

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

EFEITOS DE REAGENTES QUÍMICOS NO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE BIODIESEL: CONTRIBUIÇÃO NA CARGA ORGÂNICA E ECOTOXICIDADE

*Fernando Pedro Dias¹
Bruno Lucio Meneses Nascimento¹
Ronaldo Ferreira do Nascimento¹
Ronaldo Stefanutti¹
Erika Almeida Sampaio Braga²

*EFFECTS OF CHEMICAL REAGENTS IN THE BIODIESEL
INDUSTRY EFFLUENT: CONTRIBUTION IN THE ORGANIC
LOAD AND ECOTOXICITY*

Recibido el 22 de enero de 2014; Aceptado el 22 de enero de 2015

Abstract

The technologies used for the biodiesel production, utilizing chemical reagents such as ethanol, methanol, sodium hydroxide among others during the purification of the biodiesel, is the usage of water in an amount of about 30%, as compared to the volume of the biodiesel in question. The potential effects of these said reagents in the industrial effluent, as well as the environment, are unknown in this particular study, however, this study is aimed in formulating a synthetic effluent of each chemical reactant (analyte), in order to evaluate the physico-chemical and its toxicity against organisms, such as the *Daphnia magna* and the *Daphnia similis*. In the process of quantifying the physico-chemical parameters, the following effects were also observed: organic contaminants such as ethanol, methanol, propanol and glycerol showed acid characters and the inorganic sodium hydroxide, showed basic characters in synthetic effluents. Furthermore, it was observed as well that the chemical oxygen demand (COD), was influenced by the presence of oxygen in the chemical composition of the analyte, and the propanol showed a higher experimental COD, duly searched among all the analytes in all the concentrations. Concerning toxicity, the sodium hydroxide and the propanol analytes showed a high toxic effect for both *Daphnia similis* and *daphnia magna*, in all predetermined concentrations.

Keywords: Biodiesel, chemical reagent, environmental legislation, effluent and ecotoxicity.

¹ Universidade Federal do Ceará (UFC), Brasil

² Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), Brasil

*Autor correspondente: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Bloco 713, Avenida Humberto Monte S/N Campus do Pici Fortaleza - CE CEP 60451-970, Brasil. Email: fpedrodias2001@gmail.com

Resumo

As tecnologias utilizadas para produção de biodiesel utilizam reagentes químicos como: etanol, metanol, hidróxido de sódio, entre outros e durante o processo de purificação do biodiesel faz-se o uso da água em quantidade de aproximadamente 30% em relação ao volume de biodiesel. Os efeitos potenciais desses reagentes no efluente industrial e no ambiente são desconhecidos e desta feita o trabalho teve por objetivo formular efluente sintético de cada reagente químico (analito) e avaliar os parâmetros físico-químicos e a sua toxicidade frente aos organismos *daphnia similis* e *daphnia magna*. Na quantificação dos parâmetros físico-químicos foram observados os seguintes efeitos: os contaminantes orgânicos (etanol, metanol, glicerina e propanol) apresentaram caráter ácido e o inorgânico (hidróxido de sódio) caráter básico nos efluentes sintéticos. Observou-se que a demanda química de oxigênio (DQO) foi influenciada pela presença de oxigênio na composição química do analito e o propanol apresentou maior valor de DQO experimental entre todos os analitos pesquisados em todas as concentrações. Para toxicidade, os analitos hidróxido de sódio e propanol apresentaram efeito muito tóxico tanto para *daphnia similis* quanto para *daphnia magna* em todas as concentrações preestabelecidas.

Palavras-chave: Biodiesel, ecotoxicidade, efluente, legislação ambiental e reagente químico.

Introdução

À medida que a humanidade aumenta sua capacidade tecnológica de intervir na natureza, para satisfazer suas necessidades e desejos crescentes, surgem os conflitos quanto ao uso do espaço, dos recursos e da disposição dos resíduos no ambiente. Nos dois últimos séculos, um modelo de civilização se impôs, trazendo a industrialização como forma de produção e organização de trabalho e, como consequência de sua produção, a disponibilidade de uma diversidade enorme de produtos químicos potencialmente tóxicos e a geração de resíduos em quantidade significativamente prejudicial ao ambiente (Zagatto & Bertoletti, 2008).

Apesar de ser dito com muita frequência que estamos “esgotando” os combustíveis fósseis, existem poucas evidências capazes de sustentar essa argumentação em nível global a curto e médio prazo. Realmente, o principal problema do uso de combustíveis fósseis no século 21 diz respeito às emissões de CO₂ resultantes de sua combustão, e não a uma escassez de fornecimento. Desde a revolução industrial, a taxa de emissão de CO₂ sobe em relação direta com o crescimento do uso da energia comercial, dado que grande parte deste (mais precisamente 78%) tem como fonte o emprego de combustíveis fósseis (Baird, 2002).

A grandiosidade do projeto de utilização do biodiesel devido à geração de emprego e renda, inclusão social, preservação de recursos naturais, utilização de excedentes agrícola, acabam criando dificuldades para avaliar seus potenciais impactos ambientais e as suas limitações. Pensando em longo prazo, a sustentabilidade de programas de biocombustíveis está associada à minimização de impactos ambientais (Vieira, 2006).

Para Zagatto & Bertoletti (2008) as propriedades inerentes dos agentes químicos, tais como transformação no ambiente, potencialidade de bioacumulação, persistência e concentração ambiental ou dose administrada, assim como os processos metabólicos dos organismos (absorção, distribuição, excreção e mecanismos de destoxificação), determinam o efeito específico num determinado alvo (órgão, indivíduo, população e comunidade).

As tecnologias utilizadas na produção de biodiesel, tendo como insumo básico o óleo vegetal e gordura animal, ocorre predominantemente através da reação de transesterificação, que consiste em misturar o óleo/gordura, álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) em meio alcalino (NaOH ou KOH) e sob efeito da agitação e temperatura se processa a reação química gerando o biodiesel e glicerina.

A composição dos efluentes da indústria de biodiesel varia quantitativa e qualitativamente dependendo da origem da matéria prima (óleo e gordura), insumo (tipo de álcool: metanol, etanol, propanol), tipo de catalisador (básico ou ácido), coprodutos formados (glicerina, sabão, tri, di e monoglicerídeos, H₂O, etc.), processo/reação empregado (transesterificação ou esterificação), produto final e a limpeza dos equipamentos de processo (reator, tanques de armazenamento, bombas, entre outros), e pisos da fábrica (Piveli, 2005; Prado, 2010).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), normatizou o lançamento de efluentes industriais por intermédio das Resoluções nº 357/2005 e 430/2011, fixando os limites dos parâmetros para o lançamento após o tratamento do efluente bruto, e delegando aos órgãos estaduais e municipais de controle ambiental a responsabilidade pelo apoio técnico e fiscalização quanto ao cumprimento da legislação disponível e aplicável ao local. A pesquisa teve por objetivo formular efluente sintético com os reagentes químicos potencialmente encontrados no efluente da indústria de biodiesel e identificar a contribuição de cada contaminante (reagente químico) na carga orgânica do efluente.

Materiais e Métodos

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Saneamento (LABOSAN), do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA), Laboratório de Traços, do Departamento de Química Analítica e Físico-Química ambos da Universidade Federal do Ceará (UFC) e Laboratório de Referência em Biocombustíveis, Eng. Prof. Expedito José de Sá Parente (LARBIO), da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC).

Reagentes Químicos

Foram utilizados os reagentes químicos de grau para análise (P.A.) das marcas VETEC e SIGMA que são: etanol, metanol, propanol, glicerina, e hidróxido de sódio, comumente utilizados nas usinas de produção de biodiesel.

Formulação de efluente sintético

As concentrações de analitos (0.5, 1.0 e 1.5%) foram escolhidas tendo em conta a quantidade mínima e máxima de reagente químico (hidróxido de sódio) comumente apontado na literatura como catalisador para produção de biodiesel por reação de transesterificação. Na formulação de efluente sintético foram adicionados à água destilada os reagentes químicos (analitos): metanol, etanol, propanol, glicerina e hidróxido de sódio separadamente e combinando os demais analitos com a glicerina (glicerina + metanol; glicerina + etanol; glicerina + propanol), pois a glicerina é o principal coproduto da reação de transesterificação, sendo os demais adicionados propositalmente para favorecer a reação de produção de biodiesel.

Determinação dos parâmetros físico-químicos dos efluentes sintéticos

Para determinação dos parâmetros físico-químicos das amostras de efluente sintético foram utilizados os equipamentos e procedimentos descritos na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos, equipamentos e métodos adotados na pesquisa

Ensaio	Parâmetro	Método e referência
1	pH	Potenciômetro – APHA, 2005
2	Turbidez (NTU)	Turbidímetro 2100P HACH – APHA, 2005
3	Condutividade(m/Scm)	Condutímetro – HI 9828/HANNA
4	DQO (mg.L ⁻¹)	Método Colorimétrico por refluxo fechado

APHA – American Public Health Association; TECBIO – Tecnologias Bioenergéticas; mS – milsiemens; mg.L⁻¹ – miligrama/litro; NTU – unidades nefelométricas de turbidez; pH – potencial hidrogeniônico; DQO – demanda química de oxigênio

Avaliação ecotoxicológica dos reagentes químicos da indústria do biodiesel

O ensaio de toxicidade aguda permite determinar a concentração efetiva das amostras que causa imobilidade a 50% dos organismos jovens (CE₅₀) expostos por um período de 48 horas de acordo com a NBR 12713:2009 para as *Daphnias (simillis e magna)*. Foram feitos ensaios de toxicidade aguda para cada espécie. Para realização do ensaio de toxicidade inicialmente foram preparados soluções aquosas estoque de cada reagente citados acima na concentração de 1%. A partir da solução estoque foram preparadas soluções diluídas de concentrações iguais a 0.20, 0.40, 0.60, 0.80 e 1% para cada reagente.

Os ensaios foram realizados em até 12 h contadas a partir da preparação da solução estoque, em frascos de vidro transparente de 150 mL, rosqueável e mantidos fechados para evitar contaminação e a perda de reagentes por volatilização. Para o início de teste de toxicidade utilizou-se sete neonatos (indivíduos) em cada frasco para as concentrações descritas acima em triplicata, sendo esses armazenados em câmara de germinação em temperatura de 18°C e 22°C por 48h. Transcorrido o tempo de ensaio foram feitos as contagens dos indivíduos imóveis e/ou

mortos para cada diluição. Com os resultados das contagens foram realizados os cálculos de imobilidade de indivíduos por concentração expresso em CE₅₀ 48h (Concentração Efetiva), por meio do programa *TrimmedSperman-Karber*.

Tratamento Estatístico

Foi feito análises de variância para todas as variáveis analisadas em função dos analitos, concentrações e interação entre analitos e concentrações, sendo as médias avaliadas pelo teste Tukey a 1 e a 5% de probabilidade utilizando o programa ASSISTAT, versão 7.6 Beta conforme demonstra Silva e Azevedo (2002).

Resultados e Discussões

O monitoramento da qualidade de efluentes domésticos e industriais é normatizado pelos órgãos ambientais em diferentes partes do mundo com a finalidade de preservar, conservar e garantir o uso sustentável dos recursos naturais para as gerações presente e futura. Nesse contexto, procurou-se discutir os resultados deste trabalho com base nos parâmetros físicos, químicos e biológicos do efluente da indústria de biodiesel tratado com diferentes analitos.

Resultados de pH de efluentes sintéticos

A tabela 2 apresenta o pH dos efluentes sintéticos formulados em função de vários analitos em concentrações distintas (0.5, 1.0 e 1.5%) com a finalidade de identificar a contribuição individual de cada reagente e a característica físico-química do efluente final. O pH é uma medida da intensidade do caráter ácido, básico e neutro de uma solução. Percebe-se que todos os efluentes sintéticos apresentaram os valores de pH abaixo do limite superior recomendado pelos órgãos ambientais (CONAMA 357/2005 e 430/11), que fixaram a faixa de pH 9 e 10 respectivamente. Já para o limite inferior (pH 6) observou-se que os analitos etanol, metanol e propanol apresentaram o valor de pH abaixo desse limite em todas as concentrações investigadas. Porém, no efluente sintético que continha hidróxido de sódio foi encontrado valores de pH básico (12.5, 12.4 e 12.6) nas concentrações de 0.5, 1.0 e 1.5% respectivamente.

Tabela 2. Resultados de análises de pH de efluentes sintéticos com diferentes analitos

Ensaio	Analito	Concentrações (%)		
		0.5	1.0	1.5
1	H ₂ O	6.74± 0.0aA	6.74± 0.0 aA	6.74± 0,0 aA
2	GIOH	6.40 ± 0.04 bA	6.24 ± 0.05 bB	6.21 ± 0.04 bB
3	EtOH	5.61 ± 0.03 cA	5.40 ± 0.02 cB	5.23 ± 0.07 cC
4	MeOH	5.11 ± 0.04 dA	5.02 ± 0.03 dA	5.00 ± 0.02 dA
5	PrOH	4.75 ± 0.03 eA	4.75 ± 0.02 eA	4.73 ± 0.03 eA

Médias seguidas por letras distintas maiúscula na linha e minúscula na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. EtOH-etanol; MeOH-metanol; GIOH-glicerina; PrOH-Propano; NaOH-hidróxido de sódio. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Os resultados observados anteriormente confirmam o efeito provocado pelos reagentes químicos na acidez ou basicidade dos efluentes oriundos da etapa de purificação do biodiesel, sendo que os reagentes orgânicos conferem caráter ácido e o inorgânico o caráter básico ao efluente respectivamente. Percebeu-se que não houve aumento do pH com aumento da concentração do analito hidróxido de sódio, entretanto esta basicidade poderá ser eliminada pelo processo de hidrólise com ácido, no qual geralmente se utiliza o ácido clorídrico e/ou sulfúrico.

Embora seja possível observar pouco efeito das concentrações de cada analito no pH do efluente sintético, o teste de Tukey revela diferenças significativas de pH entre a concentração 0.5% e as demais concentrações de glicerina, sendo que na maior concentração (1.5%) observou-se o menor de pH. Esse mesmo resultado pode ser visualizado no pH obtido quando se utilizou o álcool etílico. Para os demais analitos, o teste de Tukey não revela diferenças significativas entre as concentrações investigadas, indicando que o aumento de suas concentrações não afetou de forma significativa o pH do efluente. No entanto, observou-se diferenças significativas entre o pH obtido nas concentrações 0.5 e 1.0% do analito glicerina através do teste de Tukey à 5% de probabilidade (tabela 2). O mesmo ocorreu entre a concentração 0.5 e 1.5% da glicerina. Esse resultado observado implica dizer que o aumento da concentração de glicerina, embora pouco tenha afetado o pH do efluente, diferenças significativas foram observadas entre as diferentes concentrações.

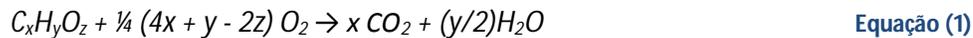
Resultados de turbidez e condutividade de efluente sintético

Para o parâmetro turbidez observou-se que todos os efluentes sintéticos orgânicos e inorgânicos apresentaram valores inferiores ao limite máximo (40 NTU) estabelecido pelos órgãos ambientais para o lançamento neste quesito em corpos hídricos. Já o parâmetro condutividade elétrica, que é uma medida da habilidade de uma solução aquosa de conduzir a corrente elétrica devido à presença de íons, observou-se que todos os efluentes sintéticos orgânicos dos analitos em todas as concentrações apresentaram zero de condutividade elétrica. Esse resultado foi diferente do ocorrido para o efluente sintético inorgânico, hidróxido de sódio, o qual teve valores altíssimos de condutividade (28.4, 54.9 e 75.5 mS/cm) nas concentrações de 0.5, 1.0 e 1.5% respectivamente. Com o resultado observado para o hidróxido de sódio, nota-se que o aumento linear da condutividade está diretamente relacionado com o aumento da concentração desse analito no efluente. No que se refere ao descarte de efluentes, poucos estudos evidenciam a condutividade elétrica, pois esse parâmetro não está regulamentado nas legislações do CONAMA. A variação da condutividade elétrica observada neste trabalho pode estar relacionada à concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas, temperatura, mobilidade, a valência dos íons e com as concentrações real e relativa de cada íon existente no efluente.

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

DQO teórica

Segundo os autores Sperling (2005) e Pohling (2009), a demanda química de oxigênio (DQO) é a medida da quantidade de oxigênio requerida para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente em uma amostra. Para Van Haandel e Lettinga (1994), a DQO teórica da solução é calculada a partir da estequiometria de sua oxidação. O valor teórico pode ser comparado com o valor experimentalmente obtido. Formulando a matéria orgânica como $C_xH_yO_z$, a reação de oxidação é expressa como:



A partir dos pesos atômicos dos elementos químicos envolvidos na reação pode-se, então, calcular a DQO teórica de uma solução de $C_xH_yO_z$ como:

$$DQO \text{ total} = 8(4x + y - 2z) / (12x + y + 16z) \text{ mg de DQO} / \text{mg de } C_xH_yO_z \quad \text{Equação (2)}$$

Considerando que todos os analitos pesquisados são orgânicos pode-se admitir a utilização das equações 1 e 2 para calcular a demanda química de oxigênio teórica, conforme ilustrado na tabela 3.

Tabela 3. Resultados de cálculo de demanda química de oxigênio teórica dos analitos testados na pesquisa

<i>Analito</i>	<i>Formula química</i>	<i>Massa Molar (g/mol)</i>	<i>DQO_{teórica} (mg/L)</i>
Etanol	C_2H_6O	46.07	2.09
Glicerina	$C_3H_8O_3$	92.08	1.22
Metanol	CH_4O	32.04	1.50
Propanol	C_3H_8O	60.10	2.40

Percebe-se na tabela 3 que dentre os analitos investigados o propanol apresenta maior $DQO_{teórica}$ (2.40 mg/L), seguido do analito etanol (2.09 mg/L). Observou-se que quanto maior a quantidade de átomos de oxigênio na composição química do reagente químico menor será a quantidade de oxigênio requerida para oxidar o mesmo.

DQO experimental

Na tabela 4 estão ilustrados os valores de DQO experimental dos analitos pesquisados e de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade, observaram-se diferenças significativas nos valores de DQO experimental encontrados entre o propanol e os demais analitos em todas as concentrações. Os resultados demonstraram ainda que o propanol apresentou os maiores valores de DQO em todas as concentrações testadas como pode ser visualizado na tabela 4 e figura 1.

Tabela 4. Resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) de efluentes sintéticos. DQO (mg.L⁻¹)

Ensaio	Analitos	Concentrações (%)		
		0.5	1.0	1.5
1	GIOH	10818.6 ± 37.7 c	30977.1 ± 108.7 d	42972.9 ± 552.8 d
2	EtOH	12296.7 ± 270.2 b	40333.7 ± 428.6 b	65179.8 ± 1639.6 b
3	MeOH	11354.0 ± 140.2 c	33482.5 ± 303.4 c	63502.6 ± 611.7 c
4	PrOH	17653.0 ± 637.9 a	57240.1 ± 1365.9 a	85582.6 ± 526.0 a

Médias seguidas por letras distintas maiúscula na linha e minúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. MeOH – metanol; GIOH – glicerina; PrOH – Propanol

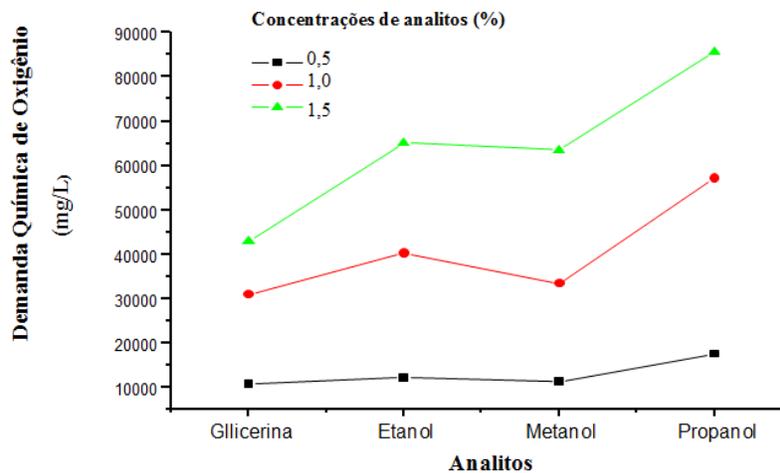


Figura 1. Demanda Química de Oxigênio (DQO) de efluentes sintéticos

Na concentração de 0.5% observou-se que os analitos glicerina e metanol não diferem estatisticamente e isso pode ser explicado possivelmente pelo excesso de metanol durante a preparação das soluções sintéticas, pela baixa concentração e volatilidade do metanol, dentre outros.

Para as misturas de analitos foram observadas altos valores de DQO experimental, praticamente o dobro dos analitos investigados separadamente. Esse resultado já era esperado devido à contribuição individual e o aumento de número de carbono no efluente. A mistura (GIOH+PrOH) apresentou maior valor de DQO experimental em todas as concentrações conforme pode ser visualizado na tabela 5 e figura 2.

Tabela 5. Resultados de Demanda Química de Oxigênio (DQO) de mistura de analitos de efluentes sintéticos. DQO (mg/L)

Ensaio	Mistura de Analitos	Concentrações (mg/L)		
		0.5	1.0	1.5
1	(GIOH + EtOH)	39956.3 ± 851.4 b	107248.4 ± 1184.0 b	144437.1 ± 1362.4 b
2	(GIOH + MeOH)	35104.2 ± 503.4 c	76003.6 ± 1070.2 c	128425.4 ± 1230.2 c
3	(GIOH + PrOH)	44981.5 ± 771.4 a	118904.0 ± 569.5 a	185239.8 ± 1448.8 a

Médias seguidas por letras distintas maiúscula na linha e minúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. MeOH – metanol; GIOH – glicerina; PrOH – Propanol

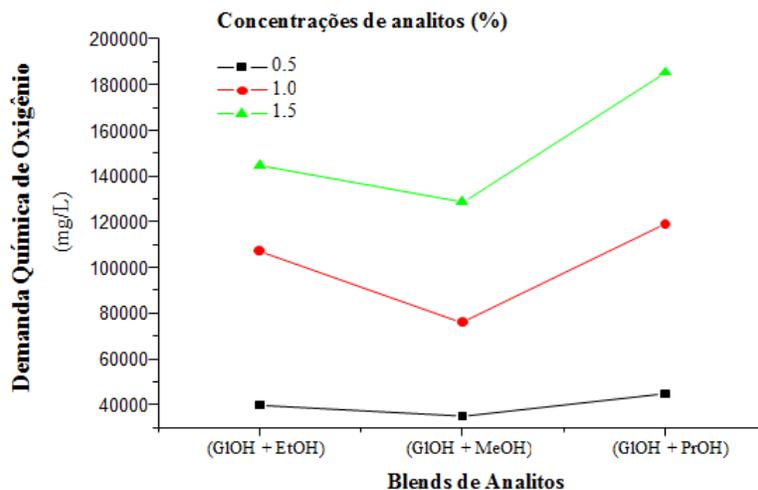


Figura 2. DQO experimental do efluente sintético de mistura de analitos. PrOH – propanol; EtOH – etanol; MeOH – metanol; GIOH. – glicerina

A análise de DQO experimental da mistura de analitos teve o objetivo de avaliar o efeito combinatório dos contaminantes presentes no efluente bruto em uma situação real resultante do processo de produção e purificação do biodiesel, pois este normalmente apresenta possibilidade de ter vários contaminantes, dentre os quais está o metanol e/ou etanol, glicerina livre, hidróxido, sabão, entre outros. Era esperado que os valores destas misturas fossem maiores do que seus analitos investigados individualmente e foi confirmado para todas as misturas.

Na figura 2 percebe-se o comportamento crescente e nítido de DQO experimental com aumento de concentração de mistura de analitos e isto demonstra que quanto maior a concentração e analito maior será o potencial de causar impacto ambiental negativo.

Teste de toxicidade

As tabelas 7 e 8 apresentam os resultados de análise de toxicidade aguda dos analitos com os organismos *Daphnia similis* e *Daphnia magna* e a classificação de toxicidade de proposto por Bulich (1982). Percebe-se que para o individuo teste *Daphnia similis*, os analitos propanol e hidróxido de sódio apresentaram o efeito muito tóxico, diferentemente dos efeitos apresentados pelo analito glicerina (levemente tóxico). Era esperado para metanol o efeito tóxico, por ser derivado de uma fonte não renovável (petróleo), mas este apresentou o mesmo efeito com o analito etanol, reagente químico oriundo da biomassa (cana de açúcar, milho, beterraba), ambos, com efeito, moderadamente tóxico.

Tabela 7. Toxicidade aguda de amostras de analitos com as *Daphnia similis* para de 48 h

Analito	CE ₅₀ (mg/L)	Limite de Confiança 95%	Classificação CE ₅₀ (BULICH)
MeOH	4750.6	4130.3-5464.0	Moderadamente tóxico
GIOH	> 9200	N.C	Levemente tóxico
PrOH	< 2000	N.C	Muito tóxico
NaOH	< 2000	N.C	Muito tóxico
EtOH	5127.4	4491.9-5852.8	Moderadamente tóxico

PrOH – propanol; *EtOH* – etanol; *MeOH* – metanol; *GIOH* – glicerina e *NaOH* – hidróxido de sódio

Tabela 8. Toxicidade aguda de amostras de analitos com as *Daphnia magna* para de 48 h

Analito	CE ₅₀ (mg/L)	Limite de Confiança 95%	Classificação CE ₅₀ (BULICH)
MeOH	3227.7	2765.6-3767.0	Tóxico
GIOH	> 9200	N.C	Levemente tóxico
PrOH	< 2000	N.C	Muito tóxico
NaOH	< 2000	N.C	Muito tóxico
EtOH	5127.4	4698.9-5745.0	Moderadamente tóxico

PrOH – propanol; *EtOH* – etanol; *MeOH* – metanol; *GIOH* – glicerina e *NaOH* – hidróxido de sódio

Para a *Daphnia magna* observou-se um comportamento similar ao verificado para analitos com a *Daphnia similis* e apenas com uma diferença para em relação ao analito metanol que apresentou o efeito tóxico para *Daphnia magna*. Esse comportamento apresentado pelo metanol explica a vulnerabilidade e a sensibilidade desses organismos aos possíveis efeitos causados no meio ambiente pelos efluentes industriais e/ou domésticos. É interessante lembrar que os efluentes do analito hidróxido de sódio com alta condutividade elétrica apresentou

maior efeito tóxico em todas as concentrações nos microrganismos investigados, o que pressupõem a necessidade de eliminação deste contaminante a níveis não prejudicial à biota aquática.

Para Zagatto & Bertoletti, (2008) as propriedades inerentes dos agentes químicos, tais como transformação no ambiente, potencialidade de bioacumulação, persistência e concentração ambiental ou dose administrada, assim, como os processos metabólicos dos organismos (absorção, distribuição, excreção e mecanismos de destoxificação), determinam o efeito específico num determinado alvo (órgão, indivíduo, população, comunidade). Os efeitos adversos dos poluentes sobre os organismos vivos podem ser quantificados por uma variedade de critérios, como: número de organismos mortos ou vivos, taxa de reprodução, comprimento e massa corpórea, número de anomalias ou incidência de tumores, alterações fisiológicas e, mesmo, a densidade e diversidade de espécies numa determinada comunidade biológica, dentre outros.

Nesta pesquisa observou-se que o mesmo analito, por exemplo, metanol teve efeitos diferentes para ambos os indivíduos: para *Daphnia similis* apresentou efeito moderadamente tóxico e enquanto que para *Daphnia magna* apresentou efeito tóxico, o que pressupõe a necessidade de eliminar completamente a presença deste nos efluentes brutos oriundo do processo de purificação do biodiesel por lavagem úmida com água nas indústrias de biodiesel, com a possibilidade de causar impacto ambiental negativo nos recursos hídricos e no solo.

Conclusões

Os efluentes sintéticos dos reagentes químicos pesquisados comumente utilizados na reação de transesterificação e transferidos para água na purificação de biodiesel apresentaram dois comportamentos distintos: caráter ácido para os reagentes orgânicos (etanol, metanol, propanol e glicerina) e caráter básico para o reagente inorgânico hidróxido de sódio.

Em relação à demanda química de oxigênio observada nos efluentes sintéticos formulados este é influenciada pelo número de átomos de carbono e também pelo oxigênio presente na composição química da substância e quanto maior o número de átomo de oxigênio menor será a DQO experimental.

Dentre os analitos investigados o propanol apresentou a maior contribuição de DQO experimental no efluente sintético seguida de etanol, metanol e finalmente a glicerina praticamente em todas as concentrações conforme previsto nos cálculos de DQO teórica. Essa contribuição na carga orgânica indica a necessidade de eliminação de resíduos de álcool por evaporação na fase éster antes de submetê-lo ao processo de lavagem aquosa. Em relação à glicerina livre formada durante a reação de transesterificação recomenda-se a permanência da

mistura reacional por um período suficiente para que seja alcançado o equilíbrio entre as fases éster e glicerina, para que com isso resulte em menor quantidade de glicerina no efluente durante a lavagem da fase éster (biodiesel).

Sobre os efeitos tóxicos dos reagentes químicos pesquisados, os analitos hidróxido de sódio e propanol apresentaram-se como os mais deletérios de acordo com o teste de toxicidade aguda para os microrganismos *Daphnias similis e magna*. Este comportamento adverso aos organismos vivos é um indicativo biológico da capacidade negativa dos efluentes brutos oriundos do processo de purificação do biodiesel com a água nas indústrias pode apresentar no meio ambiente e sendo assim, é necessário adequar os efluentes as condições de lançamento estabelecidas pela legislação 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos e instituições: CAPES, FUNCAP, CNPQ, FINEP, UFC e NUTEC que financiaram e disponibilizaram os recursos para a realização desta pesquisa.

Referências

- American Oil Chemists Society (1993) *Official methods and recommended practices of the AOCS*. 3. ed. Champaign.
- APHA, AWWA, WEF (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st ed. Washington, American public Health Associations.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil (2011) *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005*, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, Ministério do Meio Ambiente, Brasília, Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil.
- Baird, C. (2002) *Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre, 2ª Ed. 622 pp.
- Bulich, A.A. (1982) A practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic, *Process Biochemistry*, March/April, 45-47.
- ISO 6341, International Organization for Standardization 6341 (1996) *Water Quality- Determination of the inhibition of mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera -Crustacea)*, ISO, Geneva, Switzerland.
- Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (2002) *Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras*, Portaria nº 154, de 22 de julho de 2002, Diário Oficial do Estado [do] Ceará, Poder Executivo, Fortaleza, 1 out. 2002, Serie 2, Ano V, n. 187, 32-34. Acesso em: 10 de maio de 2013. Disponível em: <http://imagens.seplaq.ce.gov.br/pdf/20021001/do20021001p01.pdf>
- Piveli, R.P., Kato, M.T. (2005) *Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos*, ABES, São Paulo, 285pp.
- Prado, D.A. (2010) *Estudo do teor de fósforo total nos efluentes da indústria de biodiesel*. Monografia (Graduação em Licenciatura em Química), Centro de Ciências, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 50 pp.
- Pohling, R. (2009) *Reações Químicas na análise de água*, Arte Visual Gráfica e Editora Ltda, Fortaleza, 334 pp.
- Silva, F. de A.S.E., Azevedo, C.A.V. de. (2002) Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, 4(1), 71-78.
- Sperling, M.V. (2005) *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, 3. ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, v.1, 452 pp.

- Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (2002) *Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras*, Portaria nº 154, de 22 de julho de 2002, Diário Oficial do Estado [do] Ceará, Poder Executivo, Fortaleza, 1 out. 2002, Serie 2, Ano V, n. 187, 32-34. Acesso em: 10 de maio de 2013. Disponível em: <http://imagens.seplag.ce.gov.br/pdf/20021001/do20021001p01.pdf>
- Van Haandel, A.C., Lettinga, G. (1994) *Tratamento Anaeróbio de Esgotos: um manual para regiões de clima quente*, Epgraf, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 240 pp.
- Vieira, J. N. S. (2006) A agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil. In: Ferreira, J.R.; Cristo, C.M.P.N., *O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos*, 145 p.il., (Série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, 14). MDIC-STI/IEL, Brasília, 38-48 pp.
- Zagatto, P.A., Bertoletti, E. (2008) *Ecotoxicologia Aquática-Princípios e Aplicações*. Ed. Rima, São Carlos, 486 pp.