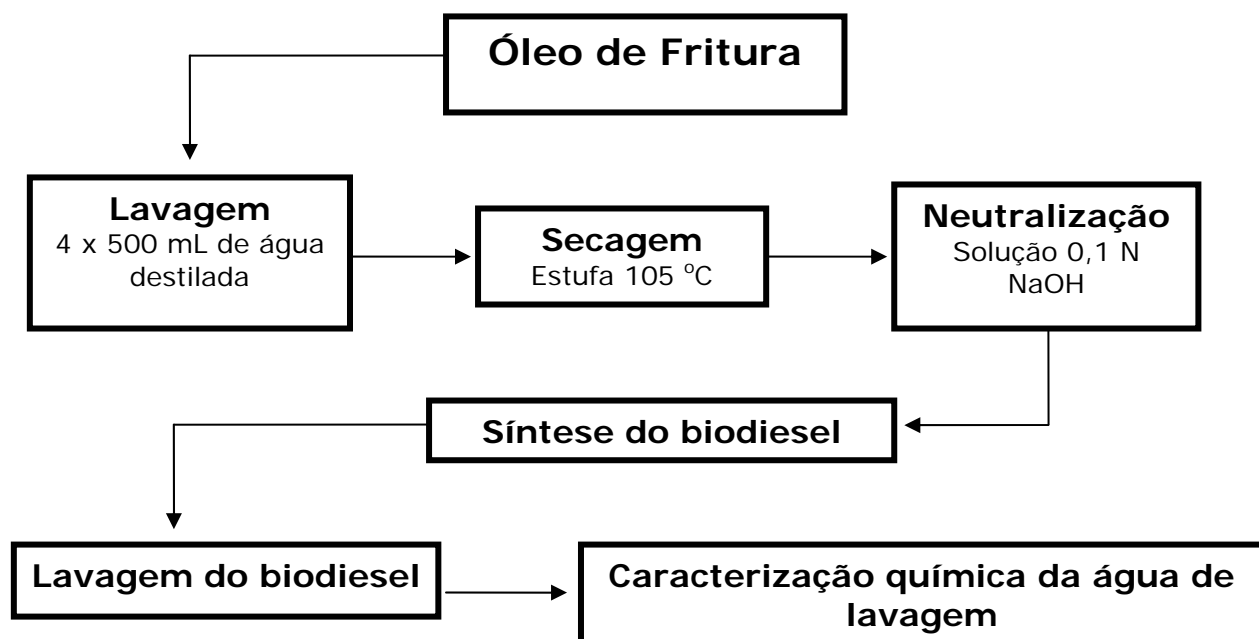
- Desenvolver/otimizar metodologias para análises físico-químicas da água proveniente da lavagem dos biodieseis;
- Desenvolver/otimizar metodologias para análises cromatográficas da água proveniente da lavagem do biodiesel;
- Realizar análises físico-químicas para determinação dos valores de pH, turbidez, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e óleos e graxas;
- Determinar ésteres através da técnica de cromatografia gasosa;
- Comparar as características das águas de lavagem dos biodieseis produzidos com óleo de soja e com óleo de fritura.

4. METODOLOGIA

4.1. Processo de Produção do Biodiesel

A obtenção dos biodieseis foi realizada a partir dos óleos de soja e de fritura disponíveis no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Campus I, na cidade de João Pessoa – PB.

4.1.1. Tratamento do óleo de fritura



4.1.2. Síntese do biodiesel etílico de soja e do óleo de fritura

As reações de transesterificação foram processadas, separadamente, para obtenção dos ésteres etílicos sempre com razão molar de 1:6 (álcool etílico /óleo) que corresponde a 100g de óleo, 1% do catalisador (KOH) e 30% de álcool etílico, sob constante agitação durante 30 min. A mistura de partida foi preparada com 1 litro de óleo, 300g de álcool etílico e 10 g do catalizador hidróxido de potássio (KOH).

Em seguida, foram transferidas separadamente, para funis de decantação, com o intuito de separar as fases. Após 40 minutos foi possível observar duas fases bem distintas: uma fase rica em ésteres e outra em glicerina (Figura 3).

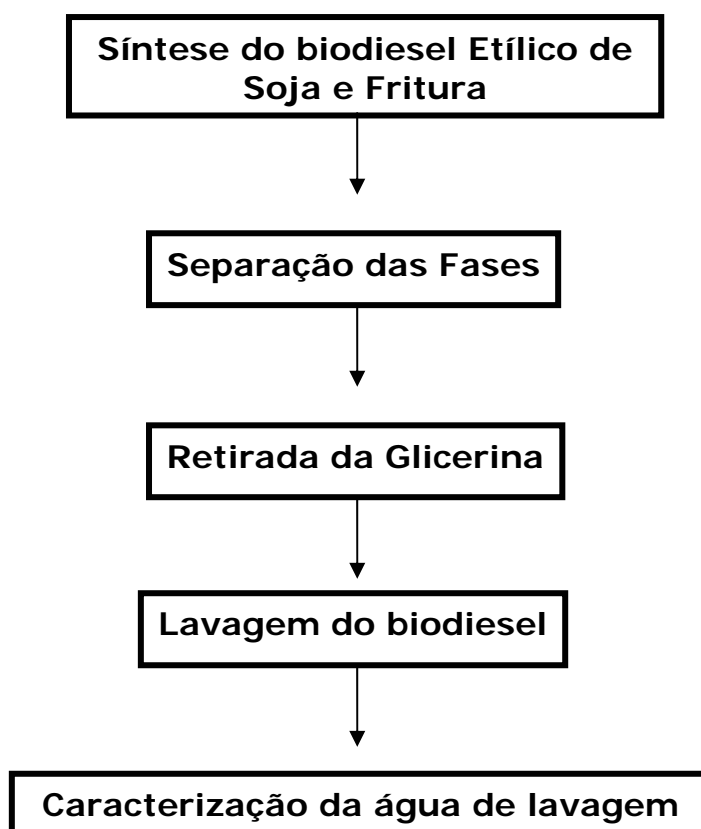




Figura 3. Separação da glicerina e do biodiesel etílico.

Após o repouso de 24 horas, a glicerina foi retirada permanecendo apenas os biodieseis (Figura 4).



Figura 4. Biodieseis etílicos após a retirada da glicerina.

4.1.3. Lavagem do biodiesel

O biodiesel, ainda no funil de decantação, foi submetido ao processo de lavagem, a fim de purificar os ésteres presentes, removendo resíduos de sabões, ácidos graxos, glicerina e outras impurezas. Estas impurezas estão concentradas na fase leitosa como pode ser visto na Figura 5. Cada litro de biodiesel produzido foi lavado, sequencialmente, com três porções de um litro de água deionizada. Assim, para garantir a limpeza do biodiesel foram gerados três litros de água de lavagem. As três porções de água de lavagem foram denominadas AGI (primeira lavagem), AGII (segunda lavagem), AGIII (terceira lavagem) e a mistura das três lavagens foram denominadas de AGM.

A neutralização do catalisador, na água de lavagem, foi confirmada usando como indicador a fenolftaleína 1%.



Figura 5. Lavagem do biodiesel em escala laboratorial.

4.2. Caracterização das águas de lavagem do biodiesel etílico de soja e de fritura

A caracterização das águas de lavagem dos biodieseis obtidos a partir dos óleos de soja e fritura foi realizada no LACOM, no Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA) e na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES). As águas de lavagens foram caracterizadas em relação a pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), óleos e graxas e cromatografia gasosa seguindo os métodos encontrados na literatura, APHA (1998).

4.2.1. pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, utilizando um aparelho da marca Quimis modelo Q 400 2.01.

4.2.2. Turbidez

Para determinação da turbidez foi utilizado um turbidímetro modelo AP 2000-IR da Policontrol e suspensões padrão de 10, 100 e 1000 unidades nefelométricas de turbidez (UNT). As amostras foram diluídas com água deionizada na razão de 1:100 (v/v) e em seguida foram feitas as leituras.

4.2.3. Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada partindo-se de 2,0 mL de amostra que foram transferidos para frascos de reação, aos quais foram adicionados 2,0 mL de solução de dicromato de potássio e 3,5 mL de ácido sulfúrico concentrado contendo o catalisador sulfato de prata. Após a adição dos reagentes, os tubos de reação foram tampados e levados para a digestão, por duas horas, em termoreator mantido a 150 °C. Após a digestão, as amostras foram resfriadas e a quantidade

de dicromato, não reduzido, foi determinada pelo método titulométrico, conforme descrito na literatura (APHA, 1998).

4.2.4. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

Para o preparo da água de diluição, foi adicionado 1,0 mL das soluções: tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico na água deionizada supersaturada em oxigênio. A amostra foi preparada diluindo 2,0 mL para volume final de 500 mL, com a água de diluição. Dessa solução, cerca de 300 mL foram adicionados aos frascos de reação, de acordo com a capacidade pré-determinada de cada frasco. Antes de ir para a incubadora, foi medida a concentração de oxigênio dissolvido no frasco, que permaneceu incubado durante cinco dias a 20 °C. Após os cinco dias de incubação, foi medido o oxigênio dissolvido no frasco. A DBO foi determinada pela diferença do oxigênio dissolvido antes e após a incubação, conforme descrito na literatura (APHA, 1998).

4.2.5. Óleos e Graxas

Para a determinação do teor de óleos e graxas adaptou-se a metodologia tradicional pelo método de extração líquido-líquido, segundo a recomendação do APHA (1998). Para a quantificação de óleos e graxas, presente como resíduo nas águas de lavagem foi preparada uma solução de 100 mL de água destilada com 2 g de óleo de soja (branco).

As amostras e o branco (100 mL) foram acidificados com ácido sulfúrico, a fim preservar as amostras, bem como favorecer a hidrólise ácida no meio. No funil de separação, contendo a amostra acidificada, foram colocados 100 ml de clorofórmio, seguindo uma agitação por dois minutos. Após a separação das fases, o solvente foi levado para uma coluna de carbonato de cálcio, a fim de retirar todo resíduo aquoso, e recolhido em balão de fundo chato. Em seguida, o solvente

foi evaporado em evaporador rotativo, permanecendo a fase oleosa. Os balões foram aquecidos em estufa a 105°C, durante uma hora, a fim de que o solvente restante fosse eliminado. Então, foram levados ao dessecador por 30 minutos e após o resfriamento foram pesados. A massa de óleos e graxas foi calculada por diferença de pesagem dos balões antes e após o procedimento de extração.

4.2.6. Cromatografia em fase gasosa

As amostras submetidas ao processo de esterificação foram àquelas obtidas na quantificação de óleos e graxas. Para não ocorrer saturação na coluna com a injeção direta das amostras, estas foram submetidas a um processo de esterificação, segundo metodologia proposta por HARTMAN & LAGO (1973). Em seguida, as amostras foram identificadas e quantificadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa, marca Shimadzu, modelo QP 2010, com coluna capilar Durabond e fase estacionária DB-23 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, com intervalo de temperatura de 40 a 260°C). Foram injetados 1,0 µL de amostra, com temperatura do injetor a 230°C, no modo *split* 1:20. A programação da corrida cromatográfica está demonstrada na Tabela 1.

Tabela 1. Programação da Corrida Cromatográfica.

Razão de aquecimento (°C min⁻¹)	Temperatura final (°C)	Temperatura Isoterma (min)
-	130	1
10	200	1
3	280	0
20	230	1

Todas as análises foram efetuadas com o gás de arraste hélio e o fluxo foi de 3,0 mL. A temperatura do detector foi de 220°C e a temperatura da interface de 230°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. pH

Foi observado nesse experimento que águas de lavagem proveniente do biodiesel de fritura apresentaram tendência a valores maiores de pH quando comparadas às águas de lavagem do biodiesel de soja. No entanto, tanto as águas resultantes da primeira lavagem do biodiesel quanto à mistura delas apresentaram valores maiores de pH. Observa-se na (Figura 6) valor máximo de 10,65 na primeira lavagem do biodiesel de fritura e valor mínimo de 8,56 na terceira lavagem do biodiesel de soja.

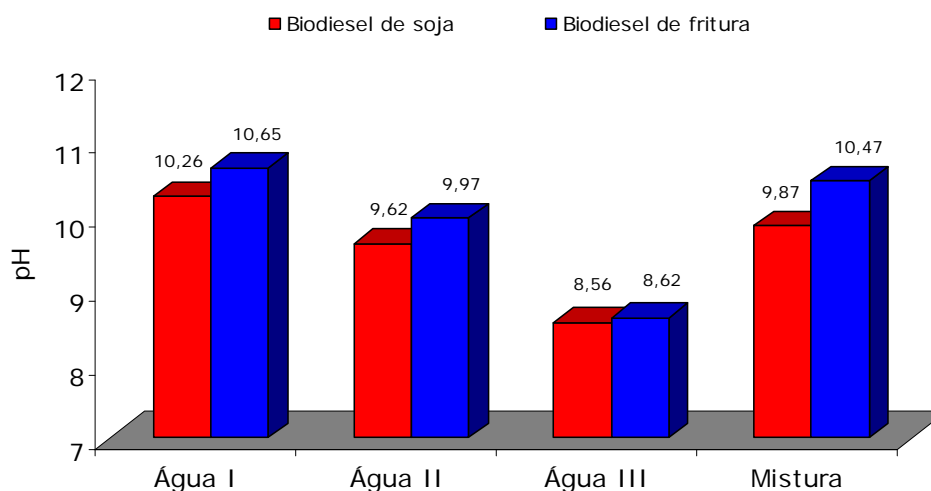


Figura 6. Valores de pH das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.

Como esperado, pode-se observar que os valores de pH das águas resultantes foram diminuindo da AGI a AGIII, ou seja, tornou-se menos alcalino.

Os valores de pH das etapas de lavagem I, II e da mistura das águas estão em não conformidade aos valores recomendados pela Resolução CONAMA 357/05, que fixa o pH entre 5 a 9 para condições de lançamento de efluentes.

5.2. Turbidez

Sugere-se uma maior turbidez encontrada nas águas de lavagem do biodiesel de fritura em relação às águas de lavagem do biodiesel de soja (Figura 7). Observa-se um valor mínimo de 595 UNT proveniente da terceira lavagem do biodiesel de soja e um valor máximo de 2.550 UNT na primeira lavagem proveniente do biodiesel de fritura. A Resolução CONAMA 357/05 não estabelece para lançamentos de efluentes valores de turbidez, mas afirma que nos corpos receptores a turbidez não pode ultrapassar 100 UNT (unidades nefelométricas de turbidez).

Como os valores de turbidez das águas de lavagem do biodiesel, que na verdade são os efluentes deste procedimento, são muito altos, estes poderão afetar a turbidez do corpo receptor.

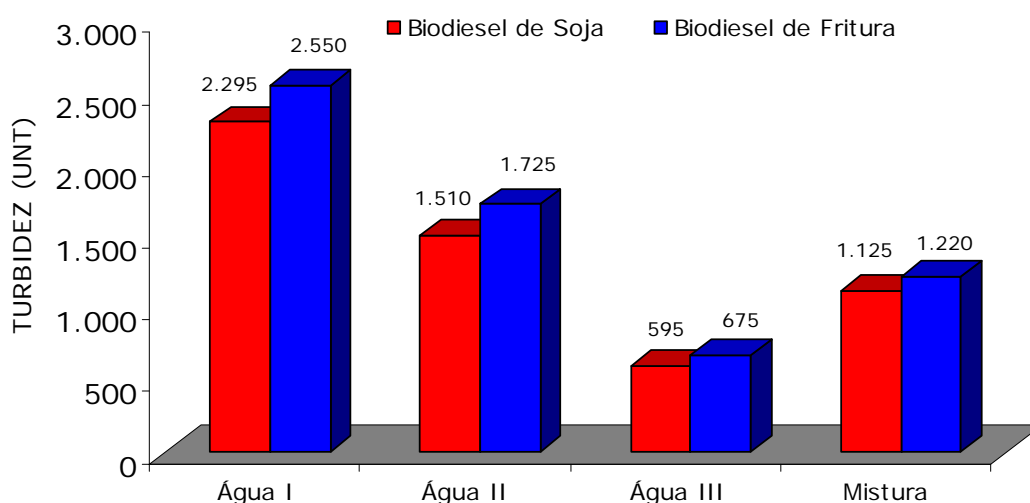


Figura 7. Valores de Turbidez das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.

Um alto valor de turbidez diminui a eficiência de tratamentos e interfere na condição estética da água, prejudicando a fotossíntese e interferindo nos equilíbrios naturais. A turbidez encontrada nas águas de lavagem dos biodieseis de soja e de fritura se deve, provavelmente, às partículas em suspensão ou colóides.

5.3. Óleos e graxas

Os valores de óleos e graxas (Figura 8) das águas de lavagem provenientes do biodiesel de fritura foram aproximados aos valores encontrados das águas do biodiesel de soja. Observa-se que as águas da segunda etapa de lavagem dos dois biodieseis apresentaram valores mais significativos de óleos e graxas em relação às outras etapas de lavagens. Uma possível explicação seria que na primeira lavagem estejam sendo retiradas as substâncias que tenham 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 1.105 mg/L e máximo de 1.855 mg/L. A Resolução CONAMA 357/05 estabelece padrões de lançamento de efluentes com concentrações de óleos e graxas inferiores a 20 mg/L para óleos minerais e 50 mg/L de óleos vegetais e gorduras animais. Portanto, os teores de óleos e graxas encontrados nas águas de lavagem dos biodieseis encontram-se muito acima dos valores máximos permitidos.

Estes resultados mostram que apesar da baixa solubilidade de óleos e graxas, os mesmos aparecem como resíduos no efluente gerado na purificação do biodiesel, independente do tipo de matéria-prima. Dependendo da vazão do corpo receptor e considerando o volume de efluente gerado numa usina de biodiesel, este tipo de

efluente facilmente poderá alterar a qualidade da água, infringindo o disposto na Resolução acima citada, onde se lê:

“Art. 32. Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados.

§ 1o Nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente:

I - atender às condições e padrões de lançamento de efluentes;

II - não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições de vazão de referência; e

III - atender a outras exigências aplicáveis”

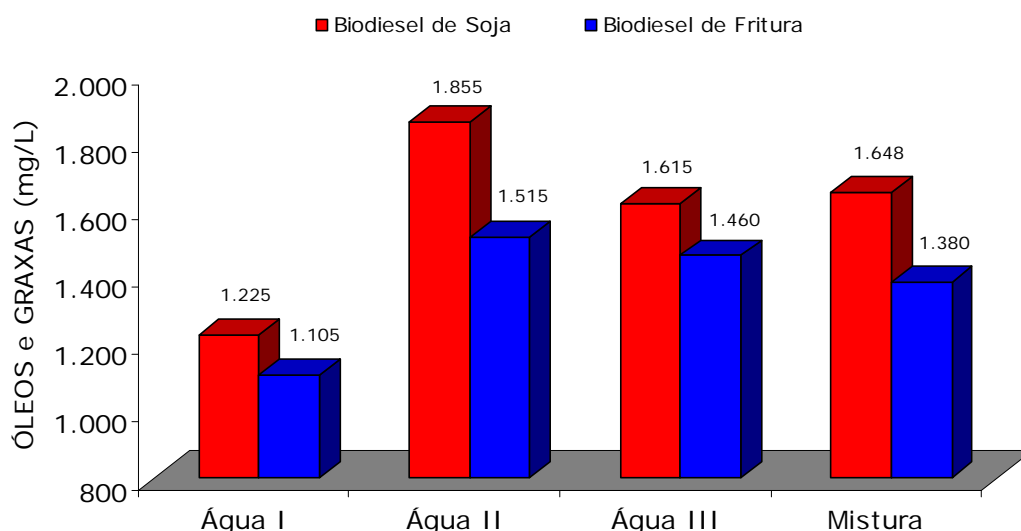


Figura 8. Valores de óleos e graxas das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.

5.4. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

O conhecimento da DBO é de fundamental importância em estudos sobre a qualidade de águas, bem como para projetos e controle operacional de Estações de Tratamento de Efluentes. Também, serve como base para estudos de autodepuração natural de um corpo aquático.

Nas águas naturais a DBO representa a demanda potencial de oxigênio dissolvido que ocorre devido à estabilização dos compostos orgânicos biodegradáveis, podendo trazer os níveis de oxigênio nas águas abaixo dos exigidos pelos peixes, levando-os à morte. É uma variável da qualidade da água que, de certa forma, quantifica a poluição orgânica pela depleção do oxigênio, conferindo condição anaeróbia ao ecossistema aquático, pela oxidação da matéria orgânica biodegradável.

Observando os resultados mostrados na (Figura 9), pode-se notar altos valores de DBO, indicando a presença de matéria orgânica nas águas de lavagem. Embora os resultados não tenham sido obtidos pelo procedimento experimental mais adequado, para determinação de DBO de efluentes industriais que não contêm microrganismos, ou seja, pela técnica das diluições e semeadura, foi possível quantificar a matéria orgânica biodegradável. Quando o método de semeadura é utilizado os resultados tendem a ser cerca de 20% mais altos (PIVELI et al, 2006).

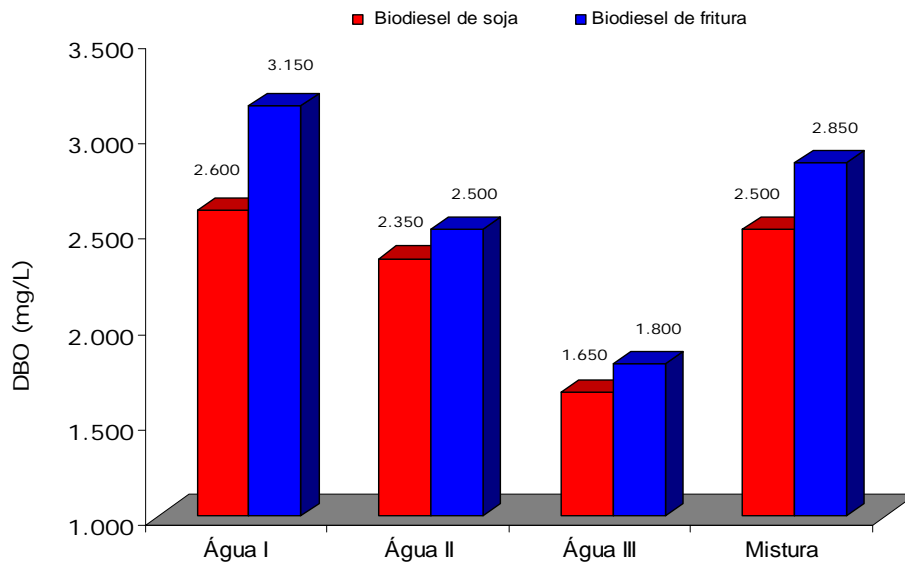


Figura 9. Valores da demanda bioquímica de oxigênio das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.

Foi observado nesse trabalho que, com o decorrer das lavagens as águas provenientes do biodiesel de soja apresentaram tendência a valores menores de DBO, sendo a diferença mais significativa na primeira fração. Para a mistura das águas, nota-se o mesmo perfil, ou seja, as águas provenientes do biodiesel de soja apresentam menor concentração de DBO₅.

Embora a Resolução 357/05 (CONAMA) não estabeleça valores de DBO₅ para lançamentos de efluentes, pode-se inferir que o despejo de efluentes com alta DBO irá provocar o consumo de oxigênio do corpo receptor, podendo chegar a níveis de anoxia total dependendo do tipo de bactéria existente naquele meio. Muitas vezes, a falta de oxigenação da água só será perceptível a muitos metros ou quilômetros a jusante do ponto de lançamento (MANAHAN, 2006).

5.5. Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, porque avalia a quantidade de OD consumido, em meio ácido, que leva à degradação de matéria orgânica. A análise dos valores de DQO em efluentes e em águas de superfície é uma das mais expressivas para determinação do grau de poluição da água. Esta análise reflete a quantidade total de componentes oxidáveis, seja carbono ou hidrogênio de hidrocarbonetos, nitrogênio de proteínas, por exemplo, ou enxofre e fósforo de detergentes.

A DQO pode ser considerada como um processo de oxidação química, empregando-se o dicromato de potássio como agente oxidante, onde o carbono orgânico de um carboidrato, por exemplo, é convertido em gás carbônico e água. Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que o que resulta mediante a ação de microrganismos. A resistência de substâncias aos ataques biológicos levou à necessidade de fazer uso de produtos químicos, sendo a matéria orgânica neste caso oxidada mediante um oxidante químico. A DQO é muito útil quando utilizada juntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos (<http://www.mundoeducação>).

A partir dos resultados de DQO (FIGURA 9) e DBO (FIGURA 10) foi determinada a relação, $r = DQO/DBO$, para as águas de lavagem do biodiesel, onde foi observado valores de "r" superiores a 3,0.

De acordo com CRITES & TCHOBANOGLOUS (1998), valores típicos de "r" para esgotos sanitários, não tratados, estão na faixa entre 1,25 e 3,30 sendo que se superiores a 2,0 indicam nitidamente contribuição industrial. Se os valores foram superiores a 3,0 os despejos poderão conter componentes tóxicos e haverá dificuldade para a aclimatação de microrganismos aeróbios e anaeróbios

responsáveis pela degradação da matéria orgânica, prejudicando as condições operacionais do tratamento.

Os resultados encontrados na (Figura 10) mostram que com as etapas das lavagens nos biodieseis de soja e fritura os valores da DQO foram diminuindo. Pode-se observar um valor mínimo de 5.500 mg/L encontrado na terceira lavagem proveniente do biodiesel de soja e máximo de 9.500 mg/L proveniente da primeira lavagem do biodiesel de fritura. Em comparação aos valores de DBO e DQO encontrados nas águas de lavagem proveniente dos biodieseis de soja e fritura, também foram realizados estudos em efluentes de laticínios onde se observou valores de 4.800 mg/L de DBO e 12.000 mg/L DQO respectivamente COCCI et al (1991). Altos valores de DQO significam a presença de matéria orgânica não biodegradável na amostra.

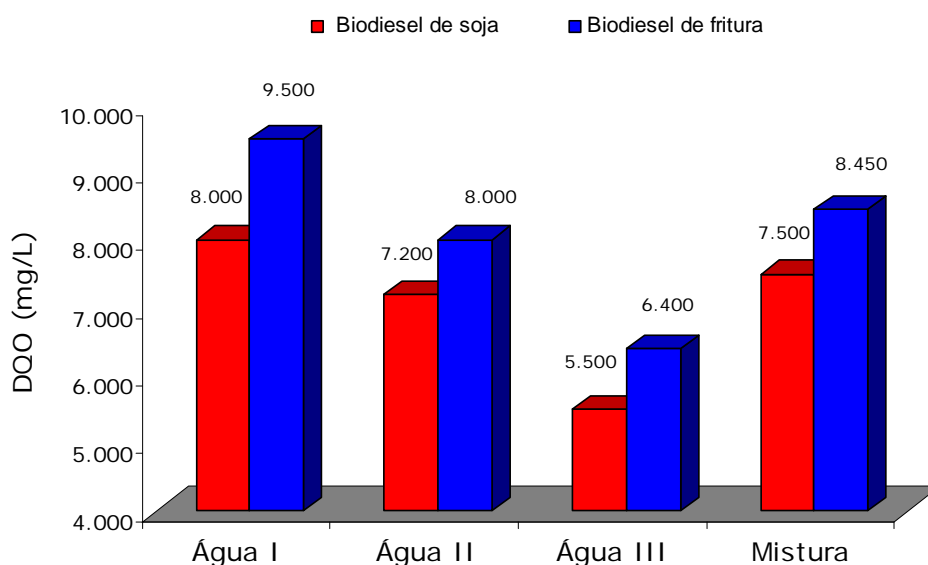


Figura 10. Valores da Demanda química de Oxigênio das águas de lavagem provenientes da purificação dos biodieseis de soja e fritura.

A causadora do principal problema de poluição de esgotos e corpos d'água é a matéria orgânica presente. Utilizam-se métodos indiretos para a quantificação da matéria orgânica, ou do seu potencial poluidor, sendo a DQO e a DBO os parâmetros de maior

importância na caracterização do grau de poluição de um corpo d'água de efluentes brutos e tratados VON SPERLING (2005).

De acordo com BELLONI & LAUTENSCHLAGER, (2009), embora a resolução CONAMA 357/05 não faça referência ao parâmetro DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em seus padrões de lançamento.

5.6. Análise Cromatográfica dos ésteres presentes na água de lavagem do biodiesel etílico de soja e fritura

Na Tabela 2, estão descritos os resultados (em percentuais) da composição dos ésteres, decorrente da quantidade de óleos e graxa, 1.648 mg/L para as misturas das águas das lavagens proveniente do biodiesel de soja (AGMS) e 1.380 mg/L para misturas das águas provenientes das lavagens do biodiesel de fritura (AGMF).

Tabela 2. Composição dos ésteres presentes na mistura das águas de lavagem proveniente do biodiesel de soja e fritura.

NOME	Tempo de Retenção (min)	Concentração (%) AGMS	Concentração (%) AGMF	SOJA** (%)	FRITURA* (%)
Palmitico C 16:0	5,73	12,29	18,25	9,9-12,12	17,82
Oléico C 18:1(9)	7,40	23,13	27,48	17,7- 26	30,44
Linoléico C 18:2(9,12)	7,75	48,76	40,33	49,7-59,9	45,77
Outros	-	15,82	13,94	-	-
Total		100	100		

*ROSENHAIM. R, 2009; **EMBRAPA SOJA, 2009

Na tabela 2, observa-se que o ácido graxo majoritário proveniente do teor de óleos e graxas presentes nas águas de lavagens do biodiesel de soja e fritura é o linoléico e o que se apresenta em menor concentração é o palmítico. A composição dos ésteres encontrados nas misturas das águas das lavagens dos biodieseis de soja e fritura foi aproximada à composição dos ésteres presentes nos óleos de soja e fritura encontrados na literatura. Dentre os ésteres já citados, têm-se como outros, compostos com grupamentos etil, provavelmente oriundos do próprio biodiesel e os ácidos graxos presentes na água de lavagem em menor concentração como o esteárico, linolênico e behênico presentes no óleo que não foi transesterificado na síntese.

6. Conclusões

- Foi otimizada a metodologia para as análises de óleos e graxas presentes nas águas das lavagens dos biodieseis de soja e fritura;
- A partir da caracterização físico-química das águas provenientes das lavagens do biodiesel de soja e fritura foi possível determinar pH, turbidez, óleos e graxas, DBO e DQO;
- A partir dos resultados de óleos e graxas obtidos, foi possível, através da técnica de cromatografia gasosa obter a composição dos ésteres presentes nas águas das lavagens dos biodieseis;
- No presente trabalho as águas de lavagem de biodiesel de fritura apresentam maiores valores de pH, turbidez, DQO e DBO quando comparadas as águas de lavagem de biodiesel de soja.
- De acordo com os resultados encontrados, as águas de lavagem proveniente do biodiesel de soja apresentaram maiores valores de óleos e graxa quando comparadas com as águas provenientes do biodiesel de fritura.
- As águas resultantes das lavagens dos biodieseis de soja e fritura estão fora dos valores permitidos pela Resolução do CONAMA 357/05.
- Pesquisas buscando tratamentos para as águas de lavagem de biodieseis devem ser realizadas evitando a possível contaminação de efluentes.
- Em escala real se faz necessário o tratamento das águas de lavagens, objetivando a produção de efluente industrial que apresente possibilidade de lançamento em corpos receptores dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. *Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis*. Dados estatísticos. Brasília, 2008. Disponível em: <https://www.anp.gov.br>. Acessado em: 02 maio 2008.

ANA. *Agência Nacional de Água*. Disponível em: <http://www.ana.gov.br>. Acessado em: 05 junho 2009.

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20.ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. Disponível em <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 02 de junho 2009.

BAIRD, C. *Química ambiental, tradução da 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.*

BELLONI, D. F. & LAUTENSCHLAGER S. R. *Avaliação de um sistema composto por Ralf seguido por filtro biológico tratando efluentes domésticos*. Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana (SIMPGEU). Maringá-PR, 2009.

BIODIVERSIDADE, Informativo on line - <http://www.biodiversidade.com>. Acesso em: 20 setembro 2009.

BRAZIL INSTITUTE, - Brazil Institute, 2007; The Global Dynamics of Biofuels: Potential Supply and Demand for Ethanol and Biodiesel in the Coming Decade. 2007. The Brazil Institute of the Woodrow Wilson Center, WashingtonDC,USA; www.wilsoncenter.org/topics/pubs/Brazil_SR_e3.pdf, Acesso em: Janeiro 2009

CANDEIA R.A., M.C.D. SILVA, J.R. CARVALHO FILHO, M.G.A. BRASILINO, T.C. BICUDO, I.M.G. SANTOS, A.G. SOUZA. *Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends*. Fuel 88 (2009) 738–743.

CRITES R.; TCHOBANOGLOUS G. Small and Decentralized Wastewater Management Systems. New York, The McGraw-Hill Companies, 1998.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. *Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transporte*. Disponível em: <www.biodiesel.com.br/estudos/biodiesel/biocombustivelalternativo.htm Acesso em: 16 maio 2008.

DE BONI, L.A.B., GOLDANI, E., MILCHAREK, C.D. SANTOS, F. A. DOS. *Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel*. *Periódico Tchê Química*. Vol. 4 – N. 7 – JAN/2007. Porto Alegre – RS. Brasil.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. RAPIN, M. A. Biodiesel: *visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria*. *Química Nova*, v. 32, n. 3, 776-792, 2009.

EMBRAPA SOJA. Tecnologia de Produção de Soja – Paraná 2007. Londrina, PR, 2006. Disponível em: <http://www.embrapa.br/download/publicação/paraná007>. Acesso em: 02 outubro 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja: *taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia*. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005

FREITAS, C. *Internações e órbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997*. *Revista de Saúde Pública*, v. 38, n. 6, p. 751-757, 2004.

GERPEN, J. V. *Biodiesel processing and production*. *Fuel Processing Technology*, 86:1097-1107, 2005.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C.; *Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids*, *Lab Pract*, London, 1973, p. 475-476.

Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 – Dispões sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/does/lei>> 11097 13 janeiro 2005.pdf. Acesso em: 14 agosto 2009

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

LORA, E. E. S. *Prevenção e Controle da Poluição nos setores energético, industrial e de transporte*. Brasília: ANEEL, 503p. 2000.

MACEDO, J. A. Introdução à química ambiental – *química e meio ambiente e sociedade*, 1ª ed. Juiz de Fora: CRQ-MG, 2002.

MACEDO, J. A. *Métodos laboratoriais de análises físico-química e bacteriológica*. 2. ed. Belo Horizonte: CRQ-MG, 2003.

MANAHAN, S.E.; *Environmental Chemistry*; CRC Press LLC, 2006.

MENANI, R. No passado e no presente, sempre uma alternativa. *Revista Biodiesel e Agronegócios*. Ed. Letra Boreal. Ano 1. N 1. 2005.

MEDEIROS, V. M. *O uso de quimiometria em três estudos de dados ambientais multivariado envolvendo a temática qualidade de água*. João Pessoa-PB. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004, Tese de Doutorado, 87p.

Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA, n. 357, 2005.

NOUREDDINI; Hossein. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. USPTO Patent Full. Patent nº 6.174.501. p. 4-14. 2001.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. *Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado*. Rio de Janeiro. IX CBE, 4:17-72, 2002.

OMACHI, I. H., RODRIGUES, L. G., STOLF, M., CANNAVAL, R., SOBREIRO, R. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso da AMCEL. *Biomassa & Energia/Rede Nacional de Biomassa para Energia – Viçosa: RENABIO: UFV*. V. 1, n. 1, p 29-36, 2004.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza, Ceará: tecbio, 66p, 2003.

PIVELI, R. P. Tratamento de Efluentes Líquidos de Petroquímica. Disponível em: 200.144.189.36/phd/LeArq.aspx?id_arq=1791

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

ROSENHAIM, R. "Avaliação das Propriedades Fluído-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) de Biodiesel Etilico derivado de Óleo de Fritura Usado". João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2009. Tese de Doutorado.

SANTOS, J. C. O.; Estudo termoanálítico e cinético da degradação térmica de óleos e lubrificantes automotivos. João Pessoa, Programa de Pós- Graduação em Química, UFPB, 2004. Tese de Doutorado.

SUAREZ, P. A.Z.; SANTOS, A. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*, v. 32, n. 3, 768-775, 2009.

TECBIO. Disponível no site: <http://www.tecbio.com.br/biodieselnobrasil> Acessado em: 15 setembro 2009.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T.C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. *Química Nova*, v. 32, n. 3, 757-767, 2009.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de Esgotos, 3. ed. Belo horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VASCONCELLOS, G.F. Biomassa-A eterna energia do futuro. Ed. SENAC, São Paulo, série Ponto Futuro: 2002.

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N.N.; GAUTAM, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. Environmental Science. Technologic. 34:933-939, 2000.

WEBER, R., Sistemas costeiros e oceânicos, *Química Nova*, v. 15, n.12, 130-137, 1992.

ZANIER, A.; JACKIE, H. W.; *Thermochimica Acta*, 287: 203 1996.

<http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/demanda-quimica-oxigenio.htm>. Acesso em: 25 setembro 2009