

II-208 - AVALIAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO PARA REÚSO DE EFLUENTE NA INDÚSTRIA DE BIODIESEL

Luana Ferreira Afonso⁽¹⁾

Graduanda do curso de Engenharia de Bioprocessos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Lidia Yokoyama⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Pará (UFPA), D.Sc. em Química (PUC-Rio). Professor Associado do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química/UFRJ.

Magali Christe Cammarota⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. D.Sc. em Bioquímica (IQ/UFRJ). Professor Associado do Departamento de Engenharia Bioquímica, Escola de Química/UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, nº 149, Centro de Tecnologia – Escola de Química, Bloco E, Sala 201 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Brasil - Tel: +55 (21) 3938-7040 - e-mail: luana_213@hotmail.com, christe@eq.ufrj.br, lidia@eq.ufrj.br

RESUMO

Em uma das etapas de produção do biodiesel ocorre a sua purificação, responsável pela maior geração de efluente do processo. Este efluente, denominado água de lavagem do biodiesel, contém uma série de impurezas, e não pode ser descartado no corpo hídrico sem o devido tratamento. Este efluente é encaminhado a um tratamento preliminar para remoção de óleos e graxas e material coloidal, e em seguida é necessário um tratamento secundário (processos biológicos) para remoção de matéria orgânica biodegradável. No presente trabalho, procurou-se avaliar técnicas de tratamento terciário (polimento) deste efluente após tratamento físico-químico e biológico anaeróbico com o objetivo de gerar um efluente que atenda aos padrões de reúso Classe 1. Tal efluente poderá ser utilizado, por exemplo, na lavagem de carros e em outras situações de contato direto com o usuário ou ser descartado com menor impacto ambiental ao corpo receptor. Como polimento foram avaliados o processo biológico aeróbico seguido de filtração em areia e troca iônica. No tratamento biológico aeróbico foi utilizado um biorreator de bancada operado em bateladas sequenciais de 24 h. Foram avaliadas diferentes concentrações iniciais de matéria orgânica na alimentação, medida como demanda química de oxigênio (DQO de 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L), simulando diferentes situações de operação do tratamento anaeróbico anterior, com manutenção do pH na faixa de 6,5 a 7,0 e suplementação com nitrogênio (ureia) e fósforo (KH_2PO_4) para uma relação ideal DQO:N:P de 100:5:1. A biodegradabilidade aeróbia foi avaliada em termos de redução de DQO, atingindo-se valores na faixa de 90%. O tratamento do efluente do processo biológico aeróbico por filtração em areia e troca iônica resultou, à exceção do pH, no enquadramento do efluente ao padrão de reúso Classe 1 da norma ABNT NBR-13.969.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento Terciário, Lodos Ativados, Reúso Industrial, Biodiesel.

INTRODUÇÃO

A sustentabilidade é um conceito de aplicação crescente pelo qual se buscam soluções que equilibrem os aspectos econômico, social e ambiental. A água é imprescindível como recurso natural renovável e a possibilidade de escassez de recursos hídricos, bem como o aumento da demanda, evidenciam a necessidade de um sistema eficiente de gestão deste recurso, principalmente nas indústrias de grande porte. No setor energético, o biodiesel tem papel de destaque entre os biocombustíveis da matriz energética brasileira devido ao aumento de sua demanda com a obrigatoriedade de mistura com o diesel (7% desde 2014). Em 2005, a Lei nº 11.097 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, determinando a mistura do biodiesel puro (B100) a todo diesel de petróleo comercializado no país para utilização em transportes (ANP, 2016). De acordo com a Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (APROBIO), de 2004 até o final de 2014, o Brasil produziu cerca de 17,4 bilhões de litros de biodiesel e a mistura óleo diesel-biodiesel (BX) reduziu a necessidade de importação do diesel.

O biodiesel é produzido por meio de uma reação de transesterificação de triglicerídeos na presença de um álcool e um catalisador, convertendo os triglicerídeos em ésteres metílicos (biodiesel) e subprodutos (glicerol). Após a transesterificação, o processo continua com a separação dos ésteres metílicos e glicerol por decantação ou centrifugação e o biodiesel produzido é encaminhado para a etapa de purificação, também denominada lavagem. Esta etapa de lavagem aquosa é a maior fonte de geração de efluentes do processo de produção do biodiesel, pois é realizada repetidas vezes. Esta etapa é importante para a remoção de contaminantes e impurezas como o catalisador remanescente, sabões, sais, álcool residual e glicerina livre, e necessária para a garantia das especificações do biocombustível (ATADASHI et al., 2011; NGAMLERDPOKIN et al., 2011). De forma geral, utilizando-se métodos tradicionais de lavagem, são gerados até 3 litros de água de lavagem para cada litro de biodiesel produzido que, em função de suas características físico-químicas, não estão adequados para lançamento nos corpos hídricos. Desta forma, é necessário um tratamento adequado para este efluente (DE BONI et al., 2007).

O controle da poluição gerada pelos efluentes líquidos industriais deve ser realizado inicialmente pela redução de perdas nos processos e do consumo de água, incluindo as lavagens. Após a otimização do processo industrial de forma geral, a poluição hídrica deve ser controlada utilizando-se um sistema eficiente de tratamento de efluentes líquidos e averiguando-se as possibilidades de reúso (GIORDANO, 2004; TELLES & COSTA, 2010). O reúso pode ser considerado uma ação de redução do consumo, pertencente ao conjunto de atitudes que resultam em um uso racional da água e que não oferece prejuízo ao desenvolvimento das atividades produtivas (TELLES & COSTA, 2010).

A primeira regulamentação que trata de reúso de água no Brasil é a norma técnica NBR-13.696, de setembro de 1997. Na norma, o reúso é abordado como uma opção à destinação de esgotos de origem essencialmente doméstica ou com características similares. A norma NBR-13.969/97 é recomendada para reúso de efluentes para fins que exigem qualidade de água não potável, mas sanitariamente segura, tais como irrigação dos jardins, lavagem dos pisos e dos veículos automotivos, na descarga de vasos sanitários, etc. (ABNT, 1997). Adotou-se esta norma como referência para os parâmetros de qualidade do efluente a ser tratado devido à ausência de legislação específica para reúso de efluentes industriais. Nesta norma são definidas classes para reúso, sendo o objetivo principal, no presente estudo, atingir os parâmetros adequados para a classe 1, a mais restritiva, com possibilidade de utilização da água de reúso para lavagem de carros e outros usos que requerem o contato direto do usuário, com possível aspiração de aerossóis pelo operador, incluindo chafarizes.

O objetivo geral do estudo foi avaliar a possibilidade de reúso industrial do efluente da produção de biodiesel, após etapas de polimento, de acordo com parâmetros da norma ABNT NBR-13.969 e o enquadramento do efluente tratado aos parâmetros de descarte da Resolução CONAMA nº 430/2011, com o intuito de reduzir a demanda de água potável e o volume de efluentes descartados pela usina de biodiesel, promovendo benefícios econômicos e ambientais.

METODOLOGIA

ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE ESTUDADO

O efluente tratado neste estudo era proveniente de um reator UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) de bancada de 6 L, alimentado com efluente coletado em indústria de biodiesel após o separador água/óleo (SAO) e submetido a tratamento físico-químico por coagulação/floculação para remoção de O&G e sólidos suspensos. Antes de ser introduzido no reator anaeróbio, o efluente era diluído e suplementado com nitrogênio e fósforo na proporção DQO:N:P de 350:5:1 e micronutrientes (1 mL/L de solução) formulados por Chernicharo (2007), conforme estabelecido por Bedor (2015).

Na Figura 1 é apresentado um fluxograma que mostra o efluente ao longo dos processos de tratamento avaliados neste estudo. O fluxograma também mostra a sequência de tratamento do efluente empregada na usina de biodiesel (separação água/óleo, flotação por ar dissolvido (FAD), reator UASB, lodos ativados e desinfecção com UV). Cabe ressaltar que durante a coleta do efluente na usina de biodiesel o tratamento era conduzido apenas até a etapa de flotação, sendo o efluente encaminhado para tratamento externo à usina, por empresa licenciada para tal. O efluente após o separador água/óleo era coletado, submetido a tratamento físico-químico e tratamento anaeróbio em reator UASB no laboratório e, em seguida, empregado na rota de tratamento avaliada neste estudo: lodos ativados, filtro de areia e troca iônica.

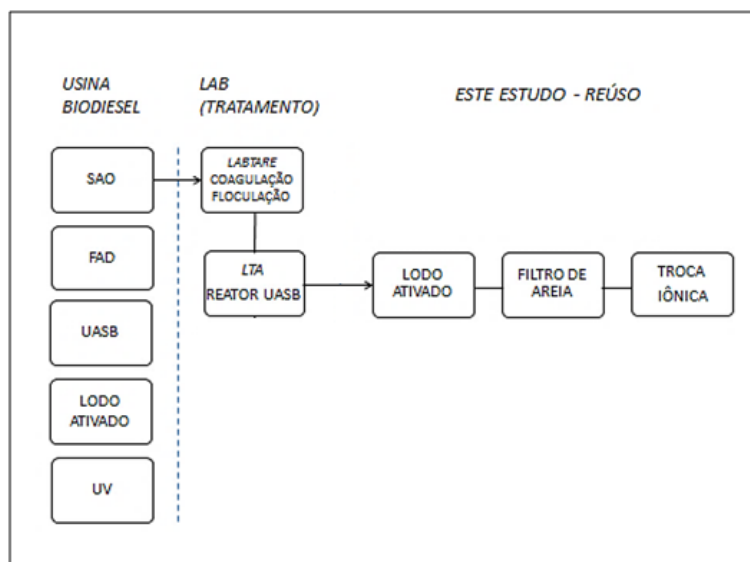


Figura 1: Fluxograma para indicação da origem do efluente e etapas de tratamento avaliadas neste estudo.

TRATAMENTO BIOLÓGICO AERÓBIO

Um biorreator de 1000 mL, com volume útil de 500 mL, com aeração por ar difuso e agitação magnética para fornecimento de oxigênio e manutenção da biomassa em suspensão, foi operado à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) em regime de bateladas sequenciais de 24 h com manutenção do pH na faixa de 6,5 a 7,0 e suplementação com nitrogênio (ureia) e fósforo (KH_2PO_4) para uma relação DQO:N:P de 100:5:1 (METCAFF e EDDY, 2003).

A partida do biorreator se deu com adição de 250 mL de lodo ativado e 250 mL de efluente do reator UASB. O lodo empregado como inóculo foi oriundo da Refinaria Henrique Lage (REVAP, SP), sendo calculado um volume suficiente para uma concentração inicial de 2000 mg/L de SSV no biorreator. A agitação e aeração foram iniciadas, sendo a mistura lodo e efluente agitada/aerada por 23h. Após as 23h de reação, a aeração e agitação eram desligadas para a sedimentação do lodo por um tempo de até 45 minutos (ajustado conforme leituras de turbidez do sobrenadante). O sobrenadante era retirado do biorreator e uma nova alimentação era adicionada.

Amostras do sobrenadante eram submetidas a análises de pH, DQO e turbidez (a partir da batelada 94) para avaliação da eficiência do tratamento e, posteriormente, coliformes termotolerantes e sólidos dissolvidos totais (SDT) para comparação com os parâmetros avaliados para fins de reúso industrial (ABNT NBR-13.969/97). Todos os parâmetros foram determinados de acordo com procedimentos padrão (APHA, 2005).

Diferentes valores de DQO na alimentação foram avaliados (500, 1000, 2000 e 3000 mg/L). Para tal, os valores de DQO foram simulados através da mistura do efluente do reator UASB (que apresentava baixos valores de DQO) com efluente após tratamento físico-químico (separação água/óleo e posteriormente coagulação/floculação) com DQO aproximada de 40000 mg/L nas devidas proporções, a fim de avaliar a eficiência do processo biológico aeróbio sob diferentes condições de operação do reator UASB em escala industrial.

POLIMENTO DO EFLUENTE

A coluna de filtração em areia utilizada possuía uma altura de leito de areia de 60 cm e diâmetro interno de 2,4 cm, preenchido com areia de granulometria média entre 1,35 e 1,45 mm (SOUZA, 2016). O leito de areia era lavado com 500 mL (volume aproximado da coluna) com um fluxo ascendente de água destilada por 4 vezes. Após a saída total da água, o efluente era transferido para um béquer e introduzido na coluna a uma vazão de

50 mL/min (3 L/h) de forma descendente. Os primeiros 500 mL eram descartados, para não haver influência da água nas análises posteriores do efluente tratado. Após o ensaio de filtração o efluente era coletado para análises de DQO e turbidez. O efluente tratado restante era armazenado sob refrigeração para posterior tratamento com resina de troca iônica. As amostras utilizadas na filtração correspondem aos sobrenadantes do biorreator aeróbio, coletados nos diferentes regimes de operação: 1000, 2000 e 3000 mg/L de DQO e acumulados sob refrigeração até o momento de uso.

Nos experimentos de troca iônica foram utilizados dois tipos de resina: catiônica forte Amberlite IR 120 Na e aniônica forte Amberjet 4200 Cl. Adaptou-se as metodologias ASTM D2187 e ASTM D1782, devido ao limitado volume de amostra (efluente após o tratamento com filtro de areia em cada regime de operação). Foram utilizadas informações da literatura sobre a especificação das resinas, como a capacidade de troca iônica, temperatura de operação, tipo e concentração ideal de regenerantes para ativação e tempo de contato destes com as resinas. De acordo com a concentração de sólidos dissolvidos fixos presentes nas amostras de efluente a ser tratado e assumindo valores de capacidade de troca iônica de resinas similares, calculou-se a massa de resina a ser adicionada para certo volume de amostra em um erlenmeyer, de acordo com metodologia adaptada (ALGUACIL et al., 2004), utilizando o dado da capacidade de troca de 4,4 meq/g de peso seco de resina.

Cada ciclo de tratamento com as resinas de troca iônica consistia em etapas de lavagem com água deionizada, regeneração, enxágue com água deionizada e operação iniciando com dois ciclos da resina catiônica, utilizando no primeiro ciclo NaCl e no segundo ciclo HCl como regenerantes. Por fim, o último ciclo era realizado com a resina aniônica utilizando NaOH como regenerante. Foram realizados 4 testes experimentais e cada teste envolveu todos os 3 ciclos. Todas as etapas eram realizadas em shaker a 25°C/150 rpm por no mínimo 30 min. A operação, ou seja, o contato do efluente a ser tratado com a resina, era realizada em um período de 72 h. Ao fim dos testes experimentais, o efluente tratado era submetido às análises de pH, DQO, sólidos dissolvidos totais (SDT), turbidez e coliformes termotolerantes, com o intuito de enquadrar o efluente final aos parâmetros de reúso estabelecidos na NBR-13.969/97. Todos os parâmetros foram determinados de acordo com procedimentos padrão (APHA, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao contrário de outros regimes de operação, sob maiores cargas orgânicas volumétricas (COV), em que o efluente do reator UASB apresentou valores de DQO acima de 1000 mg/L, no período de condução do presente estudo este apresentou pH próximo à neutralidade e baixas concentrações de nitrogênio e DQO. Assim, a fim de avaliar a eficiência do tratamento biológico aeróbio sob diferentes valores iniciais de DQO na alimentação do biorreator aeróbio, o efluente do reator UASB foi utilizado como diluente em uma mistura com o efluente após tratamento físico-químico, que apresentava valores bem elevados de DQO. A alimentação do biorreator aeróbio apresentou os valores de DQO apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados médios da alimentação do biorreator aeróbio de acordo com os regimes de operação.

Regime DQO _i (mg/L)	Bateladas	pH	DQO (mg/L)
500	1 a 4	6,7 ± 0,4	443
1000	5 a 25	6,3 ± 0,3	960 ± 60
2000	26 a 49	6,5 ± 0,3	2031 ± 205
3000	50 a 127	6,9 ± 0,2	3003 ± 470
2000	128 a 147	6,9 ± 0,2	2043 ± 190
1000	148 a 173	6,7 ± 0,2	1014 ± 138

Em cada um dos regimes apresentados, o efluente foi submetido a uma suplementação nutricional, considerando uma relação ideal DQO: N: P de 100: 5 :1 para processos biológicos aeróbios (METCAFF e EDDY, 2003). Como o efluente apresentava concentrações adequadas de fósforo e insuficientes de nitrogênio, este último foi suplementado na alimentação do tratamento biológico aeróbio.

O efluente, cujas características são apresentadas na Tabela 1, foi submetido a um tratamento biológico aeróbio em biorreator de bancada operado sob diferentes regimes de concentração de DQO na alimentação (500, 1000, 2000 e 3000 mg/L). A DQO foi aumentada progressivamente de 500 a 3000 mg/L e, em seguida, reduzida novamente até 1000 mg/L. O biorreator foi mantido nas mesmas condições de temperatura e tempo de agitação/aeração (reação) e sedimentação, variando-se apenas a concentração inicial de DQO. Os resultados obtidos em cada regime de operação são apresentados a seguir.

Na Figura 2 são apresentados resultados da operação do biorreator aeróbio analisando-se os valores obtidos no efluente tratado em comparação com padrões de descarte e reúso. Verifica-se que o biorreator aeróbio manteve elevadas eficiências de remoção de DQO durante todo o período de operação (média de $88,7 \pm 5,8 \%$), reduzindo-a de valores iniciais de 500 a 3000 mg/L para valores finais de até 600 mg/L. Apesar da DQO não ser citada como padrão de reúso, sua medida permite uma avaliação da eficiência do tratamento biológico aeróbio e uma estimativa da contribuição de orgânicos solúveis no parâmetro de reúso sólidos dissolvidos totais (SDT). O tratamento do efluente do reator UASB pelo processo biológico aeróbio só conseguiu atender ao padrão de descarte de 200 mg/L de DQO (valor recomendado pelo órgão ambiental para a usina de biodiesel onde o efluente após separador água/óleo foi coletado) nos regimes com DQO inicial até 1000 mg/L. Em grande parte do tempo de operação nos regimes de 2000 e 3000 mg/L de DQO na alimentação, este padrão não foi atendido.

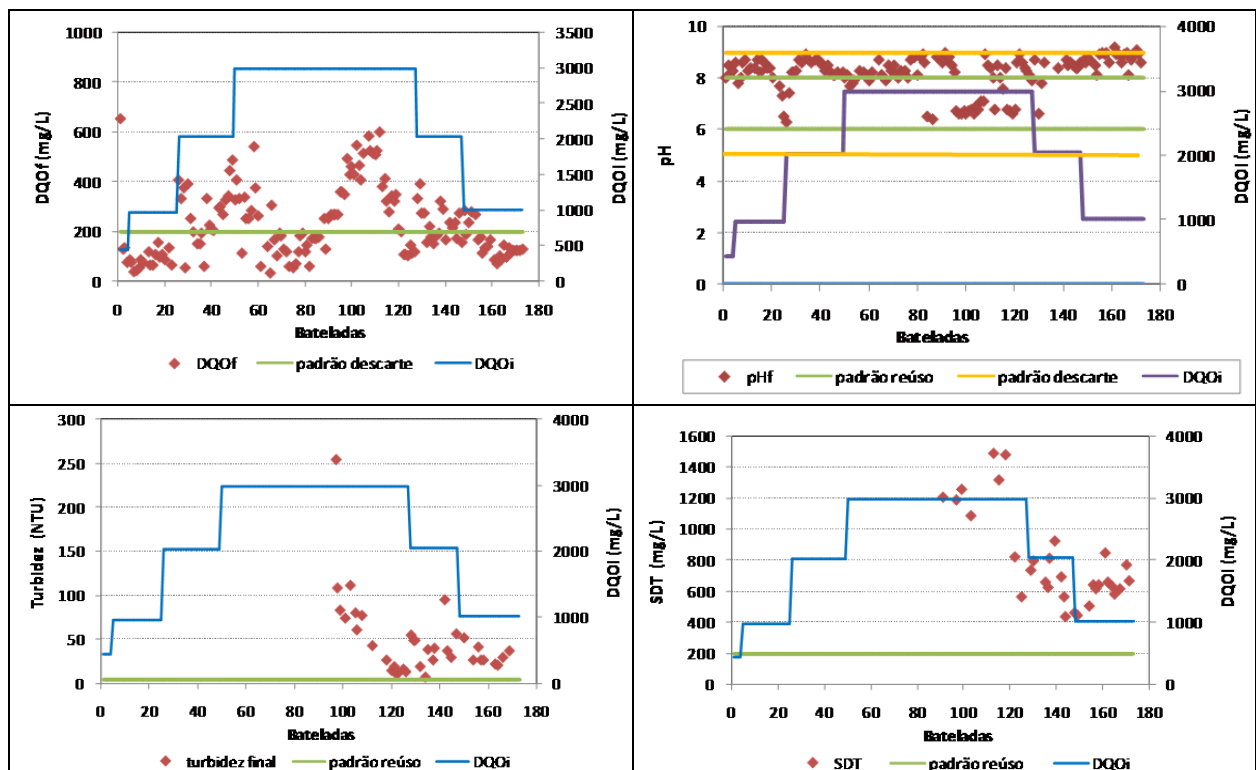


Figura 2: Resultados do tratamento biológico aeróbio aplicado ao efluente do reator UASB.

Apesar do reator UASB manter sua estabilidade mediante um maior controle de pH e concentração de bicarbonato na alimentação, o aumento da carga orgânica volumétrica resultou em curtos períodos de instabilidade, com acúmulo de ácidos voláteis, decréscimo do pH e inibição das metanogênicas (dados não apresentados). Provavelmente, o efluente coletado nestes períodos de instabilidade apresentava maior concentração de inibitórios e/ou tóxicos, tornando a biomassa desenvolvida no biorreator aeróbio suscetível à presença destes constituintes, principalmente nas maiores concentrações de DQO, provocando instabilidade na

operação do biorreator aeróbio. Cabe ressaltar que o tempo de reação de 24 h (empregado para facilitar a operação) é menor que o adotado em lodos ativados de aeração prolongada (como o da usina de biodiesel na qual o efluente foi coletado, 38,24 h). Um maior tempo de reação poderia resultar em menores valores de DQO nos períodos de alimentação com DQO mais elevada.

O metabolismo dos microrganismos no biorreator aeróbio levou a um aumento do pH, que apresentou média inicial de $6,7 \pm 0,3$ e final de $8,2 \pm 0,7$. Este valor estaria um pouco acima do considerado adequado para a operação de processos biológicos aeróbios (6,0 – 8,0, SANT'ANNA JR, 2010), não chegando a afetar a eficiência do biorreator, mas provavelmente prejudicando a sedimentação da biomassa. O pH do efluente após o biorreator aeróbio permaneceu dentro da faixa de valor para o padrão de descarte (5,0 – 9,0) em praticamente toda a operação, mas fora do limite superior da faixa recomendada como padrão de reúso para a classe 1 (6,0 – 8,0) em qualquer condição de alimentação, à exceção de alguns pontos no período de instabilidade do reator. Portanto, somente o tratamento biológico aeróbio não seria suficiente para obtenção de água de reúso classe 1, com relação ao pH, sendo necessário um ajuste para valores dentro da faixa 6,0 – 8,0.

Análises de turbidez, SDT e coliformes totais e termotolerantes foram realizadas somente a partir da batelada 97. Valores de turbidez e SDT no efluente final do biorreator aeróbio, apesar de mostrarem uma tendência de diminuição com a DQO de alimentação, apresentaram valores muito acima dos respectivos padrões de reúso. Portanto, após o tratamento biológico aeróbio, haveria necessidade de ajuste de pH e também de redução de turbidez e SDT. O desmembramento dos SDT em sólidos dissolvidos fixos e voláteis (SDF e SDV) revelou que 76% dos sólidos dissolvidos eram fixos, indicando a presença de elevada concentração de sais dissolvidos no efluente.

Inicialmente, o biorreator foi operado com idade do lodo infinita, sem retirada de lodo. No entanto, com o aumento significativo da concentração de lodo ao longo da operação, causando inclusive prejuízo à eficiência de remoção de DQO, iniciou-se, após as 24 h de reação para cada batelada, à exceção dos finais de semana, uma remoção de alíquota de 25 mL da mistura lodo e efluente (licor misto) para manutenção de uma idade do lodo de 20 d e análise da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no biorreator (a partir da batelada 73). Na Figura 3 são apresentadas as concentrações de SSV no biorreator aeróbio, mostrando valores iniciais próximos de 2000 mg/L, que aumentam para 7070 mg/L na batelada 73, quando se inicia o ajuste da idade do lodo para 20 d. A partir deste controle, a concentração de SSV diminuiu progressivamente e estabilizou nas últimas bateladas em torno de 2000 mg/L novamente. Este ajuste da idade do lodo permitiu uma melhor sedimentação da biomassa e contribuiu também para menores valores de turbidez no efluente tratado, conforme apresentado na Figura 2.

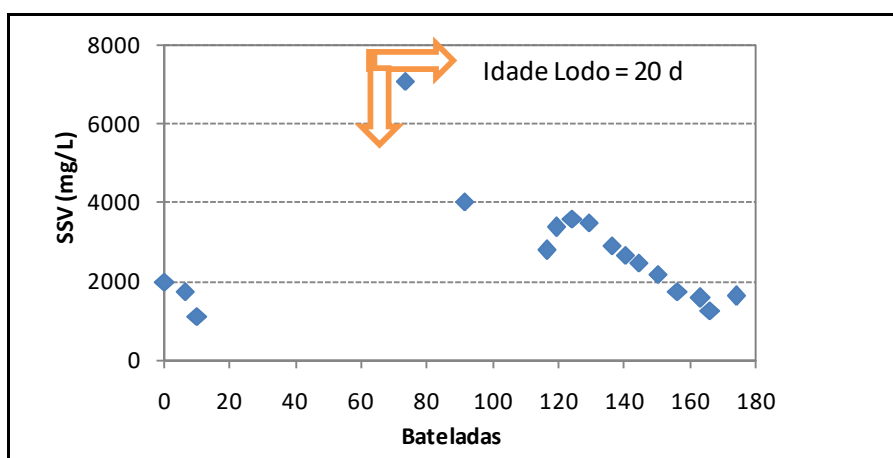


Figura 3: Concentração de SSV no biorreator aeróbio antes e após ajuste da idade do lodo para 20 d.

Na Figura 4 são apresentadas as concentrações de coliformes totais e termotolerantes no efluente do biorreator aeróbio. De um total de 19 análises de coliformes totais e termotolerantes no efluente do biorreator aeróbio, 11 apresentaram ausência de coliformes. Nas análises que apresentaram resultado positivo, o número médio de coliformes totais foi de $(1,3 \pm 4,5) \times 10^7$ NMP/100 mL, enquanto o de termotolerantes foi de (120 ± 210) NMP/100 mL, ultrapassando o padrão de reúso para este parâmetro (< 200 NMP/100 mL) em uma única vez.

Após avaliação das alterações de composição da alimentação, constatou-se que o surgimento de coliformes termotolerantes nas amostras de efluente final do biorreator aeróbio pode estar relacionado com a suplementação da alimentação do reator UASB com esgoto sanitário no mesmo período.

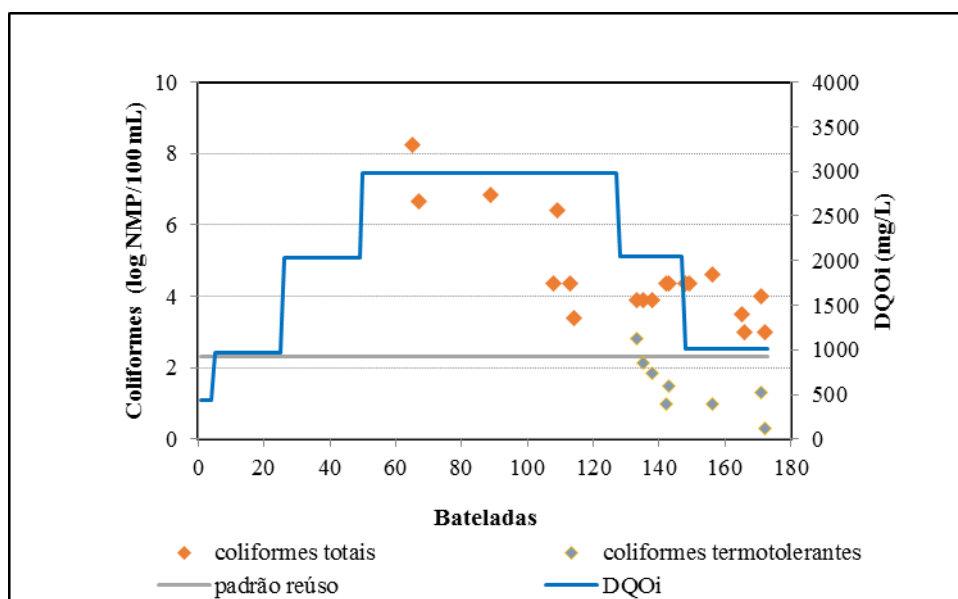


Figura 4: Coliformes totais e termotolerantes no efluente do biorreator aeróbio sob diferentes valores de DQO na alimentação, em comparação com padrão de reúso.

Devido aos altos valores de turbidez e de concentração de matéria inorgânica dissolvida (sais dissolvidos, medidos como SDF) no efluente do reator biológico, foram realizados ensaios de filtração em areia para remoção de turbidez/sólidos suspensos e, posteriormente, de troca iônica para remoção de sólidos dissolvidos totais (SDT). Amostras dos sobrenadantes removidos nos regimes de alimentação de DQO 3000, 2000 e 1000 mg/L do biorreator aeróbio foram acumuladas e empregadas nos experimentos de filtração em areia. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos, verificando-se uma redução de turbidez de 34-35 NTU para 5-9 NTU (remoção de $79,1 \pm 5,9$ %).

Novamente, como observado no tratamento biológico, a eficiência de remoção aumentou com a redução da DQO no efluente de alimentação da coluna, com valor mais próximo do padrão de água de reúso classe 1 (5 NTU) com DQO de 1000 mg/L. Medidas de DQO foram realizadas apenas como forma de se estimar a remoção de sólidos dissolvidos voláteis com menores volumes de amostra. No caso da DQO, não se verificou uma correlação entre a DQO do regime de alimentação e a DQO após o filtro, observando-se uma redução de $40,3 \pm 13,2$ %, em média. Como esperado, a filtração em areia removeu com elevada eficiência sólidos suspensos que conferiam turbidez ao efluente do biorreator aeróbio, mas afetou muito pouco o conteúdo de sólidos dissolvidos.

Tabela 2: Resultados de turbidez e DQO antes e após o tratamento com filtro de areia.

Amostra acumulada	Turbidez (NTU)		Remoção (%)	DQO (mg/L)		Remoção (%)
	Pré-filtro	Pós-filtro		Pré-filtro	Pós-filtro	
Regime 3000 mg/L	35,3	9,5	73,1	286	192	32,9
Regime 2000 mg/L	34,3	7,1	79,3	227	101	55,5
Regime 1000 mg/L	35,6	5,4	84,8	256	173	32,4

Para reduzir SDT (na maioria como SDF) foi avaliada a troca iônica, empregando-se os efluentes após filtro de areia, que foram acumulados para obtenção do volume necessário. Foram realizados 4 testes com resinas de troca iônica utilizando-se os sobrenadantes acumulados no tratamento com filtro de areia. Diferentes regenerantes foram empregados nos testes. No teste 1 utilizou-se H_2SO_4 (20 g/L) na resina catiônica e NaOH (40 g/L) na resina aniônica, enquanto no teste 2 foram utilizados HCl (100 g/L) e NaCl (100 g/L) para a resina

catiônica e novamente NaOH (40 g/L) para a resina aniônica. Como no teste 2 obteve-se resultado mais satisfatório, repetiu-se a mesma condição nos testes 3 (efluente do regime 2000 mg/L após o filtro de areia) e 4 (efluentes de todos os regimes após o tratamento com filtro de areia). Na Tabela 3 é apresentado um resumo dos resultados obtidos nos experimentos de troca iônica (testes 1, 2, 3 e 4), verificando-se que as resinas de troca iônica foram eficientes na remoção de SDT, obtendo média de remoção de 83%. No regime de maior DQO na alimentação do biorreator (3000 mg/L de DQO), o resultado se manteve um pouco acima do padrão de reúso de 200 mg/L de SDT. No entanto, para os regimes de 2000 e 1000 mg/L, o tratamento foi suficiente para garantir o padrão de reúso deste efluente.

Tabela 3: Compilação dos resultados dos testes de troca iônica.

Amostra	Pré-resina		Pós-resina	Remoção (%)	Pré-resina	Pós-resina	Remoção (%)
	SDT (mg/L)			Turbidez (NTU)			
3000 mg/L	985 ± 35		238 ± 62	76	9,5	3,0	68
2000 mg/L	724 ± 34		108 ± 7	85	7,1	3,1	56
1000 mg/L	459		56 ± 5	88	5,4	2,0	63
	DQO (mg/L)			pH			
3000 mg/L	192		63	67%	8,0	10,9	--
2000 mg/L	101		40	60%	8,0	9,5	--
1000 mg/L	173		20	88%	8,2	9,8	--

Dados de SDT correspondem a pré-resina: 3 análises das amostras dos regimes de 3000 e 2000 mg/L e 1 análise do regime de 1000 mg/L; pós-resina: resultados de 3 análises em cada regime (3000, 2000 e 1000 mg/L).

As amostras após o tratamento com as resinas de troca iônica também foram analisadas em termos de coliformes termotolerantes e oxigênio dissolvido para avaliação de possíveis adequações ao reúso, de acordo com as classes existentes na NBR-13.969. Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos testes realizados em comparação com padrões de reúso e de descarte para melhor avaliação da eficiência do tratamento.

Os resultados demonstram que o efluente tratado em todos os regimes apresentou valores de pH fora dos parâmetros, tanto para reúso classe 1 quanto para descarte, estando apenas dentro dos parâmetros de reúso nas classes 2, 3 e 4, com utilização em lavagens de pisos, calçadas, irrigação de jardins, descargas em vasos sanitários, irrigação de pomares, cereais, forragens, pastagem para gado e outros cultivos através de escoamento superficial ou por sistema de irrigação pontual, manutenção de lagos e canais paisagísticos, exceto chafarizes. No entanto, uma etapa de regulação de pH com ácido poderia resolver esse problema e estender a aplicação desse efluente tratado.

O parâmetro cloro residual foi avaliado para confirmação de resultados bem inferiores aos padrões de reúso. No entanto, na indústria, o efluente pode passar por uma simples etapa de cloração (desinfecção final) para adequação a esse parâmetro. Em relação aos SDT, verifica-se que o efluente tratado do regime de 3000 mg/L apresentou valores fora dos parâmetros de reúso classe 1, porém, podendo ser utilizado nas aplicações de reúso das classes 2, 3 e 4 e descarte. Com relação ao parâmetro turbidez, os valores de todos os regimes estão dentro dos limites de todas as classes de reúso e para descarte. O resultado de coliformes foi negativo com a amostra da mistura do efluente tratado final de todos os regimes. Um resultado negativo que, constante em outras 5 a 6 análises, caracteriza o parâmetro como favorável à utilização tanto para descarte no corpo hídrico quanto para as classes de reúso. Em termos de DQO e oxigênio dissolvido, todos os efluentes tratados estariam de acordo com as normas de descarte e reúso nas classes apresentadas.

Tabela 4: Avaliação comparativa dos resultados do tratamento dos efluentes nos diferentes regimes com os parâmetros de reúso e descarte (CONAMA 430/11 - Descarte de efluentes, ABNT NBR-13.969).

Parâmetro	Padrão descarte CONAMA 430/2011	Padrão reúso (classe)	Efluente tratado		
			reg. 3000 mg/L	reg. 2000 mg/L	reg. 1000 mg/L
pH	5 – 9	6 – 8 (classe 1) - (classes 2 a 4)	10,9	9,5	9,8
SDT (mg/L)	-	200 (classe 1) - (classes 2 a 4)	238 ± 62	108 ± 7	56 ± 5
Turbidez (uT)	-	5 (classes 1 e 2) 10 (classe 3) - (classe 4)	3,0	3,1	2,0
Coliformes termotolerantes (NMP/100 mL)	-	200 (classe 1) 500 (classes 2 e 3) 5000 (classe 4)	Ausência*	Ausência*	Ausência*
Cloro residual (mg/L)	-	0,5 - 1,5 (classe 1) > 0,5 (classe 2) - (classes 3 e 4)	--	--	--
OD (mg/L)	-	- (classes 1 a 3) > 2,0 (classe 4)	6,1 ± 3,7	7,2 ± 2,6	10,2
DQO (mg/L)	200**	-	63	40	20
Temperatura (°C)	40	-	--	--	--

*Resultado obtido no conjunto das amostras obtidas em todos os três regimes. ** Limite estabelecido pelo órgão ambiental local da indústria de biodiesel.

CONCLUSÕES

O processo biológico aeróbio - Lodos Ativados (avaliado em bateladas sequenciais) apresentou elevadas eficiências de redução de matéria orgânica, com remoção média de DQO de $88,7 \pm 5,8$ % em todos os regimes de operação avaliados (DQO inicial de 500, 1000, 2000 e 3000 mg/L). Os efluentes do processo biológico aeróbio, submetidos à sequência de polimento filtração em areia e troca iônica apresentaram valores finais dos parâmetros turbidez, SST, SDT e coliformes (à exceção de pH) que possibilitariam sua utilização em reúso industrial no padrão classe 1, de acordo com a norma NBR-13.969, ou seu descarte segundo padrões estabelecidos na Resolução CONAMA 430/11. A sequência de tratamento para a água de lavagem do biodiesel: Separação água/óleo (SAO) – Coagulação/Floculação – Processo biológico combinado anaeróbio (Reator UASB) e aeróbio (Lodos Ativados) – Filtração em areia – Troca iônica se mostrou eficiente para aplicação do efluente final em reúso industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13.969: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 60 p., 1997.
2. ALGUACIL, F.J., ALONSO, M., LOZANO, L.J. Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: Batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere*, v. 57, n. 8, p. 789–793, 2004.

3. ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Biocombustíveis: Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 5 jan. 2017.
4. APHA (American Public Health Association). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 ed., New York, 2005.
5. ASTM D1782-95 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – Standard Test Methods for Operating Performance of Particulate Cation-Exchange Materials. Philadelphia: ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
6. ASTM D2187-94 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion-Exchange Resins. Philadelphia: ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
7. ATADASHI, I.M. et al. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. Appl. Energy, v. 88, n. 12, p. 4239–4251, 2011.
8. BEDOR, P.B.A. Tratamento de efluente da produção de biodiesel. Dissertação - Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 114 f., 2015.
9. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, Brasília, 2011.
10. CHERNICHARO, C.A.L. Reatores Anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 379 p., 2007.
11. DE BONI, L.A.B. et al. Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. Tchê Química, v. 4, n. 7, p. 41-51, 2007.
12. GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Universidade Estadual do Rio de Janeiro. 81 f. Rio de Janeiro, 2004.
13. METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. McGraw-Hill International Editions, New York, 2003.
14. NGAMLERDPOKIN, K. et al. Remediation of biodiesel wastewater by chemical and electro-coagulation: A comparative study. J. Environ. Manage., v. 92, n. 10, p. 2454–2460, 2011.
15. SANT’ANNA JR., G.L. Tratamento Biológico de Efluentes: Fundamentos e Aplicações. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2010.
16. SOUZA, A.L. Tratamento físico-químico da água do mar com vistas à dessalinização. Dissertação - Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 60 f., 2016.
17. TELLES, D.D., COSTA, R.H.P.G. Reúso da água: conceitos, teorias e práticas. 2ª ed. São Paulo: Blucher, 2010.