

UNIVERSIDADE CESUMAR - UNICESUMAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS LIMPAS

FABIANA MAESTÁ DOS SANTOS

**USO DE QUITOSANA COMO ALTERNATIVA PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

MARINGÁ
2021

FABIANA MAESTÁ DOS SANTOS

**USO DE QUITOSANA COMO ALTERNATIVA PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Tecnologias Limpas da
Universidade Cesumar - UniCesumar, como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Tecnologias Limpas.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Felipe M. Velho.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Luciana Cristina Soto
H. Rezende.

MARINGÁ
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S237u Santos, Fabiana Maestá dos.

Uso de quitosana como alternativa para o tratamento do efluente da produção de biodiesel / Fabiana Maestá dos Santos. – Maringá-PR: UNICESUMAR, 2021.
64 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Felipe Machado Velho.

Coorientadora: Profa. Dra. Luciana Cristina Soto H. Rezende.

Dissertação (mestrado) – Universidade Cesumar - UNICESUMAR, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, Maringá, 2021.

1. Adsorção. 2. Biocombustível. 3. Biopolímero. 4. Efluente de biodiesel. 5. Remoção de poluentes. I. Título.

CDD – 665.3

Roseni Soares – Bibliotecária – CRB 9/1796
Biblioteca Central UniCesumar

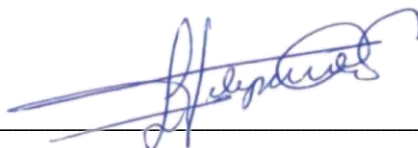
Ficha catalográfica elaborada de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FABIANA MAESTÁ DOS SANTOS

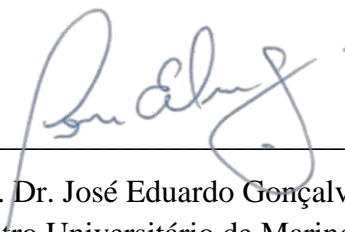
**Uso de quitosana como alternativa para o tratamento de efluente da
produção de biodiesel**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas da Universidade Cesumar - UniCesumar, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Limpas pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Luiz Felipe M. Velho
Centro Universitário de Maringá (Presidente)



Prof. Dr. José Eduardo Gonçalves
Centro Universitário de Maringá

Prof.^a. Dr.^a. Lucia Regina Rocha Martins
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Aprovado em: 25 de fevereiro de 2021.

À minha família por todo apoio e incentivo.

Ao meu orientador por toda a contribuição e gentileza.

Aos colegas de trabalho por toda a colaboração e suporte.

Aos meus amigos por todo o estímulo.

Aos que chamo de “Anjos” por toda a colaboração.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida.

À Universidade Cesumar, por ter-me possibilitado desenvolver este trabalho.

À Universidade Cesumar, pela concessão da bolsa de estudos institucional.

À empresa produtora de biocombustível, pelo fornecimento das amostras utilizadas para os experimentos e de suas instalações e suporte para a execução deste trabalho.

Ao orientador Prof. Dr. Luiz Felipe Machado Velho, por todo ensinamento e colaboração durante todas as etapas do trabalho.

À co-orientadora Prof.^a Dra. Luciana Cristina Soto H. Rezende, pela apresentação do Programa de Mestrado e por todo incentivo e colaboração.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas / UNICESUMAR pelos valiosos ensinamentos.

Aos colegas de curso de mestrado, pela amizade, apoio e demonstração de companheirismo.

Aos colaboradores do laboratório e demais colaboradores da empresa, pelo auxílio na realização das análises e demais etapas da pesquisa.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A produção e o uso de fontes alternativas e renováveis de energia são primordiais para a busca do desenvolvimento sustentável. Nesse sentido, a utilização do biodiesel é bastante indicada por ser considerada uma fonte de energia alternativa e renovável, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa e no combate às mudanças climáticas e escassez de recursos naturais. Entretanto, sua produção requer quantidades consideráveis de água, principalmente para purificação das matérias primas e do produto final. Após o uso, a água se torna um efluente industrial com diversas características e alto potencial poluidor, não podendo ser despejado sem o devido tratamento, tornando-se relevante a identificação de tecnologias sustentáveis mais eficientes para o tratamento desse efluente industrial. Assim, este estudo avaliou a eficiência do uso de quitosana no processo de tratamento de efluente industrial de uma unidade produtora de Biodiesel, localizada no sul do Brasil, em comparação com o tratamento convencional de coagulação/floculação por meio de testes em escala laboratorial. Os resultados mostraram que o tratamento convencional apresentou melhor eficiência na análise dos parâmetros de cor e turbidez. Por outro lado, os resultados obtidos com a quitosana mostraram que este biopolímero tem potencial para remover poluentes, principalmente ao se analisar os parâmetros COD, BOD e O&G, possivelmente devido à sua capacidade de adsorção, devido aos grupos funcionais disponíveis, conferindo afinidade por poluentes orgânicos e inorgânicos. Os resultados também sugerem que menores concentrações de quitosana com menor tempo de reação foram mais eficazes. Por fim, embora a quitosana em pó seja a única com disponibilidade efetiva no mercado, novas pesquisas, com o uso de quitosana, com formas estruturais modificadas para elevar suas propriedades adsorventes, devem ser realizadas visando uma maior efetividade no tratamento de efluente da produção de biodiesel.

Palavras-chave: Adsorção, biocombustível, biopolímero, efluente de biodiesel, remoção de poluentes.

ABSTRACT

The production and use of alternative and renewable sources of energy are essential for the pursuit of sustainable development. In this sense, the use of biodiesel is quite indicated because it is considered an alternative and renewable energy source, contributing to the reduction of greenhouse gas emissions and in combating climate change and scarcity of natural resources. However, its production requires considerable amounts of water, mainly for the purification of raw materials and the final product. After use, water becomes an industrial effluent with several characteristics and a high polluting potential, and cannot be discharged without proper treatment, making it relevant to identify more efficient sustainable technologies for the treatment of this industrial effluent. Thus, this study evaluated the efficiency of using chitosan in the industrial effluent treatment process of a Biodiesel producing unit, located in southern Brazil. The results showed that the natural chitosan powder has the potential to treat effluents from the production of biodiesel. This is due to its biodegradability properties, cationic nature, insolubility in water, alkaline solutions and organic solvents. In addition, it has a high adsorption capacity because it has several functional groups available, giving this biopolymer a high affinity for organic and inorganic pollutants. The main effects were observed for the parameters color, turbidity and BOD, although for the first parameters they did not show greater efficiency than the conventional treatment. We have also shown that lower concentrations of chitosan for a shorter time seem to be more effective in removing pollutants than high concentrations of pollutants in a longer reaction time. Finally, although chitosan powder is the only one with effective availability on the market, further research, using chitosan, with structural forms modified to increase its adsorbent properties, should be carried out aiming at greater effectiveness in the treatment of effluent from the production of biodiesel.

Keywords: Adsorption, biofuel, biopolymer, biodiesel effluent, pollutant removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma da estação de tratamento de uma planta de produção de biodiesel, com as etapas e processos da produção e tratamento do efluente industrial	29
Figure 1: Schematic model of experiment 01 carried out using powdered natural chitosan in jar test equipment. In this experiment, 3 different concentrations of chitosan (1.5, 3.5 and 5.5 g.L ⁻¹) for each agitation time were used (1h, 2h and 3h).	43
Figure 2: Schematic diagram of the experiments performed with the coagulation-flocculation process (conventional treatment), in jar test equipment using 0.7 mL.L ⁻¹ of the coagulant and 5mL.L ⁻¹ of flocculant for each agitation time were used (60 seconds and 20 seconds, respectively).	45
Figure 3: Visual aspect of raw effluent samples from the four different days of collections. (R1 - Dec 12th; R2 - Dec 19th; R3 - Dec 22th and R4 - Dec 29th), used to perform experiments 1 and 2.	47
Figure 4: Variation of the parameters Colour (Pt Co (Hz)) and Turbidity (FAU) (A and C) in relation to the raw effluent after the application of experiments 1 using chitosan with different concentrations Q(1.5, 3.5 and 5.5 g/L-1) by different agitation terms (1h, 2h and 3h) and only filtered effluent (Filtered), in addition to experiment 2 with coagulant and flocculant dosage (conventional treatment) and their removal efficiencies (%) of these parameters (B and D).	49
Figure 5: Interference of the amount of chitosan not retained in the filter (g) for the colour (Pt / Co (Hz)) and turbidity (FAU) results of the white test samples (W1-W9).	50
Figure 6: Results obtained for the measurements of COD, BOD and COD (mg.L ⁻¹) of the effluent (A, C and E) and their removal efficiencies (%) (B, D and F), in the different treatments of concentration of chitosan (1.5; 3.5 and 5.5 g.L ⁻¹) for different exposure periods (1, 2 and 3 hours).	53
Figure 7: Structural characteristic of the chitosan powder spheres by scanning electron microscopy (SEM) in the views of 200 (A), 100 (B) and 20 µm (D, E, F and G).	56

LISTA DE TABELAS

Table 1: Characterization of the four composite samples of raw industrial effluent in relation to the parameters: pH, colour, turbidity, COD (chemical oxygen demand). BOD (biochemical oxygen demand and O&G (oils and greases).	46
Table 2: Results of chitosan weight (g) for white (W) tests using chitosan at different concentrations (1.5, 3.5 and 5.5 g/L) and different reaction times (1h, 2h and 3h) in distilled water to evaluate the possibility of chitosan passage through the qualitative filter.	50
Table 3: Data regarding the particle size analysis of the chitosan powder with respect to the percentage of mass retained on each sieve.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEN	Balanço Energético Nacional
CEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAF	Flotador de ar dissolvido
HCs	Hidrocarbonetos
MME	Ministério de Minas e Energia
O&G	Óleos e graxas
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
POAs	Processos oxidativos avançados
TOC	Carbono orgânico total
UBRABIO	União Brasileira de Biodiesel e Bioquerosene

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	14
2.OBJETIVOS	18
2.1.Objetivo geral	18
2.2.Objetivos específicos	18
3.REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1.Panorama de produção de biodiesel	19
3.1.1.Diversificação da matriz energética brasileira e o biodiesel	19
3.1.2.Matérias-primas e o processo de produção do biodiesel.....	20
3.1.3.O uso do biodiesel	21
3.2.Efluente industrial	23
3.2.1.Efluente do processo de produção de biodiesel e os tipos de tratamento	23
3.3.Quitosana	30
4.REFERÊNCIAS	32
5.ARTIGO	38
6.NORMAS DO ARTIGO	63
7.CONSIDERAÇÕES FINAIS	64

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável de um país deve priorizar, cada vez mais, a busca por alternativas renováveis para a produção e uso de energia. Principalmente em um contexto onde o setor de transportes é destacado entre os que mais emitem os gases de efeito estufa (GEE), pelo uso de combustíveis de origem fóssil, é relevante o estímulo à pesquisa, desenvolvimento e produção de biocombustíveis que contribuem diretamente para a redução da emissão desses gases e colabora com o crescimento econômico (ROMÃO E LIMA, 2021).

Isso se deve aos impactos do aquecimento global sobre o clima, tendo como principal agente potencializador, o dióxido de carbono (CO_2) emitido pela queima de combustíveis não renováveis. Esse tópico vem sendo pauta das discussões, visando à busca por fontes renováveis e alternativas sustentáveis, entre a comunidade científica, com vistas a minimizar os impactos causados pela combustão dos combustíveis fósseis na atmosfera (NASCIMENTO, 2020). Esse tema também constitui uma das principais preocupações que assolam as grandes lideranças mundiais, devido aos elevados níveis desse gás liberado pela combustão dos combustíveis fósseis (UYUMAZ, 2020).

Baird et al. (2011) e Rocha et al. (2013), apontam os combustíveis fósseis como os principais causadores da degradação ambiental, relacionando questões como o efeito estufa e o aquecimento global. Autores como Oliveira et al. (2013), Schuchardt et al. (2011), Ogeda e Petri (2010), indicam os biocombustíveis derivados de biomassa como possíveis substitutos de combustíveis fósseis, visando minimizar problemas ambientais e a escassez de recursos não renováveis.

Estudos mais recentes têm demonstrado que o uso de biocombustíveis pode reduzir as emissões de gases tóxicos de efeito estufa, tais como hidrocarbonetos (HCs), monóxido de carbono (CO) e CO_2 (TEREZO et al, 2017). De acordo com levantamento realizado por Romão e Lima (2021) os biocombustíveis têm uma variação de 20 a 60% de capacidade de redução na emissão dos GEE.

Entre os biocombustíveis mais utilizados está o biodiesel, energia renovável, que dentre tantas outras fontes de matérias-primas, utiliza, principalmente, óleos vegetais e gorduras animais no processo produtivo (ROCHA et al., 2015; Antoniosi et al., 2016). Usado como combustível é um possível agente para minimizar os impactos causados pelo uso de petróleo e seus derivados. Promove, assim, o desenvolvimento sustentável e auxilia no combate aos efeitos das mudanças climáticas, escassez de recursos naturais e poluição ambiental (ANTONIOSI et al., 2016), com redução de aproximadamente 70% das emissões de CO_2 ,

quando comparado à queima de diesel de origem fóssil (UBRABIO, 2016). Nesse sentido, a utilização do biodiesel como fonte de energia alternativa e renovável, permite uma redução das emissões dos gases do efeito estufa (UYUMAZ, 2020).

O biodiesel compõe, juntamente com outras fontes renováveis, a matriz energética brasileira (DE CARVALHO, 2017), atingindo em 2020, a participação de 48,4% das energias renováveis do país (MME, 2020). Sua inserção na matriz ocorreu em 2004 com o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com uma abordagem relacionada à inclusão social e o desenvolvimento regional visando a inclusão da agricultura familiar na sua cadeia produtiva (MME, 2020).

Dessa forma, representa uma fonte eficaz para a economia do país complementando a matriz energética e garantido segurança em relação aos impactos decorrentes das oscilações do petróleo no mercado de exportação (CREMONEZ, 2015), sendo usado em substituição parcial ou total ao diesel fóssil, com mistura obrigatória, garantida por lei a esse combustível, que prevê aumento anual gradativo até 15% no ano de 2023 (BRASIL, 2018).

De acordo com estudos realizados para o uso de biodiesel em linhas de ônibus da cidade de Curitiba, o uso de B100, como é chamado o biodiesel puro, em substituição total ao diesel requer algumas observações e adaptações a fim de evitar danos ao motor dos veículos, visto que a formação de um depósito viscoso no fundo dos tanques gerada por esse combustível é mais intensa que a gerada pelo combustível fóssil, o biodiesel tem característica higroscópica, ou seja, acumula água e a matéria prima utilizada também pode influenciar a característica do biodiesel, já que algumas culturas, como o óleo de palma ou de dendê, são ricas em ácidos graxos saturados podendo facilitar a solidificação do biodiesel dentro dos veículos podendo gerar problemas em dias com baixas temperaturas (BiodieselBR, 2010).

Embora a produção e uso de biodiesel seja um método alternativo adequado, alguns cuidados devem ser tomados, visto que sua fabricação requer o uso de grandes quantidades de água (ROCHA et al., 2015), principalmente nas etapas de purificação, a fim de atender aos padrões de qualidade do produto, a ser usado como combustível (ANP, 2016). Após utilizada, essa água tornam-se efluentes industriais com elevado potencial poluidor (CORDEIRO et al., 2015; FIRMAN et al., 2018; DA SILVA BRITO, 2019).

Além das características contaminantes, o volume gerado de efluente também é bastante variável, podendo ser de 20 a 300 litros para cada 100 litros de biodiesel produzido (PANSANGAT et al., 2017; RIBEIRO et al., 2017; FIRMAN et al., 2018). Portanto, ressalta-se a importância do gerenciamento adequado desses efluentes, pois seu alto potencial poluidor impossibilita seu lançamento no meio ambiente sem o devido tratamento (CORDEIRO et al.,

2015). Diversas são as técnicas de tratamento adequado, sendo que as mais empregadas são os processos primários e secundários, embora tratamentos terciários possam ser aplicados para eliminação de alguns poluentes específicos (FERNANDES, 2018). Entre os tratamentos de processo primário mais utilizados pelas unidades produtoras de biodiesel está o de coagulação-floculação (GONÇALVES, 2017), que geralmente é utilizado como um processo preliminar ao tratamento secundário, denominado tratamento biológico favorecido pela elevada presença de matéria orgânica biodegradável nesse efluente (VELJKOVIC, et al., 2014).

Embora os tratamentos convencionais sejam muito utilizados no processo de produção do biodiesel, os mesmos apresentam algumas dificuldades como baixa eficiência na remoção de poluentes, dificuldades operacionais e custos elevados, portanto são necessárias novas técnicas que visem identificar tecnologias mais eficientes e, até mesmo, com menor custo (FIRMAN et al., 2018).

Assim, baseado nos princípios ambientais e econômicos da sustentabilidade, pesquisar sobre técnicas sustentáveis mais eficientes para o tratamento de efluente bruto do processo de produção de biodiesel é fundamental, pois existe grande dificuldade para aumentar a eficiência da etapa primária do tratamento. Isso se deve a quantidade de efluente gerado e de suas características variadas, provocando impacto direto na qualidade do efluente final que, após tratamento, pode ser lançado em corpo hídrico ou disposto em solo, e deve atender aos parâmetros de qualidade estabelecidos pelos órgãos ambientais, como condicionante das licenças de operação das unidades industriais.

Diversas técnicas ou processos têm sido introduzidos na tentativa de melhorar a qualidade do efluente industrial em relação ao biodiesel, técnicas como oxidação eletroquímica, tratamentos biológicos, eletrocoagulação, processos físico-químicos, e ainda, processos combinados entre si, tem recebido atenção em função da eficiência (PALOMINO-ROMERO, 2012). Além dessas técnicas, os processos de adsorção também merecem destaque por sua elevada eficiência no tratamento de efluentes com compostos orgânicos (VIDAL E MORAES, 2019). Além disso, Grem et al. (2013) afirmam que a adsorção é uma técnica muito adequada ao tratamento de efluentes oleosos. Entre os adsorventes utilizados, destaca-se a quitosana, considerada promissora devido às suas propriedades físicas e suas diversas aplicações, inclusive na área industrial, contribuindo para possíveis interações entre quitosana e poluentes (FREIRE et al., 2018). Além disso, é um biopolímero natural e ecológico, portanto, pode ser descartado facilmente (AHMAD, SUMATHI E HAMEED, 2005).

A adição desse biopolímero tem sido eficiente em tratamentos como remoção de corantes alimentares (DOTTO, 2011), em efluentes do ramo de galvanoplastia (VAZ et al.,

2010), efluentes têxteis (FREIRE et al., 2018), remoção de íons metálicos em efluentes da indústria química (JANEGITZ et al., 2018), remoção de antibióticos em águas (MASOUDI et al., 2020), além da remoção de poluentes do efluente de biodiesel (PITAKPOOLSIL e HUNSOM, 2014).

Portanto, diante da relevância do tema, essa pesquisa avaliou experimentalmente a aplicação de quitosana comercial como adsorvente, em escala laboratorial, como alternativa ao tratamento convencional de efluente proveniente da produção de biodiesel, com foco na sustentabilidade ambiental e econômica do processo.

Nesse contexto, é possível relacionar a busca por tecnologias mais eficientes para o tratamento de efluente do biodiesel com o alcance dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), definidos pelas Nações Unidas como parte de uma nova agenda de desenvolvimento sustentável com destaque para o ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura - *Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação*, além do ODS 12 – Consumo e produção responsáveis - *Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis* (UNITED NATIONS, 2015).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar experimentalmente a eficiência do uso da quitosana comercial, no tratamento de efluente bruto oriundo do processo de produção de biodiesel.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar por meio de propriedades físicas e químicas, o efluente gerado pelo processo de produção de biodiesel e demonstrar as dificuldades para o tratamento do mesmo na empresa objeto desse estudo;
- Testar experimentalmente, a nível laboratorial, a eficiência de um protocolo de protonação seguida de adsorção com quitosana natural em pó, ao tratamento de efluente bruto de biodiesel;
- Comparar em termos de eficiência, o protocolo de tratamento utilizando técnicas de adsorção com quitosana em pó, em diferentes dosagens e tempos de reação com o processo de coagulação-floculação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

As preocupações voltadas às questões ambientais, fontes de energia não renováveis e mudanças climáticas são discutidas desde a década de 1960, no período pós-segunda guerra mundial. Nesse sentido, é importante ressaltar que os impactos ambientais se intensificaram a partir da revolução industrial, juntamente com as mudanças do cenário mundial, em consequência dos avanços tecnológicos, má gestão de resíduos, e o aumento da produção e consumo exacerbado. Atualmente, o mundo passa a ser assolado por mudanças drásticas no clima e catástrofes naturais, despertando a preocupação de lideranças, sociedade e comunidade científica sobre as consequências e a gravidade desses impactos ambientais (UYUMAZ, 2020).

Assim, com a preocupação de promover políticas que visem o desenvolvimento socioeconômico atrelado à sustentabilidade, surgem as conferências ambientais, reunindo representantes de diversos países para discutir e elaborar estratégias para minimizar os impactos decorrentes das ações antrópicas (ALMEIDA, 2019).

Em 1972, em Estocolmo, na Suécia, ocorreu a primeira conferência do meio ambiente, marco histórico, onde surgem políticas de gerenciamento ambiental, visando diminuir os impactos ambientais negativos (POTT et al., 2017). A mais recente foi a Agenda 2030,

promovida pela Organização das Nações Unidas (ONU), para formular os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS).

Dentre as grandes discussões ambientais, estão os efeitos climáticos provocados pelo aquecimento global, tendo como principal agente potencializador o CO₂, liberado na atmosfera pela combustão dos combustíveis fósseis (NASCIMENTO, 2020), tem se tornado cada vez mais discutido na comunidade científica, que busca maneiras de minimizar seus impactos. Estudos têm demonstrado que o uso de biocombustíveis pode reduzir as emissões de gases tóxicos de efeito estufa, tais como HCs, CO e CO₂ (TEREZO et al, 2017).

Por ser um biocombustível produzido a partir de matérias primas de origem renovável (ROCHA et al., 2015; ANTONIOSI et al., 2016), o biodiesel se apresenta como possível agente para minimizar os malefícios causados pelo petróleo e seus derivados, reduzindo de maneira significativa a emissão de gases que contribuem para o aquecimento global (POTT et al., 2017).

De acordo com a União Brasileira de Biodiesel e Bioquerosene (UBRABIO, 2016), o uso de Biodiesel pode reduzir em até 70% as emissões de gás carbônico quando comparado à queima de diesel produzido por petróleo. Assim, esse biocombustível é considerado mais limpo que o diesel fóssil, pois emite baixo nível de CO₂, HCs, CO, materiais particulados e ainda hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PANSA-NGAT, 2017).

3.1. Panorama de produção de biodiesel

3.1.1. Diversificação da matriz energética brasileira e o biodiesel

A fim de contextualizar a produção de biodiesel, é necessário, em primeiro lugar, apresentar o contexto da matriz energética brasileira. Segundo Rocha et al. (2015) a matriz energética nacional sofreu uma diversificação a partir do ano de 2002, com o início dos estudos sobre a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), para incentivar o uso de óleos vegetais transesterificados com autorização para mistura gradual de 2% a 5% desse biocombustível ao diesel de origem fóssil a partir de 2005. Nessa perspectiva, inicialmente a mistura do biodiesel ao diesel fóssil tinha regime experimental com teor de 2% de comercialização voluntária no período de 2005 a 2007 e sua regulamentação na matriz energética brasileira ocorreu com a Lei 11.097/2005 (ANP, 2016). Nesse sentido, de acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME) (2019), o PNPB, que foi lançado oficialmente pelo governo federal em dezembro de 2004, teve como objetivo inicial introduzir o biodiesel na matriz energética nacional com abordagem voltada para a inclusão social e desenvolvimento regional visando a inclusão da agricultura familiar na cadeia produtiva desse biocombustível.

Além disso, também garantir a produção e consumo interno no intuito de promover a diversificação das fontes de matéria-prima e, gerar emprego e renda para pequenos produtores rurais (Silva César et al., 2019). Vale ressaltar que, a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 que inseriu o biodiesel na matriz energética brasileira o define como sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005 a).

Juntamente com outras fontes renováveis, o biodiesel compõe o quadro energético brasileiro, tendo destaque em relação aos outros países com cerca de 45% da matriz energética brasileira com origem de fontes renováveis no ano de 2014 (DE CARVALHO, 2017). De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN), relatório que apresenta anualmente a contabilidade referente à oferta e consumo de energia no Brasil, desde a produção até o uso final da energia, a participação das energias renováveis na matriz energética chegou a 46,1% em 2019 (MME, 2020), sendo o biodiesel (23,6%) a segunda maior fonte, atrás apenas da lixo (43,2%) (BEN, 2020). Esse percentual representou um acréscimo de 11,1% em relação ao ano de 2018 para o biodiesel, dado importante visto que o setor de transportes teve pelo segundo ano consecutivo o maior consumo de energia com 32,7%, superando o setor industrial, com 30,4% (EPE, 2020). Para Cremonez (2015), o biodiesel representa uma fonte renovável complementar e eficaz para a economia brasileira, garantindo assim segurança energética ao país frente às oscilações do petróleo no mercado de exportação.

Além da necessidade de romper com a dependência do uso de combustíveis fósseis, outro fator relevante em relação à introdução do biodiesel na matriz energética foi a questão ambiental, uma vez que sua utilização representa um importante instrumento para promover o desenvolvimento sustentável e o combate aos efeitos do aquecimento global, mudanças climáticas, escassez de recursos naturais e poluição ambiental (ANTONIOSI et al. 2016).

3.1.2. Matérias-primas e o processo de produção do biodiesel

O Comitê Nacional de Biodiesel dos Estados Unidos "*National Biodiesel Board*" define o biodiesel como um derivado mono-álquil éster de cadeia longa, proveniente de recursos renováveis, como óleo vegetal ou gordura animal, e, seu uso está relacionado à substituição de combustíveis fósseis em motores a diesel (Comitê Nacional de Biodiesel, 1998). Lima (2010) complementa e ressalta, que do ponto de vista químico, o biodiesel é produzido pela conversão de suas matérias primas por meio da reação de transesterificação metílica ou etílica de

triacilglicerídeos tendo como produtos o éster, ou biodiesel, e o glicerol ou glicerina como subproduto desta reação (LIMA, 2010).

De uma forma mais simples, Cremonez (2015) define o termo biodiesel como o produto derivado de matérias-primas distintas incluindo vários tipos de óleos, gorduras animais e vegetais, bem como óleo usado e outros materiais graxos com elevada acidez. Nesse cenário o óleo de soja representa cerca de 80% das matérias-primas, a gordura bovina 16% e outras matérias-primas como óleo de algodão, óleo de fritura, gordura de porco, gordura de frango e outros materiais graxos representam 3% (ANDALIA et al., 2019). No entanto é possível haver variação no uso das diferentes matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel de acordo com cada região do país (Rocha et al., 2015; Antoniosi et al., 2016). Vale ressaltar que, como os valores de óleos vegetais comestíveis são mais elevados que os do diesel combustível, uma alternativa tem sido o uso dos óleos residuais, comestíveis ou não, como possível matéria-prima de menor valor. É necessário ressaltar que além da produção de alimentos, a agricultura brasileira tem papel importante no fornecimento de matéria-prima para a produção de combustíveis líquidos, favorecendo o rápido crescimento do setor de biocombustíveis (ROCHA et al., 2015).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2019, embora os processos de craqueamento, esterificação, entre outros possam ser utilizados para a produção do biodiesel, atualmente no Brasil o processo químico mais utilizado é a transesterificação alcalina, que é o processo pelo qual os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais e gorduras animais sofrem uma reação com um álcool primário, podendo ser metanol ou etanol, e tem como produtos o éster e a glicerina. Este éster pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos de purificação, para atender aos parâmetros de qualidade exigidos (ANP, 2016). Além do mais, a transesterificação é a que produz o biodiesel com as propriedades mais parecidas às do diesel fóssil (FERRARI et al., 2005).

3.1.3. O uso do biodiesel

O biodiesel, segundo Antoniosi et al. (2016), pode ser usado em substituição parcial ou total, em proporções variadas, ao óleo diesel de origem fóssil em motores automotivos, como caminhões, tratores, caminhonetes, automóveis e motores estacionários, como geradores de calor ou eletricidade e deve cumprir as especificações físico-químicas, determinadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A concentração percentual de biodiesel misturada ao diesel comum é representada por uma letra B referente ao termo biodiesel seguida de um número que representa a porcentagem de mistura. Assim, a

mistura de 5% de biodiesel ao diesel fóssil pode ser representada pela sigla B5, por exemplo, e desta forma a sigla B100 representa o biocombustível na sua forma pura. Conforme Niculescu (2019) o biodiesel apresenta melhor desempenho em relação ao diesel fóssil, em motores de ignição por compressão, com excelente lubrificação, elevada eficiência de combustão, menor emissão de gases e fumaça, além de ser de fonte renovável e biodegradável.

Conforme apresentado anteriormente, o início da adição do biodiesel misturado ao diesel fóssil teve início em 2004, em regime experimental, com teor de 2% e de comercialização voluntária no período entre 2005 e 2007. A obrigatoriedade passou a vigorar a partir de 2005 com a Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo que apenas em janeiro de 2008 a mistura de 2% passou a ser obrigatória em todo o território nacional. Assim, com a maturidade do mercado brasileiro, o percentual foi gradativamente sendo ampliado, por determinação do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), e a partir de 01 de setembro de 2019, o percentual de mistura obrigatória passou a ser de 11,0% conforme estabelecido na Lei nº 13.263/2016 (ANP, 2019). Seguindo essa diretriz do aumento do percentual de mistura, definido no artigo 1º-B da referida lei 13.263/2016 e de acordo com o cronograma estabelecido no artigo 2º da Resolução CNPE nº 16 de outubro de 2018, ficou definido que o mesmo continuará com aumento gradativo até o ano de 2023, quando a mistura obrigatória deverá ser de 15% de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor final em todo o território nacional (BRASIL, 2018).

De acordo com dados apresentados no BEN de 2018, no ano de 2017, houve um aumento no volume de biodiesel produzido no país, quando a produção nacional foi de 4.291.294 m³, o que representou um aumento de 12,9% em relação ao ano anterior (2016) (MME, 2018). Na ocasião, o percentual de mistura obrigatório era de 8%. Em 2019, quando o percentual de mistura obrigatória passou para 11%, o volume produzido chegou aos 5.898.846 m³ (ANP, 2020).

Além disso, para reforçar a importância da produção e uso dos biocombustíveis, promover segurança energética, reduzir as emissões no setor de transporte, melhorar a qualidade do ar e ainda colaborar para as metas de redução de 43% das emissões até 2030, foi instituída, em 2017, a Lei nº 13.576 que define a nova Política Nacional dos Biocombustíveis, também conhecida como RenovaBio que estabelece mecanismos para elevar a previsibilidade do valor dos biocombustíveis, gerar Cbios que são títulos financeiros como ferramentas para mitigar as mudanças climáticas a nível nacional respeitando a legislação ambiental vigente (GRASSI, 2019). Embora esse aumento do uso do biodiesel contribua significativamente para a redução das emissões de gases do efeito estufa, o incremento em sua produção pode exigir

grande demanda pelo uso de água, quando comparado à produção de combustíveis fósseis, o que pode afetar a pegada hídrica desse biocombustível (ROCHA et al., 2015). Dessa forma, se faz necessário a investigação sobre o efluente gerado por esse processo produtivo, bem como as melhores formas de tratamento a fim de garantir sua disposição no ambiente, de forma correta.

3.2. Efluente industrial

De forma geral, os efluentes industriais são águas que após utilizadas nas diversas etapas de processos produtivos, como lavagens de máquinas e pisos, de sistemas de resfriamento, sistemas geradores de vapor e ainda aquelas utilizadas diretamente no processo industrial e, que não são incorporadas aos produtos, apresentam algum tipo de contaminação, e desta forma, necessitam de tratamento adequado para sua disposição no meio ambiente (GIORDANO, 2004).

De acordo com a legislação específica, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), no parágrafo V do artigo 4º da Resolução nº 430/2011, efluente é definido como o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos (BRASIL, 2011).

De acordo com informações publicadas em um estudo da Agência Nacional de Águas (ANA), denominado Água na Indústria: Uso e Coeficientes Técnicos, nos últimos anos houve um aumento considerável da demanda de água para usos industriais, sendo que a indústria de transformação representa o terceiro maior uso. Este estudo buscou atualizar as informações sobre o uso da água pelo setor industrial e assim auxiliar na gestão dos recursos hídricos e demonstra que os setores que mais retiram e consomem água são a fabricação de alimentos; bebidas; papel e derivados, celulose; metalurgia; produtos químicos e biocombustíveis (ANA, 2017), e entre esses, o presente estudo destacou a água utilizada para a produção de biodiesel.

3.2.1. Efluente do processo de produção de biodiesel e os tipos de tratamento

3.2.1.1. Características do efluente industrial gerado pela produção de biodiesel

A água é utilizada na produção do biodiesel, principalmente para o processo de lavagem via úmida para purificação do produto final, entretanto são gerados outros fluxos de águas utilizadas para lavagem de pisos e equipamentos e condensado de vapor (VELJKOVIC et al., 2014).

Segundo Fosso-Kanke et al., (2017) a geração de efluente do processo de produção do biodiesel acontece também nas etapas de preparação das matérias-primas, além da etapa de lavagem para purificação do produto final, a fim de garantir o atendimento às especificações de qualidade do produto. Tais efluentes industriais também podem ser denominados de águas residuárias e aparecem em lugar de destaque, apresentando em sua composição principalmente glicerina, álcool, traços do catalisador, entre outros contaminantes, fatores que impedem seu descarte nos corpos receptores sem tratamento adequado (CORDEIRO et al., 2015).

Diante da sua composição, o efluente oriundo do processo de produção do biodiesel geralmente apresenta coloração branca opaca, elevados teores de sólidos, sais solúveis (cloreto e sulfato) e matéria orgânica, além da presença de ácidos graxos, sabões, álcool, glicerina, e baixas concentrações de nitrogênio, sendo que essas características dependem das matérias primas e insumos utilizados e do tipo de processo produtivo aplicado (OLIVEIRA GONÇALVES, 2015). Além disso, o efluente do biodiesel apresenta aspecto oleoso e odor desagradável (DAUD et al., 2018).

Segundo Firman et al. (2018) o volume de águas residuárias geradas pela produção de biodiesel é elevado e apresenta características poluentes com alta concentração de DQO, DBO e pH, além de altos níveis de turbidez, sólidos em suspensão e coloração leitosa (Costa, 2017). Silva Brito et al. (2019), acrescenta que além disso o efluente é considerado altamente tóxico em virtude da presença de altas concentrações de carbono orgânico (TOC) e óleos e graxas (O&G). Segundo Daud et al., (2015) e Veljkovic et al. (2014) outra característica bastante variável é o volume de efluente gerado pelo processo de produção do biodiesel. Ribeiro et al. (2017) afirmam que esse volume pode variar entre 20 a 120 litros de efluente para cada 100 litros de biodiesel produzido e que por apresentar diversos contaminantes em sua composição requer a adoção de técnicas para o tratamento correto visando a preservação ambiental. Contudo, Firman et al. (2018) e Pansa-Ngat et al. (2017) afirmam que para cada 100 litros de biodiesel produzidos pelo processo de transesterificação são gerados cerca de 20 litros de efluente industrial.

Mesmo os volumes mais baixos de efluente gerado causam grande preocupação em relação ao seu correto tratamento para garantir o atendimento aos padrões de lançamento de efluentes estabelecidos, a nível nacional, pela Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, alterada pela Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, pelo elevado potencial poluidor desses efluentes ao meio ambiente, é necessário o tratamento correto antes de seu lançamento ou disposição final, conforme diretrizes das referidas legislações (Brasil, 2011).

3.2.1.2. *Principais tipos de tratamento de efluente do biodiesel*

Os processos de tratamentos de efluentes industriais são classificados, de forma geral, como primários, nos quais os poluentes presentes na água são separados por meios físicos ou com o auxílio de produtos químicos como coagulantes e floculantes para facilitar a aglomeração dos poluentes para posterior remoção. Os secundários que se baseiam na degradação da matéria orgânica do efluente por meio de microrganismos em meios anaeróbios ou aerados. E por fim, os processos terciários que têm como objetivo remover poluentes mais específicos que não podem ser removidos pelos processos primários e/ou secundários (BELTRAME et al., 2016). Beltrame et al. (2016) destacam ainda que, para a correta escolha do tipo de tratamento a ser aplicado para o tratamento de efluente é de extrema importância a caracterização do efluente para definições de projeto e instalações da estação de tratamento de efluente visando seu melhor rendimento e eficiência.

Entre os tipos de tratamento de efluente apresentados observa-se que o mais aplicado pelas unidades produtoras de biodiesel são os processos primários e secundários, que embora apresentem redução da carga orgânica não conseguem remover contaminantes químicos específicos, como é o caso do metanol e da glicerina, por exemplo, que necessitam de processos terciários para sua eliminação (FERNANDES, 2018).

Entre os tratamentos primários está o tratamento físico-químico que pode ser aplicado como alternativa para o tratamento de efluente do biodiesel mediante o uso do processo de coagulação-floculação, controle de pH, agitação e aeração apresentando resultados satisfatórios de remoção de turbidez, cor e sólidos aparentes em aproximadamente 96% e remoção de 82% de óleo e gordura (GONÇALVES, 2017).

Um outro tipo de tratamento primário é a eletrocoagulação que visa reduzir o uso de coagulantes químicos além de apresentar maior facilidade de operação e empregar equipamentos simples gerando menor quantidade de lodo e elevada eficiência de remoção de carga orgânica (DAUD, 2015). O processo de eletrocoagulação consiste na introdução de uma corrente elétrica junto às águas residuárias do biodiesel por meio de uma célula eletroquímica composta geralmente por um ânodo de alumínio possibilitando reações eletroquímicas capazes de remover poluentes, entretanto, também é necessário um tratamento secundário para remoção de outros contaminantes como glicerina e metanol presentes no efluente (VELJKOVIC et al., 2014).

Contudo, segundo Gonçalves (2017) o processo de coagulação-floculação entre os processos primários mais utilizados pelas unidades produtoras de biodiesel, tendo como

objetivo remover substâncias coloidais, ou seja, substâncias sólidas (cor) e/ou sólidos dissolvidos (turbidez) em suspensão, apresentando boas eficiências de remoção em relação a esse parâmetro (PALOMINO-ROMERO et al., 2012).

Entretanto, alguns estudos apontam que embora o processo de coagulação-floculação apresente boa remoção de turbidez, cor aparente, sólidos suspensos e óleos e gorduras sua aplicação não é viável para redução de outros contaminantes como carga orgânica e toxicidade (DAUD, 2015; GONÇALVES et al., 2017; VELJKOVIC et al., 2014). Segundo Veljkovic et al. (2014) e Vaz et al. (2010), esse tipo de tratamento que utiliza produtos químicos para quebrar a emulsão de óleo presente na água favorecendo a coagulação e a formação de flocos que se unem e decantam com facilidade geralmente é aplicado como etapa anterior ao tratamento secundário, denominada tratamento biológico.

Um destaque é que os processos físico-químicos de tratamento são propostos de forma preliminar para efluentes de biodiesel pois facilitam o processo de degradação biológica, uma vez que, diminuem os teores de óleos e gorduras e elevam os níveis de nitrogênio e fósforo, nutrientes essenciais para o crescimento de microrganismos que degradam os poluentes (VELJKOVIC, 2014; RIBEIRO et al., 2017). Além disso, Daud (2015) ressalta que outro fator inibidor do crescimento dos microrganismos necessários para a degradação biológica é o elevado conteúdo de sólidos presentes nas águas residuárias do biodiesel, podendo reduzir a eficiência do tratamento biológico. O autor destaca ainda que os níveis de oxigênio presente no sistema, em processos aerados, são de extrema importância para inoculação dos microrganismos com influência direta em sua eficiência.

Para Fernandes (2018), a aplicação de processos físico-químicos e biológicos para o tratamento de efluentes, as técnicas mais utilizadas pelas indústrias de biodiesel, embora apresentem grande remoção de carga orgânica, não conseguem remover totalmente alguns contaminantes químicos como o metanol e a glicerina, necessitando assim de processos terciários para sua eliminação.

O tratamento terciário para efluentes constitui uma alternativa com elevada remoção de matéria orgânica e nutrientes, além de patógenos, e entre esses processos estão a adsorção, troca iônica, cloração e os processos oxidativos avançados (POAs), entre outros (SILVEIRA et al., 2017). Segundo Silva Brito et al. (2019) os POAs envolvem um conjunto de técnicas que transformam contaminantes orgânicos presentes nos efluentes em CO₂, água e íons inorgânicos. Essa ideia é complementada por Veljkovic et al. (2014) que afirmam que os POAs geram oxidantes altamente reativos, como radicais hidroxila principalmente, capazes de degradar compostos orgânicos com elevada eficiência para esse tipo de efluente.

Diante dos diversos tipos de tratamento apresentados observa-se que, atualmente, existem várias possibilidades para o tratamento das águas residuais do biodiesel. No entanto, os métodos convencionais, mais utilizados, apresentam algumas desvantagens, como a baixa eficiência na remoção de poluentes; algumas dificuldades operacionais e elevados custos operacionais, ressaltando-se assim a necessidade de novas técnicas e tecnologias mais eficientes (FIRMAN et al., 2018).

Nesse sentido, os processos primários de adsorção vêm sendo bastante estudados devido aos bons resultados apresentados para a remoção de diversos tipos de contaminantes em efluentes (CRINI et al., 2019). São processos espontâneos que ocorrem com a adesão de moléculas presentes em um fluido, chamado de adsorbato à uma superfície sólida chamada de adsorvente e depende das condições termodinâmicas, da superfície do adsorvente e das interações entre adsorvente e adsorbato (MARQUES JUNIOR, 2017). Os processos de adsorção apresentam elevada eficiência no tratamento de efluentes com compostos orgânicos (VIDAL E MORAES, 2019) sendo considerado por Grem et al. (2013) como uma técnica muito adequada ao tratamento de efluentes oleosos.

Para os processos de adsorção podem ser utilizados os bioissorventes, como é o caso da quitosana, que é um adsorvente não convencional e será abordada em tópico específico. O uso desses adsorventes ou biopolímeros, como também são chamados, possibilitam a redução da quantidade de lodo gerado e são mais fáceis de desidratar reduzindo ainda mais os volumes de resíduos a serem destinados (VAZ et al., 2010).

3.2.1.3. Protocolo de tratamento convencional da empresa e suas limitações

A empresa objeto de estudo dessa pesquisa está atualmente licenciada junto ao Instituto Água e Terra (IAT) de acordo com o disposto na Resolução CEMA nº 070/2009 (PARANÁ, 2009) para a produção de mais de 1.000m³ de biodiesel por dia utilizando o processo de transesterificação metálica e catálise alcalina, como a maioria das indústrias de biodiesel (MACEDO, 2010), tendo como matérias-primas mais usadas o óleo de soja degomado e gorduras animais (ANTONIOSI et al., 2016) misturadas em proporção média de 60% e 40%, respectivamente. Essas matérias primas utilizadas e o biodiesel produzido passam por processos de purificação utilizando água para garantir o atendimento às especificações do produto final (ANP, 2016), gerando o efluente industrial bruto após utilizadas (CORDEIRO et al., 2015; FIRMAN et al., 2018; DA SILVA BRITO, 2019).

O efluente gerado no processo recebe tratamento físico-químico combinado com tratamento biológico, como descrito por Veljkovic et al. (2014) para a maioria das produtoras

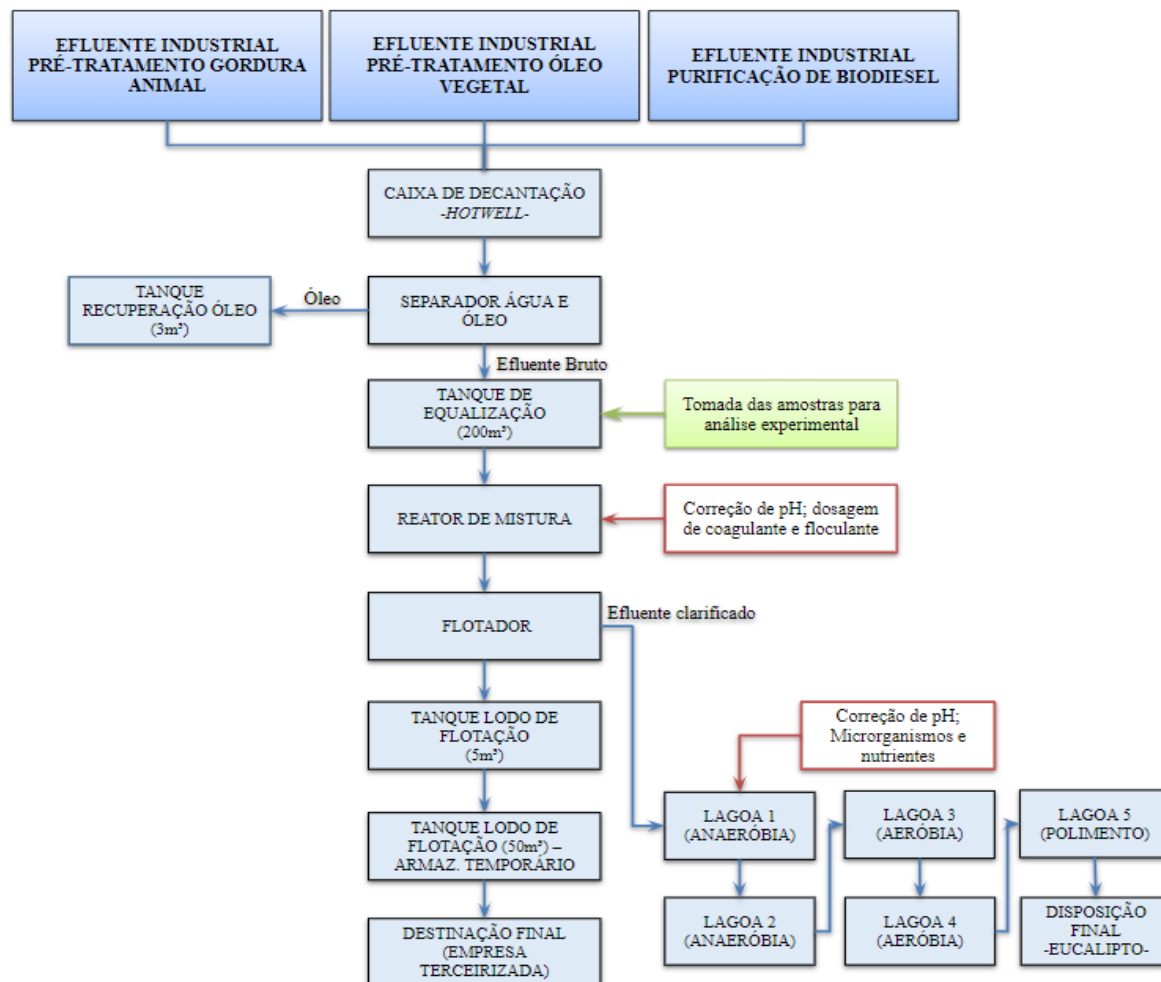
de biodiesel e suas etapas podem ser observadas na figura 1 representado em um fluxograma. Inicialmente o efluente industrial gerado nas etapas industriais é direcionado para uma caixa de passagem, denominada internamente como *Hotwell* e em seguida passa por um pré-tratamento em uma caixa separadora de água e óleo e dessa é transferida para um tanque de equalização com capacidade de armazenamento de 200m³. A partir daí, inicia-se o tratamento primário, físico-químico de coagulação-floculação com correção de pH, se necessário, e dosagem de coagulante e floculante em misturador estático para aumentar o tempo de contato dos produtos com o efluente e facilitar a separação dos sólidos presentes no mesmo. Após a reação com os produtos químicos o efluente segue para um flotador de ar dissolvido (DAF) com injeção de microbolhas na sua base para facilitar a flotação e melhorar a separação dos sólidos do efluente clarificado. A retirada dos sólidos, denominados de lodo flotação, ocorre na parte central do equipamento sendo destinado para um tanque de passagem de lodo e deste é bombeado para um tanque de armazenamento temporário, com capacidade de 50m³, até posterior destinação final, de forma ambientalmente correta.

O efluente clarificado, como é chamado após passar pelo flotador, geralmente apresenta boa remoção de cor, turbidez e O&G, mas razoável remoção de carga orgânica, não atendendo, nessa etapa primária, aos parâmetros exigidos como condicionantes da licença de operação da empresa para lançamento ou disposição final do efluente tratado, necessitando de um tratamento secundário como complemento.

Com esse propósito, o efluente clarificado segue para o tratamento biológico composto por um sistema de cinco lagoas, no qual as duas primeiras operam em regime anaeróbio com dosagem de cepas de microrganismos e nutrientes para auxiliar na degradação biológica do efluente na primeira lagoa, semelhante ao descrito por Veljkovic (2014). Nessa lagoa é dosado também um alcalinizante para elevação do pH do efluente devido à faixa ideal de ação desses microrganismos ser entre 7,3 e 7,5 e o pH do efluente clarificado ter faixa variável entre 3,5 a 4,5, em média, sendo necessária a correção, conforme informação do fornecedor.

Na sequência do tratamento biológico, a terceira e quarta lagoas operam em regime aeróbio e recebem injeção de oxigênio de forma mecânica por meio de aeradores que auxiliam na manutenção dos limites de oxigênio dissolvido necessários para que os microrganismos aeróbios completem a remoção da carga orgânica presente no efluente.

Figura 1: Fluxograma da estação de tratamento de uma planta de produção de biodiesel, com as etapas e processos da produção e tratamento do efluente industrial



Fonte. Os autores, 2020.

De forma geral, o tratamento aeróbio é utilizado em sequência ao tratamento anaeróbio com a finalidade de polimento do efluente visando o atendimento às condicionantes de lançamento ou reutilização, se for o caso, já que a maior remoção de poluentes é obtida na etapa anaeróbia do tratamento (TYAGI et al., 2019).

A quinta e última lagoa do sistema funciona como polimento final para que o efluente atinja os parâmetros de qualidade exigidos pela legislação e pelo órgão ambiental competente, sendo posteriormente disposto em solo, em uma área com plantio de eucalipto conforme indicado na figura 1, sendo o final do processo de tratamento.

A qualidade de efluente final, tratado pela empresa, atende às condicionantes para disposição em solo, contudo, assim como apresentado por Oliveira (2015), também ocorre nessa unidade a variação da qualidade das matérias-primas e eventuais alterações nos processos operacionais para a produção do biodiesel.

Essas variações causam grandes oscilações de quantidade e qualidade do efluente bruto gerado, o que representa grande dificuldade para a manutenção da eficiência necessária com consequente elevação do custo de implementação desse processo reforçando a necessidade da busca por novas tecnologias, principalmente na etapa primária do tratamento.

3.3. Quitosana

Considerada um material muito promissor devido às suas propriedades físicas, estrutura macromolecular, ausência de toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e suas diversas aplicações em áreas como biotecnologia, membranas, cosméticos, em farmácias, química, usos medicinais e alimentares, entre outras, recentemente vem se destacando suas potencialidades em reduzir os poluentes de efluentes industriais (ETSHINDO et al., 2018). Outra vantagem devido às suas propriedades naturais e ecológicas é a facilidade de seu descarte de forma correta (AHMAD, SUMATHI E HAMEED, 2005).

Obtida pela desacetilação alcalina da quitina, que é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, após a celulose, a quitosana forma a ligação de hidrogênio inter e intramolecular devido a grupos de amina e hidroxílico de sua estrutura e possui uma estrutura cristalina rígida (ISLAM, 2017). É um produto natural, renovável, de importante significado econômico e ambiental, visto que é obtida de resíduos pesqueiros, especificamente das carcaças de crustáceos. É um polissacarídeo cuja estrutura molecular é quimicamente semelhante à fibra vegetal (celulose), exceto pelos grupos funcionais (FREIRE et al., 2018).

Sua estrutura é solúvel em meio ácido diluído e forma polímeros catiônicos (VAZ et al., 2010) e suas formas naturais geralmente apresentam menor capacidade de adsorção, o que pode ser otimizado utilizando processos de reticulação que podem aprimorar suas aplicações biotecnológicas (GONSALVES et al., 2011) e ainda elevar essa capacidade eficiente de adsorção (GREM et al. 2003). Segundo Azevedo et al (2011) é possível elevar a capacidade de adsorção da quitosana por meio da preparação de microesferas que possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior que a quitosana em flocos.

Entre as várias aplicações da quitosana é possível destacar o uso na agricultura como mecanismos de defesa e adubo para plantas, na indústria alimentícia é usada como redutor de colesterol, conservante para molhos, fungicida e bactericida. Na indústria de cosméticas tem uma vasta aplicação como esfoliante para pele, tratamento de acne e até em creme dental. Entretanto a sua maior aplicação está na área biomédica sendo utilizada para suturas cirúrgicas, implantes dentários, reconstituição óssea, entre outras (AZEVEDO et al, 2011).

Além disso, as modificações químicas da quitosana, podem alterar sua estrutura e contribuir para possíveis interações entre quitosana e poluentes, tais como: corantes, metais, íons, fenóis, pesticidas, herbicidas, corantes entre outros (FREIRE et al., 2018).

Entre os diversos processos que utilizam a quitosana como adsorvente de poluentes é possível evidenciar seu uso para remoção de corantes alimentares (DOTTO, 2011), em efluentes do ramo de galvanoplastia (VAZ et al., 2010), efluentes têxteis (FREIRE et al., 2018), remoção de íons metálicos em efluentes da indústria química (JANEGITZ et al., 2018), remoção de antibióticos em águas (MASOUDI et al., 2020), remoção de óleos vegetais (AHMAD, SUMATHI E HAMEED, 2005) e resíduos petroquímicos (OLIVEIRA et al., 2013), além da remoção de poluentes do efluente de biodiesel (PITAKPOOLSIL e HUNSOM, 2014).

4. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Relatório - Água na Indústria: Uso e Coeficientes Técnicos, 2017. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/aguas-no-brasil/usos-da-agua/industria>>. Acesso em 13 de jan. 2020.

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies. **Water research**, v. 39, n. 12, p. 2483-2494, 2005.

ALMEIDA, J. A sociologia e as mudanças climáticas. **Sociologias** vol.21 no.51 Porto Alegre May/Aug. 2019 Epub Sep 02, 2019.

ANDALIA, Winny; PRATIWI, Irnanda; ARITA, Susila. Analysis of Biodiesel Conversion on Raw Material Variation Using Statistical Process Control Method. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2019. p. 012037.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Site Institucional - 2016**. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em 16 de nov. de 2019.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Site Institucional – 2019**. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em 16 de nov. de 2019.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Site Institucional – 2020**. Disponível em:<www.anp.gov.br/images/DADOS_ESTATISTICOS/Producao_biodiesel/Producao-de-Biodiesel-m3.xls>. Acesso em 04 de fev. 2020.

ANTONIOSI, Luciana; MAINTINGUER, Sandra Imacula. Políticas públicas e dinâmicas de mercado aplicadas à produção de biodiesel no brasil: uma visão do marco regulatório e do selo combustível social. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, v. 19, n. 1, p. 05-14, 2016.

AZEVEDO, VVCea et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista eletrônica de Materiais e processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007. BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental, 4a. ed. Ed., Bookmann. Porto Alegre, 2011.

BELTRAME, Thiago F. et al. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 283-294, 2016.

BRAGA, Erika de Almeida Sampaio et al. Avaliação da biodegradabilidade das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel produzido com óleo extraído das vísceras de tilápia. 2012.

BRASIL(a). Lei 11.097 de 14 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as leis 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Publicado no D.O.U.** Disponível em <<http://legis.senado.leg.br/norma/570546>>. Acesso em 10 de dez. de 2019.

BRASIL. Lei 13.263 de 24 de março de 2016. Altera a lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Publicado no D.O.U.** Disponível em < <https://legis.senado.leg.br/norma/602488>> Acesso em 10 de dez. de 2019.

BRASIL. Resolução CNPE nº 16 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. **Publicado no D.O.U.** Disponível em < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=369098>>. Acesso em 13 de ago. de 2020.

BRASIL. Resolução CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Publicado no D.O.U.** Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiare.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 15 nov. de 2019.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 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, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA Publicado **no D.O.U.** Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 18 de dez. de 2020.

CARVALHO, Ana Paula Campos; FERREIRA, Rafael Lopes. A utilização de biocombustível como alternativa sustentável na matriz energética brasileira. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 5, n. 3, 2017.

CORDEIRO, R. B.; ALEXANDRE, J. I. S.; SILVA, J. P. F.; SALES, D. C. S.; CAVALCANTI, L. A. P. Purificação e reutilização de águas residuárias da produção de biodiesel por meio da eletrofloculação. **Rev. Bras. Gest. Amb. Sustent.** 2015, vol. 2, n. 2, p. 51-58. ISSN 2359-1412.

COSTA, Nayara M. et al. Integrating coagulation-flocculation and UV-C or H₂O₂/UV-C as alternatives for pre-or complete treatment of biodiesel effluents. **Journal of environmental management**, v. 203, p. 229-236, 2017.

CREMONEZ, Paulo André et al. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415-428, 2015.

CRINI, Grégorio; LICHTFOUSE, Eric. Vantagens e desvantagens das técnicas utilizadas para tratamento de águas residuais. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, pág. 145-155, 2019.

DAUD, Nurull Muna et al. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 487-508, 2015.

DAUD, Nurull Muna; ABDULLAH, Siti Rozaimah Sheikh; HASAN, Hassimi Abu. Response surface methodological analysis for the optimization of acid-catalyzed transesterification biodiesel wastewater pre-treatment using coagulation-flocculation process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 184-192, 2018.

DOTTO, Guilherme Luiz; PINTO, Luiz Antonio de Almeida. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 231-238, 2011.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (Brasil). Balanço Energético Nacional 2020: Ano base 2019 / Empresa de Pesquisa Energética. – **Rio de Janeiro: EPE**, 2020

ETSHINDO, Lourdes A. et al. Potencialidades e uso da quitosana no tratamento de rejeitos têxteis. **Brazilian Applied Science Review**, v. 2, n. 6, p. 2010-2020, 2018.

FERNANDES, Carlos HM et al. Tratamento eletroquímico de efluente da produção de biodiesel usando um eletrodo do tipo ade: Ti/iro2-Nb2O5. **Química Nova**, v. 41, n. 1, p. 17-22, 2018.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização física-química e consumo em gerador de energia. **Química nova**, v. 28, n. 1, pág. 19-23, 2005.

FIRMAN, Leticia Raquel et al. Tratamiento de efluentes acuosos provenientes de la industria de biodiesel, utilizando tecnología de membranas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 2, 2018. ISSN 1517-7076artículo e-12082, 2018.

FOSSO-KANKEU, E. et al. Hydrogel-based biofloculants for the removal of organic pollutants from biodiesel wastewater. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 3, p. 844-853, 2017.

FREIRE, L. F. A.; FORMIGA, W. J. F.; LAGDEN, M. G.; LUNA, A. S. DE; ALVES, F. DE L.; CORRÊA, M. DE A.; SANTOS, M. A. G. DOS. Avaliação da Adsorção de Efluente Têxtil por Compósitos de Quitosana. **Revista Processos Químicos**, v. 12, n. 24, p. 9-17, 2 jul. 2018.

GIORDANO, Gandhi et al. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, 2004.

GONÇALVES, Bárbara R. et al. Biodiesel Wastewater Treatment by Coagulation-Flocculation: Evaluation and Optimization of Operational Parameters. **J. Braz. Chem. Soc., São Paulo**, v. 28, n. 5, p. 800-807, May 2017.

GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial crops and products**, v. 129, p. 201-205, 2019.

Grem ICS, Lima BNB, Carneiro WF, Queirós YGC, Mansur CRE (2013) Chitosan microspheres applied for removal of oil from produced water in the oil industry. **Polímeros** 23:705–711.

ISLAM, S.; BHUIYAN, MA Rahman; ISLAM, M. N. Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 3, p. 854-866, 2017.

JANEGITZ, Bruno Campos et al. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Quím. Nova, São Paulo**, v. 30, n. 4, p. 879-884, Aug. 2007

LIMA, A. L. et al. Parâmetros da reação de Transesterificação etílica com óleo de Milho para produção de biodiesel. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 101-106, 2010.

MACEDO, Isaias de Carvalho; NOGUEIRA, Luiz Augusto Horta. Biocombustíveis. **Parcerias Estratégicas**, v. 9, n. 19, p. 255-288, 2010.

MARQUES JUNIOR, Jorge Luiz. Remoção de íons Al (III) e Fe (III) de sistema modelo, binário e efluente industrial, por adsorção em filmes de quitosana. 2017. Dissertação de Mestrado.

MASOUDI, Fatemehsadat; KAMRANIFAR, Mohammad; NAGHIZADEH, Ali. The efficiency of Chitosan Extracted from Persian Gulf Shrimp Shell in Removal of Penicillin G Antibiotic from Aqueous Environment. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, v. 39, n. 4, p. 235-244, 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME), 2019. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/acoes-e-programas/programas/biodiesel>>. Acesso em 15 de fev. de 2020.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME), Balanço Energético Nacional (BEN) - 2020 ano base 2019 – . Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em 21 de jan. de 2021.

NASCIMENTO, Tassio Lessa. Avaliação do óleo e biodiesel de soja (glycine max) a partir de parâmetros físico-químicos. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 3, p. 12685-12695, 2020.

NICULESCU, Rodica; CLENCI, Adrian; IORGA-SIMAN, Victor. Review on the use of diesel–Biodiesel–Alcohol blends in compression ignition engines. **Energies**, v. 12, n. 7, p. 1194, 2019.

OGEDA, T.L.; PETRI, D.F.S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova, São Paulo**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OGEDA, T.L.; PETRI, D.F.S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova, São Paulo**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

OLIVEIRA GONÇALVES, Luciano. Tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos e oxidativos avançados. 2015.

OLIVEIRA, D.M. et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova, São Paulo**, v. 36, n. 5, p. 734- 737, 2013.

PALOMINO-ROMERO, Joel A. et al. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 367-378, 2012.

PANSA-NGAT, Pimsuda; JEDSUKONTORN, Trin; HUNSOM, Mali. Simultaneous H₂ production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO₂ photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 386-394, 2017.

PARANÁ. Resolução CEMA nº 70, de 01 de outubro de 2009 - ANEXOS - dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. **Publicado no D.O.U.** Disponível em:

<http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUCOES/resolucao_cema_70_2009.pdf>. Acesso em 18 de fev. de 2020.

PITAKPOOLSIL, Wipawan; HUNSOM, Mali. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 284-292, 2014.

POTT, Crisla Maciel; ESTRELA, Carina Costa. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estudos avançados**, v. 31, n. 89, p. 271-283, 2017.

R CORE TEAM. (2017). R: A language and environment for statistical computing. **R Found. Stat. Comput.** Vienna, Austria, 2017.

ROCHA, G.O. et al. Química sem fronteiras: o desafio da energia. **Química Nova, São Paulo**, v. 36, n. 10, p. 1540-1551, 2013.

ROCHA, Gisele O. Da; ANJOS, Jeancarlo P. Dos; ANDRADE, Jailson B. De. Energy trends and the water-energy binomium for Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 87, n. 2, p. 569-594, 2015.

ROMÃO, Ediene Monteiro, & LIMA, Robson Pereira, (2021). Empreendedorismo e inovação no Brasil: Biocombustíveis, uma estratégia para o desenvolvimento. *Meio Ambiente (brasil)*, 3(2), 34–44. <https://doi.org/10.5281/zenodo.5118291>

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M.L.; GONÇALVES, A.R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria prima? **Química Nova, São Paulo**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2011.

SILVA BRITO, Gabriel Ferreira et al. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 85-90, 2019.

SILVA CÉSAR, Aldara et al. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, 2019.

SILVEIRA, Joyce Garcia et al. Avaliação de Processos Oxidativos Avançados (POAs) no tratamento de efluentes contendo biodiesel gerados no Laboratório de Pesquisa do NUCBIO/FEQUI. 2017.

TEREZO, Ailton J.; LANZA, Marcos R. Tratamento Eletroquímico de efluente da produção de biodiesel usando um eletrodo do tipo ADE: Ti/IrO₂-Nb₂O₅. 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100>

TYAGI, Vinay Kumar et al. Anaerobic–aerobic system for beverage effluent treatment: Performance evaluation and microbial community dynamics. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, p. 100309, 2019.

União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene - Ubrabio. Disponível em <<https://ubrablo.com.br/>>. Acesso em 15 de nov. de 2019.

UNITED NATIONS. Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development, 2015. Disponível em: <<https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld/publication>>. Acesso em: 22 jan. 2020.

UYUMAZ, Ahmet. Avaliação experimental de misturas de biodiesel de óleo de linhaça / diesel nas características de combustão, desempenho e emissão em um motor diesel **DI. Fuel**, v. **267**, p. 117150, 2020.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. **35**, n. 4, p. 45-54, 2010.

VELJKOVIĆ, Vlada B.; STAMENKOVIĆ, Olivera S.; TASIĆ, Marija B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. **32**, p. 40-60, 2014.

VIDAL, R.R.L., Moraes, J.S. Remoção de poluentes orgânicos de águas residuais utilizando chitosan: uma revisão da literatura. **Int. J. Environ. Technol.** **16**, 1741-1754 (2019).

5. ARTIGO

USO DE QUITOSANA COMO ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Fabiana Maestá dos Santos^{1,*}, José Roberto Bello¹, Felipe Rafael Oliveira², Luis Felipe Rocha de Sousa Alves³, Luiz Felipe M. Velho⁴

¹*Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas (PPGTL), Universidade Cesumar - UNICESUMAR, Av. Guedner 1610, email: fabiana.maesta@gmail.com*

²*Programa de Pós-Graduação em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais (PEA), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Tel +5542991559602; felipebio12@outlook.com*

³*Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidade Estadual de Maringá (UEM), email: luis.felipe.rsa@outlook.com.br*

⁴*Programa de Pós-Graduação em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais (PEA), email: felipe.velho@gmail.com*

RESUMO

O uso de energia renovável é essencial para o desenvolvimento sustentável e o uso do biodiesel contribui para a redução das emissões de GEE. Porém, sua produção requer quantidades consideráveis de água para purificação de matérias-primas e produto final, gerando efluente industrial, com características que impedem seu lançamento direto no meio ambiente e, embora existam diversos tipos de tratamento, é relevante identificar tecnologias mais sustentáveis. Assim, este estudo avaliou a eficiência do uso de quitosana em pó no tratamento de efluente de biodiesel, em comparação ao tratamento convencional de coagulação / floculação. Os resultados mostraram que o tratamento convencional apresentou melhor eficiência na análise dos parâmetros de cor e turbidez. Por outro lado, os resultados obtidos com a Quitosana mostraram que este biopolímero tem potencial para remover poluentes, principalmente ao se analisar os parâmetros COD, BOD e O&G, possivelmente devido à sua capacidade de adsorção, devido aos grupos funcionais disponíveis, conferindo afinidade por poluentes orgânicos e inorgânicos. Os resultados também sugerem que menores concentrações de quitosana com menor tempo de reação foram mais eficazes. Por fim, destaca-se que novas pesquisas, com formas estruturais de quitosana modificada, sejam realizadas, visando maior eficácia no tratamento do efluente da produção de biodiesel.

Palavras-chave: Adsorção, biocombustível, biopolímero, efluente de biodiesel, remoção de poluentes.

USE OF CHITOSAN AS AN ALTERNATIVE FOR THE TREATMENT OF EFFLUENT FROM BIODIESEL PRODUCTION

Fabiana Maestá dos Santos^{1,*}, José Roberto Bello¹, Felipe Rafael Oliveira², Luis Felipe Rocha de Sousa Alves³, Luiz Felipe M. Velho⁴

¹*Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas (PPGTL), Universidade Cesumar - UNICESUMAR, Av. Guedner 1610, email: fabiana.maesta@gmail.com*

²*Programa de Pós-Graduação em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais (PEA), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Tel +5542991559602; felipebio12@outlook.com*

³*Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidade Estadual de Maringá (UEM), email: luis.felipe.rsa@outlook.com.br*

⁴*Programa de Pós-Graduação em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais (PEA), email: felipe.velho@gmail.com*

ABSTRACT

The use of renewable energy is essential for sustainable development and the use of biodiesel contributes to the reduction of GHG emissions. However, its production requires considerable amounts of water for purification of raw materials and final product, generating industrial effluent, with characteristics that prevent its direct release into the environment and, although there are several types of treatment, it is relevant to identify sustainable technologies more efficient. Thus, this study evaluated the efficiency of using powdered chitosan in the treatment of biodiesel effluent, compared to conventional coagulation/flocculation treatment. The results showed that the conventional treatment showed better efficiencies when analyzing the color and turbidity parameters. On the other hand, the results obtained with chitosan showed that this biopolymer has the potential to remove pollutants, especially when analyzing the parameters COD, BOD and O&G, possibly due to its adsorption capacity, due to available functional groups, conferring affinity for organic pollutants and inorganics. The results also suggest that lower concentrations of chitosan with a shorter reaction time were more effective. Finally, it is highlighted that further research, with structural forms of modified chitosan be carried out, aiming at greater effectiveness in the treatment of effluent from biodiesel production.

Key words: Adsorption, biofuel, biopolymer, biodiesel effluent, pollutant removal.

INTRODUCTION

Biodiesel, along with other renewable sources makes up the Brazilian energy matrix [1], reaching, in 2020, the participation of 48.4% of renewable energy in the country [2]. Thus, biodiesel represents an effective source for the country's economy, complementing the energy matrix and ensuring safety in relation to the impacts resulting from the oscillations of oil on the export market [3], being used as partial or total replacement for fossil diesel.

The use of biodiesel is considered an important tool to promote sustainable development by helping to combat the effects of global warming, climate change, scarcity of natural resources, and environmental pollution [4], as it represents an approximate 70% reduction in carbon dioxide (CO₂) emissions when compared to burning diesel from non-renewable sources [5]. However, its manufacture requires the use of large amounts of water [6] mainly in the purification steps required to meet the quality standards of the product to be used as fuel [7]. After used, these waters become industrial effluents with high polluting potential [8; 9; 10].

Besides its contaminant characteristics, the volume of effluent generated is also quite variable, and can range from 20 to 300 liters for every 100 liters of biodiesel produced [9; 11; 12;] and to ensure proper treatment several techniques are used, and the most employed are the primary and secondary processes, however tertiary treatments can be applied to eliminate some specific pollutants [13].

Among the treatments, of primary process, most used by biodiesel production units is the coagulation-flocculation [14], which is generally used as a preliminary process to the secondary treatment, called biological treatment favored by the high presence of biodegradable organic matter in this effluent [15]. Although conventional treatments are widely used for the treatment of the effluent from the biodiesel production process, they present some difficulties such as low efficiency in pollutant removal, operational difficulties, and high costs, so new techniques are needed that aim to identify more efficient and lower cost technologies [9].

In an attempt to improve the quality of the industrial effluent in relation to biodiesel, several techniques such as electrochemical oxidation, biological treatments, electrocoagulation, physical-chemical processes, and even combined processes have received attention due to their efficiency as Palomino-Romero [16] highlights. In addition to these techniques, adsorption processes also deserve to be highlighted for their high efficiency in the treatment of effluents with organic compounds. According to Grem et al. [17], adsorption is a very suitable technique for the treatment of oily effluents.

Among the adsorbents used, chitosan stands out, considered promising due to its physical properties and its various applications, including in the industrial area contributing to

possible interactions between chitosan and pollutants [18]. In addition, it is a natural and ecological biopolymer, so it can be easily disposed of [19].

The addition of this biopolymer has been efficient in treatments such as removal of food dyes [20], in effluents from the electroplating industry [21], textile effluents [18], removal of metal ions in chemical industry effluents [22], removal of antibiotics in waters [23], as well as removal of pollutants from biodiesel effluent [24].

Thus, based on the environmental and economic principles of sustainability, research on more efficient sustainable techniques for the treatment of raw effluent from the biodiesel production process is fundamental, because there is great difficulty in increasing the efficiency of the primary stage of treatment. This is due to the amount of effluent generated and its varied characteristics, thus causing direct impact on the quality of the final effluent.

Given the relevance of this topic, this research evaluated the laboratory scale application of natural chitosan powder as an alternative to conventional treatment in the treatment of effluent from biodiesel production, focusing on environmental and economic sustainability of this process.

MATERIALS AND METHODS

In the study, two laboratory experiments were performed, one with the application of the protocol selected from the literature [24], with relevant percentage of pollutant removal efficiency of the biodiesel production effluent, and the other, with the application of the conventional treatment protocol, currently used by the company that yielded the raw industrial effluent samples.

To perform the experiments, raw effluent samples were collected from the biodiesel production during a period of four weeks in December 2020, being collected a composite sample per week, indicated for cases where there may be a variation of the composition of the effluent to be analysed and tested, in order to represent, randomly, the most comprehensive scenario of effluent generation by the company. The choice of days for the collection, in the respective weeks, occurred via randomization system in the R program [25].

To obtain the volume of effluent necessary to perform the experimental analyses, for each sampling day, 60 L of effluent were collected at six random times of the respective sampling day, in a 24-hour interval. Since the industrial unit in question works in three distinct shifts, the six daily samplings were performed twice each shift, i.e., two samples in the morning shift (20L), two in the afternoon (20L) and two in the evening (20L). The final daily volume was calculated according to the volumes needed for further testing and analysis.

The samples were stored in plastic containers with a 5 liters storage capacity, identified, and kept in a suitable environment until the next day for the subsequent application of the experimental protocols.

Each of the four composite samples collected, were subjected to the application of the effluent treatment protocol according to Pitakpoolsil and Hunsom [24] and also to the conventional treatment process currently used by the company, for comparison of pollutant removal efficiency.

Experimental Analysis

The selected treatment was based on the use of a treatment protocol with combined processes of protonation followed by adsorption using chitosan flakes [24], described in Experiment 1 for comparison with the conventional protocol applied by the company that is the object of this study, described in Experiment 2 by means of a coagulation-flocculation process.

Experiment 1

Protonation and Absorption with natural powdered chitosan

To better understand the pollutant removal efficiencies obtained as results in experiment 1, two analyses were performed in order to better characterize the chitosan used as adsorbent in this study. The first analysis was the chitosan granulometry with a process performed by means of a Produtest electromagnetic sieve shaker and Bertel stainless steel sieves for granulometric analysis with distinct aperture ranges. The second analysis, for the evaluation of the structural shape of the chitosan powder, was performed in a Shimadzu Scanning Electron Microscope (SEM) - model SS-550, with measurements/recording done at 200, 100 and 20 μ m. The figures and results obtained from these analyses are presented later.

In this experiment the effluent was pre-treated by protonation process that consists in the addition of sulfuric acid P.A. (H₂SO₄) to 98.08%, to reduce the pH to 2 with agitation for two hours in a tank with a central axis and a stainless-steel propeller moved by an electric motor. After agitation the effluent was left to stand for 30 minutes for separation of the aqueous phase (lower) and the phase rich in fatty acid methyl esters (upper).

Then the aqueous phase was collected and had its pH adjusted to 4 using sodium hydroxide (NaOH) at 50% concentration. The pH measurements of this experiment were performed in GEHAKA equipment, model PG1400. After the corrected pH the aqueous phase sample was submitted to an adsorption process with commercial chitosan powder, natural, supplier Master Formula, lot 87/1, with an aspect of pale white powder with pinkish dots.

For this step of the experiment, three different dosages of chitosan were used, being 1.5, 3.5 and 5.5 g/L weighed in an analytical balance. The three dosages were added to the raw industrial effluent and remained under constant stirring for the three previously determined times, being 1 hour, two hours and three hours for adsorption by the chitosan powder under rotation at 260 rpm in jar test equipment, as shown in Figure 1. The jar test equipment used is a Milan JT 102 model with capacity for six simultaneous jars.

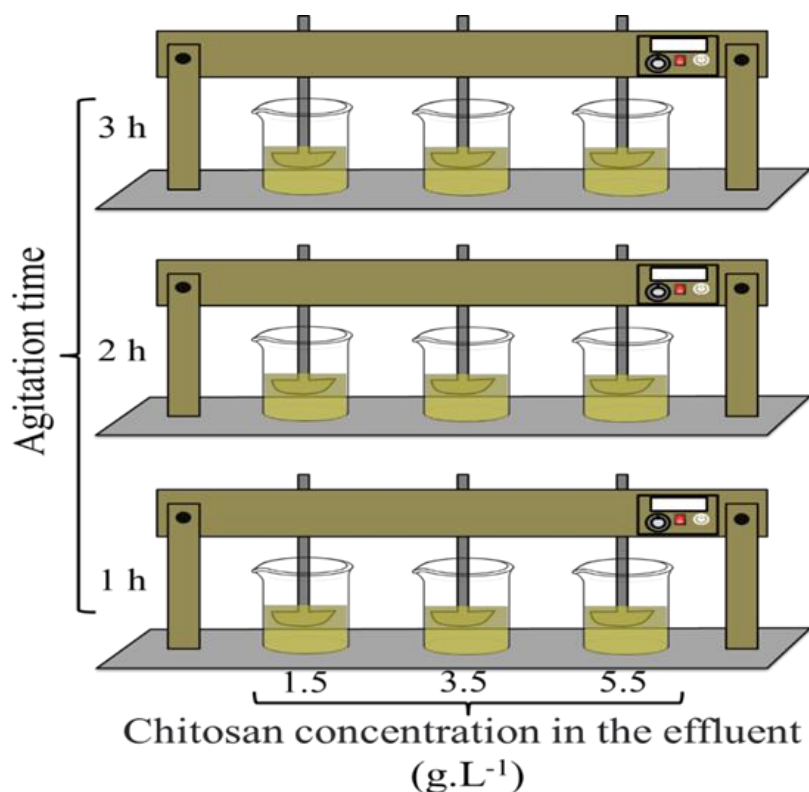


Figure 1: Schematic model of experiment 01 carried out using powdered natural chitosan in jar test equipment. In this experiment, 3 different concentrations of chitosan (1.5, 3.5 and 5.5 g.L⁻¹) for each agitation time were used (1h, 2h and 3h).

Source: The authors, 2021.

At the end of each time of the adsorption experiment with chitosan, the volumes of effluent of each jar were collected in plastic bottles identified with the date, chitosan dosage and reaction time. The next step consisted of vacuum filtration, with the use of a vacuum pump and compressed air used in conjunction with a kitassat and a Buchner funnel, of all samples using a qualitative filter paper, 80g - 125 mm - Unifil brand. In addition to these samples, the sample of the effluent after the protonation step was also filtered to verify possible interference of the qualitative filter paper in the efficiency results, being identified as filtered effluent.

After that, the samples were stored in specific flasks, according to each type of parameter to be analysed, for later analysis, to verify the efficiency of the removal of pollutants in relation to the raw industrial effluent.

White and granulometry test

After obtaining the results of colour and turbidity and for a better understanding of them, analyses called White (W), identified with the abbreviation W1 to W9, were performed with the application of the procedure described in experiment 1 - adsorption with chitosan using the concentrations 1.5, 3.5 and 5.5 g.L⁻¹ and the different reaction times, being one hour, two hours and three hours, but using distilled water as the basis of the experiment instead of the effluent. The pH of the water was corrected to 4 using sulfuric acid P.A. (H₂SO₄) at 98.08%. The samples also underwent a vacuum filtration process and the filters used were weighed on Shimadzu analytical balance, before and after filtration of distilled water with different concentrations of chitosan. To remove the humidity from the filters they were dried in an oven, brand New Ethic, at 70 degrees Celsius for 60 minutes and cooled in a glass desiccator, brand Phox, to avoid contact with air humidity for subsequent weighing.

This procedure was performed to evaluate the efficiency of the qualitative filter used for the tests with chitosan in the vacuum filtration step since, depending on the granulometry of the chitosan, it may have passed through the filter and presented interference in the results of the parameters colour and turbidity.

Also, to evaluate the interference of the type of filter used in the experiments with chitosan, in relation to the results obtained, for colour and turbidity was performed the particle size analysis of chitosan powder, with process performed by means of electromagnetic sieve shaker of Produtest brand and sieves of particle size analysis of meshes with distinct opening ranges in stainless steel of Bertel brand.

Experiment 2

Coagulation-flocculation (conventional treatment)

This experiment was based on the primary stage raw industrial effluent treatment protocol that is currently used by the company. The protocol consists of a coagulation-flocculation process with pH correction of the effluent to levels between 3.5 and 4.5, if necessary, using 50% NaOH or 75% phosphoric acid. The pH correction is necessary for a better efficiency of the coagulant used, based on aluminum hydroxychloride, according to the manufacturer's recommendations. As the pH ranges of the raw effluent samples tested in our experiment were within the recommended range, pH correction was not necessary for the coagulation/flocculation laboratory tests.

This experiment was also performed using a Milan JT 102 jar tester, and after dosing the coagulant to the effluent, the solution was stirred vigorously at 100 rpm for 60 seconds, and

then the anionic polymer solution was dosed, with the stirring speed reduced to 60 rpm for 20 seconds as recommended by the manufacturer of the chemicals used (Figure 2).

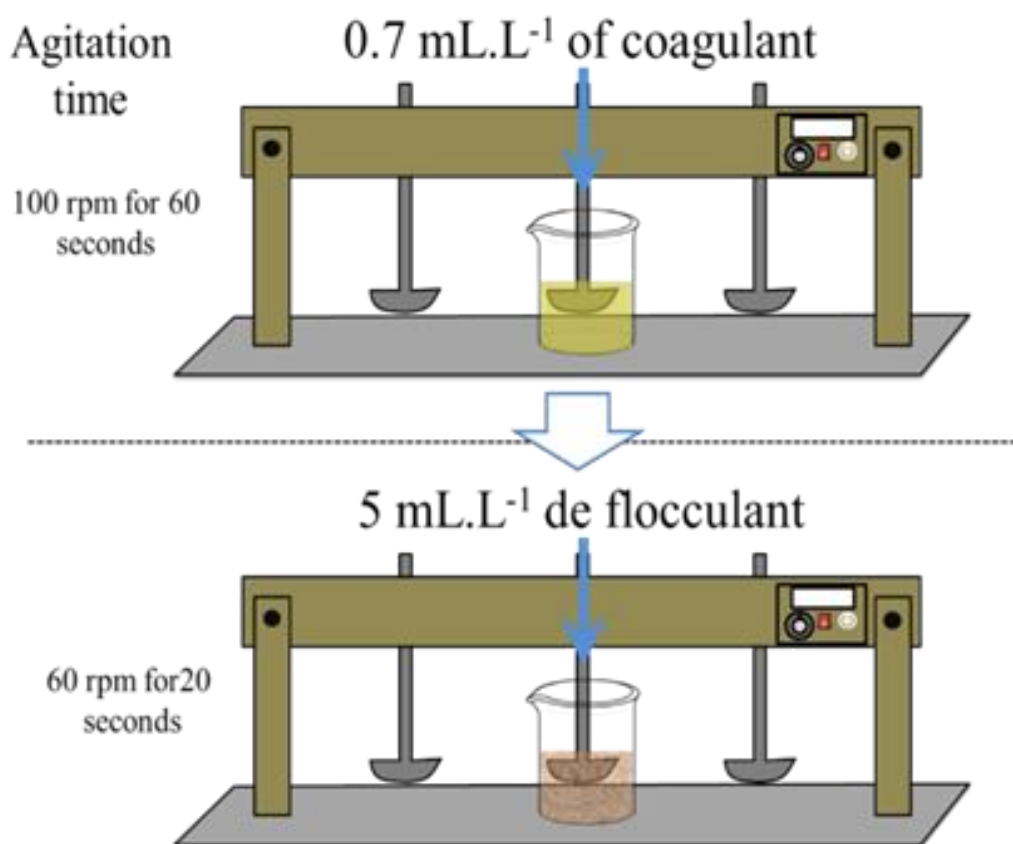


Figure 2: Schematic diagram of the experiments performed with the coagulation-flocculation process (conventional treatment), in jar test equipment using 0.7 mL.L⁻¹ of the coagulant and 5mL.L⁻¹ of flocculant for each agitation time were used (60 seconds and 20 seconds, respectively).

Source: The authors, 2021.

After the coagulation stage, an anionic flocculant was added to favor the agglomeration of the clots formed by grouping them into larger flakes, allowing a better separation of the solids in the effluent sample.

The coagulant and flocculant dosages used were previously established based on the quantities conventionally used by the operators of the company's Effluent Treatment Station (ETE), being 0.7 mL.L⁻¹ of coagulant and 5 mL.L⁻¹ of a flocculant solution (anionic polymer powder) prepared at 0.1% concentration with water.

At the end of the experiment the effluent with a reduction of suspended solids in the effluent, was collected and stored in specific identified bottles for later analysis to verify the efficiency of pollutant removal in relation to the raw effluent.

Parameters analysed to verify the efficiency of the treatments

To quantify the efficiency of each protocol applied, analyses of the physical-chemical parameters were performed: colour, BOD (Biochemical Oxygen Demand), COD (Chemical Oxygen Demand), O&G (oil and grease) and turbidity of the initial samples (pre-treatment) and post-treatment samples, for comparison of the results. The samples of each experiment were collected and preserved following the guidelines as to preservation and deadline for performing the analyses according to NBR 9898 of 1987 [26], for the analysis of physical-chemical parameters of liquid effluents. The choice of these parameters to verify the efficiencies was based on the analyses performed by the company to control and monitor the treatment of industrial effluent.

RESULTS AND DISCUSSION

The characterization of the raw effluent from the production of biodiesel used in the experiments was performed by analysing the parameters and results presented in Table 1 for the four distinct composite samples of raw effluent identified by collection days (Dec 12th, Dec 19th, Dec 22th, Dec 29th) and their visual aspect can be seen in Figure 3, that highlights the variations of this type of effluent, reinforcing the need for adequate treatment. These variations can cause operational difficulties in maintaining pollutant removal efficiencies [9].

The results of the analysis of the parameters colour, turbidity, BOD, D&O and O&G to compare the variations obtained with experiments 1 (chitosan) and experiment 2 (conventional treatment) are presented in the supplemental file.

>>> *Supplemental file*

Table 1: Characterization of the four composite samples of raw industrial effluent in relation to the parameters: pH, colour, turbidity, COD (chemical oxygen demand), BOD (biochemical oxygen demand and O&G (oils and greases)).

Sample collection	pH	Colour (Pt/Co (Hz))	Turbidity (FAU)	BOD (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)	O&G (mg.L ⁻¹)
Dec 12 th	4,23	1.073	116	4.966	11.400	0,0548
Dec 19 th	4,02	6.440	780	3.656	18.850	1,5996
Dec 22 th	4,22	26.450	3.500	29.045	110.200	17,8840
Dec 29 th	4,27	8.430	1.050	6.250	21.600	1,3668

Source: The authors, 2021.

The biodiesel industrial effluent has oily properties due to the raw materials used for the production of this biofuel, mostly vegetable oils and animal fats [4]. These properties can vary according to the quality of these processed raw materials, because they are subjected to pre-treatment steps using water, generating part of this type of effluent [27]. In addition, other steps of the process, such as washing of biodiesel for purification, washing of industrial equipment, floors, and steam condensate are also generation currents that make up the industrial effluent [15].

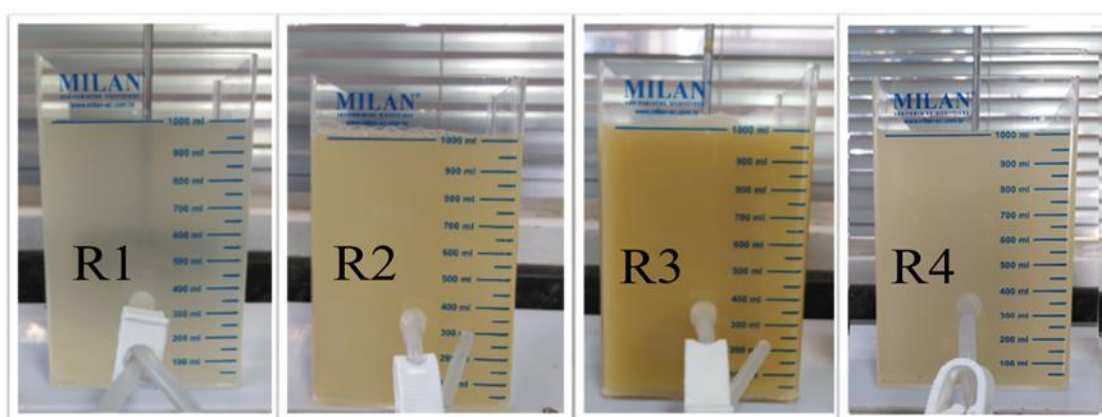


Figure 3: Visual aspect of raw effluent samples from the four different days of collections. (R1 - Dec 12th; R2 - Dec 19th; R3 - Dec 22th and R4 - Dec 29th), used to perform experiments 1 and 2.

Source: The authors, 2021.

The results obtained in the laboratory experiments using chitosan (experiment 1) with different concentrations and different periods of exposure, in samples of raw effluent from biodiesel production, showed a significant variation for the analysed parameters. In general, higher concentrations of chitosan and longer exposure times did not produce better effects, while lower concentrations and treatment time were more effective in improving some parameters. Similar results were observed in the study by Pitakpoolsil and Hunsom [24], in which increasing adsorption time did not represent an expressive increase in removal efficiency, probably due to the saturation of the adsorption capacity of chitosan. On the other hand, in relation to the increase in the chitosan dosage, the study showed a stabilization point of the removal efficiency from a certain dosage, while in the present study lower efficiencies were observed from higher dosages of the adsorbent.

In a study conducted by Ahmad, Sumathi and Hameed [29], it was found that 10 times less chitosan was needed than synthetic coagulants for an efficient removal result of residual oil from palm oil production. Also, in this same study, the authors pointed out that chitosan proved to be better, even at lower concentrations, with only 0.5 g/L chitosan dosage being

required to remove about 70% of the residual oil. The use of chitosan as an adsorbent, after pre-treatment with H_2SO_4 for separation of the oil and aqueous phases, was also applied to the treatment of biodiesel effluent with good results of pollutant removal efficiency [24].

Regarding the different parameters analysed, the colour of the effluent is commonly used in the evaluation of pollutant removal and, in the present study, values presented a lot of variation, with significant effect of the interaction between chitosan concentration and exposure time. The best results for this parameter were obtained with samples identified as C 1.5 (2h), C 5.5 (2h), C 5.5 (1h) and C 3.5 (3h). These samples represented, respectively, approximately 66%, 81%, 91% and 78% of removal efficiency in relation to the raw effluent.

According to Vaz et al. [21], in a study carried out to evaluate the efficiency of different coagulants in the removal of colour and turbidity in electroplating effluent, the use of chitosan showed better efficiency results with longer treatment times and lower doses of chitosan, although these higher doses showed very similar results, which would be more attractive, from the financial point of view. These results are similar to those obtained with the experiment for biodiesel effluent, although the characteristics of these effluents are quite different. Moreover, the use of chitosan for the treatment of electroplating effluent showed better efficiencies in the removal of colour from the effluent with averages of 97.76%, while its application for the treatment of biodiesel effluent in the experiments had as best efficiency 91.91% for the sample C 5,5 (1h).

In the treatment of textile effluent, Freire et al. [18], used chitosan for colour removal, and the results showed the removal of only 46% of this parameter.

In the present study, similar results to those described for the colour parameter were obtained for the turbidity parameter, with significant effect of the interaction between chitosan concentration and exposure time. Thus, the turbidity values fluctuated between 32 and 470, with an average of 210 for the entire experiment. Similarly, to the colour parameter the best turbidity removal efficiencies in relation to the raw effluent were obtained for samples C 1.5 (2h), C 5.5 (2h), C 5.5 (1h) and C 3.5 (3h), with efficiencies of 72%, 84%, 93% and 82%, respectively. Among the treatments with chitosan, some differences were observed for different concentrations, as can be seen in Figure 4, which even shows an increase of the parameter in relation to the values of the raw effluent.

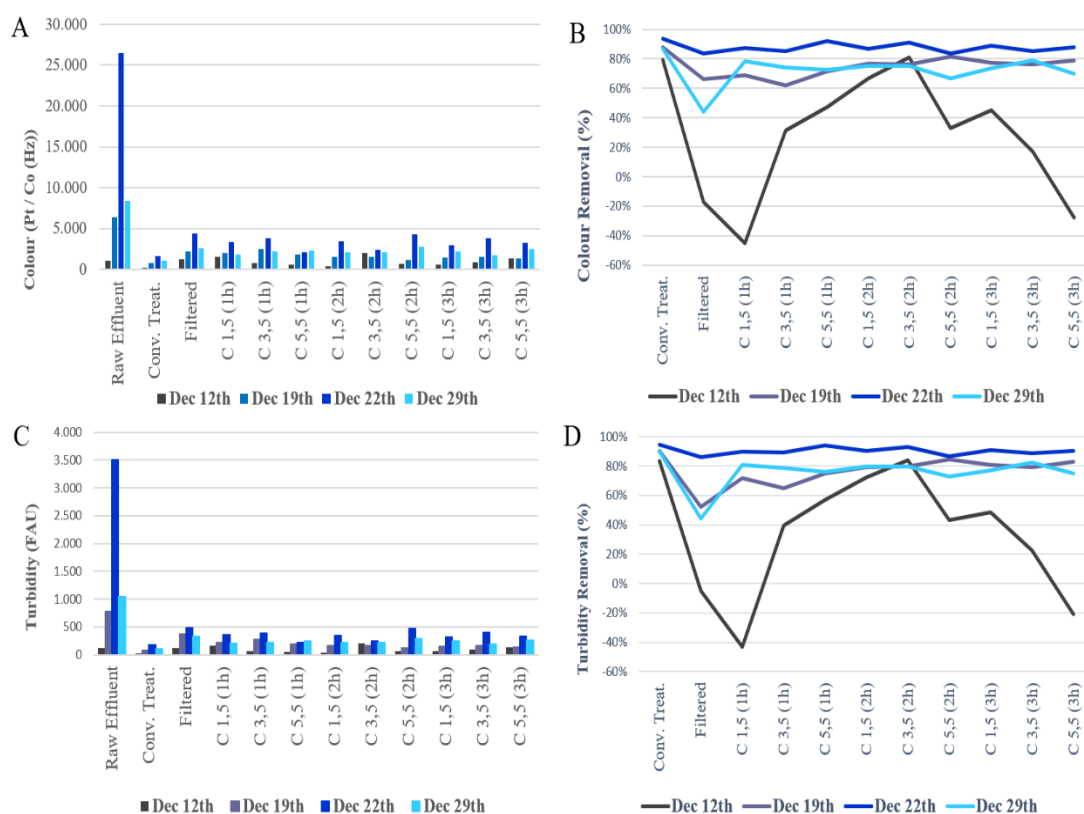


Figure 4: Variation of the parameters Colour (Pt / Co (Hz)) and Turbidity (FAU) (A and C) in relation to the raw effluent after the application of experiments 1 using chitosan with different concentrations $Q(1.5, 3.5 \text{ and } 5.5 \text{ g/L}^{-1})$ by different agitation terms (1h, 2h and 3h) and only filtered effluent (Filtered), in addition to experiment 2 with coagulant and flocculant dosage (conventional treatment) and their removal efficiencies (%) of these parameters (B and D).

Source: The authors, 2021.

In the effluent from biodiesel production, the presence of high turbidity, i.e., a lower removal efficiency of this parameter is possibly related to the presence of esters that form an emulsion difficult to remove [30]. For the evaluation of the use of chitosan as a coagulant in an effluent from a palm oil plant, under the ideal conditions of dosage and reaction time, the removal of turbidity was 97% [29].

The results of the White's tests showed that, for all samples (Table 2), the amount of chitosan that passed through the filters was greater than the amount retained in filters. However, for the colour and turbidity results, larger amounts of chitosan passing through the filter did not represent higher values for these parameters, as is the case for samples W3 and W6. This trend was observed only among samples W7 to W9 (Figure 5).

Table 2: Results of chitosan weight (g) for white (W) tests using chitosan at different concentrations (1.5, 3.5 and 5.5 g/L) and different reaction times (1h, 2h and 3h) in distilled water to evaluate the possibility of chitosan passage through the qualitative filter.

Samples	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8	W9
Chitosan reaction time and dosages	1 hour			2 hours			3 hours		
	1,5 g/L ⁻¹	3,5 g/L ⁻¹	5,5 g/L ⁻¹	1,5 g/L ⁻¹	3,5 g/L ⁻¹	5,5 g/L ⁻¹	1,5 g/L ⁻¹	3,5 g/L ⁻¹	5,5 g/L ⁻¹
Chitosan retained in the filter (g)	0,5638	1,5140	2,5632	0,4725	1,4805	2,5667	0,4926	1,3584	2,4805
Chitosan NOT retained in filter (g)	0,9362	1,9860	2,9368	1,0275	2,0195	2,9333	1,0074	2,1416	3,0195

Source: The authors, 2021.

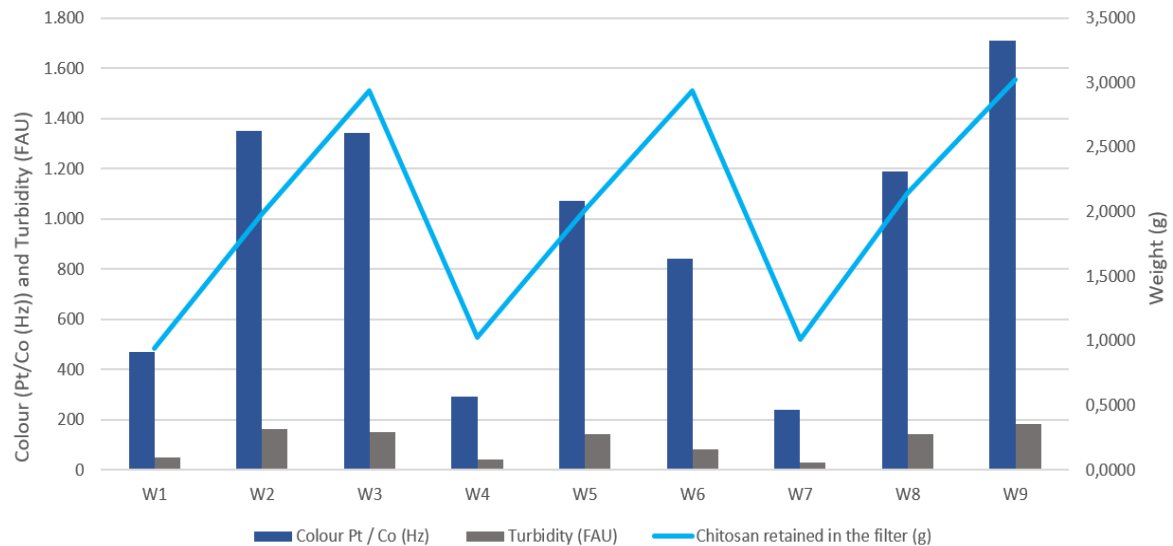


Figure 5: Interference of the amount of chitosan not retained in the filter (g) for the colour (Pt / Co (Hz)) and turbidity (FAU) results of the white test samples (W1-W9).

Source: The authors, 2021.

The results are presented in table 3, which showed that the largest percentage of chitosan granules remained at the bottom of the equipment, i.e., they passed through the last mesh used, 125 mm opening, emphasizing that a large part of the granules were not retained by the qualitative filter, 125 mm mesh, used in the experiments and may have contributed to the results of colour and turbidity.

Table 3: Data regarding the particle size analysis of the chitosan powder with respect to the percentage of mass retained on each sieve.

Sieve opening [mesh]	Sieve opening [mm]	Retained mass [g]	Retained mass [%]
35	425	0,083	0,27
60	250	1,263	4,16
80	180	3,726	12,29
100	150	1,876	6,18
120	125	1,089	3,60
Background		22,295	73,50
TOTAL		30,3323	100

Source: The authors, 2021.

The laboratory experiments using coagulation-flocculation treatment (experiment 2), based on the treatment currently applied on an industrial scale by the company, that is the subject of this study. There are several technologies applied to the treatment of biodiesel production effluent, however, the most commonly used methods, such as the coagulation/flocculation process, in general, present operational difficulties, high costs, and low pollutant removal efficiencies [9].

Samples identified as Conventional Treatment showed the lowest values for the colour parameter with approximately 80%, 88%, 94%, and 87% removal efficiency in relation to the raw effluent among the four distinct samples of raw effluent, respectively. Similarly, the conventional treatment was also more effective in reducing turbidity, with values ranging from 19 to 180 and removal efficiencies of 83%, 90%, 95%, and 89%. Studies by Palomino-Romero [16] highlight high turbidity removal efficiency for coagulation-flocculation processes [16].

According to Gonçalves [14], the most widely used technology for this type of industrial effluent is the coagulation-flocculation process. However, although this type of treatment presents good removal results of some parameters such as colour, turbidity, suspended solids and oils and grease, its efficiency is limited when it comes to the removal of organic load and even toxicity [15].

Different from the parameters colour and turbidity, the results obtained with experiment 2 for the parameter COD were not higher than the best values obtained with the treatments of experiment 1. The removal efficiencies among conventional treatment samples of December 12th, 19th, 22th and 29th were -1.97%, 11.01%, 73.68% and 11.11%, respectively. For the BOD parameter, the removal efficiencies were even lower, with three of the four samples having negative efficiencies.

For the O&G parameter, sample conventional treatment presented the best efficiency between experiments 1 and 2 with approximately 40% removal. The best removal efficiency

for conventional treatment forms the samples of December 19th, 22th and 29th, but markedly lower than the best results obtained for experiment 1 with chitosan.

Other parameters such as BOD, COD and O&G were also evaluated in this study to observe the significant effects of the interaction between chitosan concentration and exposure time for removal of pollutants from the effluent generated by biodiesel production. Figure 6 demonstrates the variations of the removal efficiencies of these parameters that presented different trends of pollutant removal among the four raw effluent samples, with the best results being obtained with sample of raw effluent of c with the highest organic load among all samples. Regarding the BOD parameter, the best results were obtained with the samples of chitosan tests December 12th, 19th, 22th and 29th with chitosan C 1.5 (2h); C 1.5 (1h) and C 3.5 (2h). With emphasis on the samples C 1.5 (1h) and C 1.5 (1h)19 that refer to the same dosage of chitosan and the same reaction time, being 1.5 g/L and 1 hour, respectively, but the sample C 1.5 (1) showed a removal efficiency 65% higher than the sample Conventional treatment of 19th, 22th and 29th. It is noteworthy that for the BOD parameter, the best results were obtained for this experiment with the raw effluent sample of December 22th with higher organic load for degradation, ranging between 42 and 79% and on average 52% of removal efficiency. This is probably due to the fact that higher concentrations of pollutants, especially with larger amounts of oil, as was the case, are more easily adsorbed by chitosan [31].

Although these were the treatments with the highest removal efficiency, in relation to the raw effluent, this efficiency was relatively low. It is also important to highlight that, among the treatments with chitosan, in general, lower concentrations of chitosan, for shorter exposure times, presented the best results. Under the optimum conditions for the use of chitosan applied to biodiesel effluent treatment the removal efficiencies of BOD, COD and O&G were 59.3%, 87.9% and 66.2% respectively, obtained by a single adsorption [24].

Specifically on BOD removal efficiency, the experiments presented different results from those shown in the study of Pitakpoolsil and Hunsom [24], in which the average efficiencies were higher with increasing chitosan dosage. In addition, these efficiencies had the highest percentage around 59% under the best conditions.

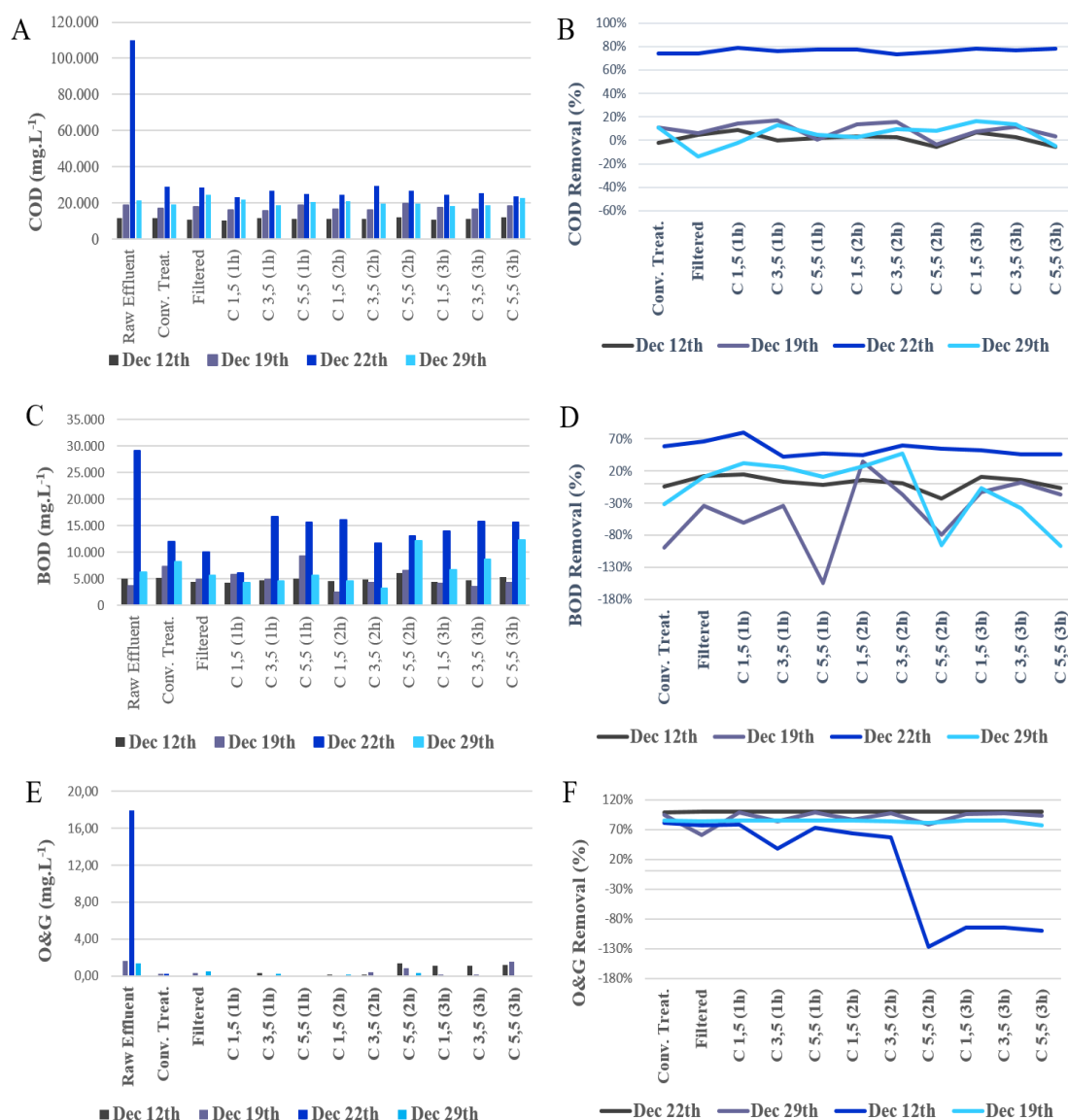


Figure 6: Results obtained for the measurements of COD, BOD and COD (mg.L⁻¹) of the effluent (A, C and E) and their removal efficiencies (%) (B, D and F), in the different treatments of concentration of chitosan (1.5; 3.5 and 5.5 g.L⁻¹) for different exposure periods (1, 2 and 3 hours).

Source: The authors, 2021.

Besides the BOD parameter, the absolute results obtained for the COD parameter were also evaluated, which in general, were quite variable within each treatment and slightly better than the BOD parameter. When the removal efficiency was evaluated, better results were also observed among the treatments with lower chitosan concentrations and shorter reaction times. The best results were obtained for the samples of December 12th, 19th, 22th and 29th with chitosan C 1.5 (1h); C 3.5 (1h), C 1.5 (1h), 1.5 (3h), respectively. The treatments applied to sample of raw effluent of December 22th also presented an average of 76.8% removal and equivalence among all the chitosan dosages and all the reaction times of the experiment.

In a study presented by Myburgh [32], also applying chitosan for biodiesel treatment, with a dosage of 4.5 g/L, the results of COD removal, after three repetitions, were 55%. In the pH 4 range, similar to the experiment performed, the average removal of COD was 40%, and with smaller doses of chitosan, the efficiencies were even lower. However, this treatment was integrated with the acidification and electrochemical oxidation treatments followed by adsorption with chitosan, obtaining an overall efficiency of 94%.

However, in a study using chitosan for the removal of phenol from an effluent coming from an oil refinery, with oily characteristics as well, the removal averages were 60% reached with higher concentrations of the adsorbent and longer reaction times.

The removal of pollutants from the effluent of a vegetable oil plant was evaluated through the use of chitosan as adsorbent, by Devi et. al. [33] and the best removal efficiency results of the COD and turbidity parameters were 74% and 92%, respectively, with optimal conditions estimated at 0.4 g/L of chitosan and 45 minutes of stirring time at 50 rpm, these efficiencies being obtained with chitosan dosages and reaction time much lower than those practiced in the experiments of this study and, although the biodiesel effluent may contain traces of vegetable oil, since this is the main raw material of the production process, the results obtained for the removal of COD and turbidity were very different, with emphasis on COD with best efficiencies between 5 and 10% and, turbidity of 83%.

Unlike the parameter COD, the results obtained for the parameter O&G presented considerable variation among the treatments, when analysed the raw values, and varied little among the treatments, when considered the removal efficiency, considering the high variance within each treatment. In general, lower O&G values were then observed for the treatments with 1.5, 3.5 and 5.5 g/L of chitosan, for 1 hour exposure, and the best results were obtained for samples C 1.5 (1h); C 3.5 (1h), C 1.5 (1h), 1.5 (3h) and C 5.5 (1h) of December 12th, 19th, 22th and 29th, respectively. However, sample C 1.5 (1h) represented an efficiency of only 11.68%, while samples C 3.5 (1h), C 1.5 (h) and C 5.5 (1) showed efficiencies of 99.20, 99.93, and 99.12% efficiencies, respectively.

Overall, comparing the results of the experiments with other studies such as, those presented by Myburgh [32] the average BOD and O&G removal efficiencies of 54% and 55%, respectively, for the use of chitosan in biodiesel effluent.

In another study, conducted by Oliveira et al [34], to evaluate the removal of pollutants from petrochemical industry effluent, testing low cost adsorbents such as chitin, chitosan and coconut shell, the results showed adsorption efficiency, and the best results were obtained with

the use of chitin and chitosan, with removals of 90% for O&G and 74% for the turbidity parameter.

Chitosan was also used for iron (Fe^{2+}) immobilization associated with heterogeneous photophenton treatment in effluent from biodiesel production in a study conducted by [30]. The results of this study showed the chitosan with adequate Fe^{2+} adsorption capacity, contributing to the reduction of the analyzed parameters of colour, turbidity, COD, O&G, by more than 50%.

Comparing the experiments 1 and 2 in relation to the best removal efficiencies of each parameter analysed it was observed that experiment 2 was more effective for the removal of colour and turbidity among all four different samples of raw industrial effluent. And even for these parameters experiment 1 presented its best results when applied higher concentrations of chitosan and longer reaction times.

However, for the parameters COD and BOD, the best results were obtained with experiment 1 and in general when the lowest chitosan concentrations and shortest reaction times were used, with the exception of sample C34.

For the O&G parameter, the best result was obtained for experiment 2 only for sample CT1. The others presented better efficiencies for experiment 1, also with lower chitosan concentrations and shorter reaction times.

Considering the efficiencies obtained with the experiments performed using the natural chitosan powder, the results of colour and turbidity removal were significant, however, they were not superior to those obtained by applying the conventional treatment. However, in relation to the evaluation of the BOD and COD parameters, the treatments with chitosan already presented better removal efficiencies compared to the results of the conventional treatment, however, specifically for the BOD parameter these efficiencies were relatively low when compared to other experiments that also used chitosan as adsorbent.

Structural characteristics of chitosan powder

Besides the variations in the quality of the raw industrial effluent used for the experiment, another important issue, related to the structural characteristic of chitosan, may also have interfered in the results, since several studies have pointed out the best efficiencies in pollutant removal using chemically modified chitosan, i.e., cross-linked or in flakes or spheres, in various types of effluents, including those similar to the biodiesel effluent.

To evaluate the structural shape of the chitosan powder used in experiment 1, a (SEM) was performed that showed the different sizes of the spheres of this adsorbent (Figure 7).

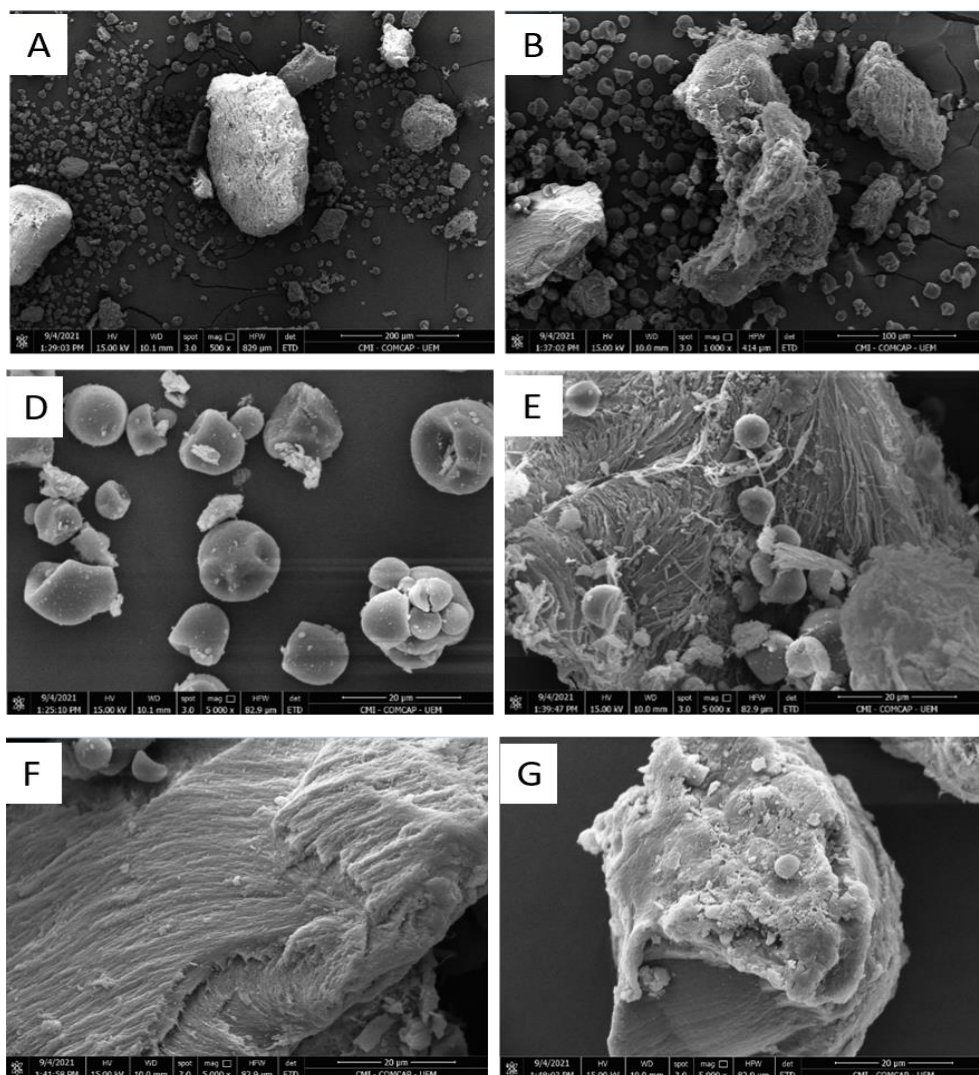


Figure 7: Structural characteristic of the chitosan powder spheres by scanning electron microscopy (SEM) in the views of 200 (A), 100 (B) and 20 μm (D, E, F and G).

Source: The authors, 2021.

A similar study conducted by Farias et al. [35], was performed using natural and cross-linked chitosan spheres for the removal of diesel oil from organic solutions and demonstrated the great feasibility of using this adsorbent. However, the best results were obtained with the tests using the chitosan cross-linked by glutaraldehyde, which enabled an increase in its contact surface area and significantly increased its maximum adsorption capacity. Chitosan microspheres, also cross-linked, in this case with sodium triphosphate (STP), were highly efficient for the treatment of water containing crude oil, with rates above 90% oil residual removal efficiency [17].

In this sense, the results of the experiments performed in this study, may have presented lower efficiencies in the removal of pollutants due to the use of chitosan in its natural and powdered form, since the cross-linking processes mentioned above and, as presented by Gonsalves et al. [36], can improve its biotechnological applications, as well as increase its adsorption efficiency.

According to Crini et al., [37], non-conventional adsorbents, such as chitosan, although representing numerous advantages, are still not significantly marketed for pollutant removal, certainly due to lack of knowledge about the engineering of these materials, indicating the need for new studies with multidisciplinary approaches should be carried out seeking to identify the best applications to various types of effluents, aiming for greater acceptance by industries.

In summary, the results obtained with the experiments show the potential of natural chitosan powder for the treatment of effluents from the production of biodiesel. This is due to its properties of biodegradability, cationic nature, insolubility in water, alkaline solutions and organic solvents, and also high adsorption capacity by presenting several functional groups available, giving this biopolymer high affinity for organic and inorganic pollutants.

For the various concentrations of chitosan and different reaction times applied, the lower concentrations of chitosan for a shorter reaction time appear to have a higher effectiveness in removing pollutants than high concentrations of pollutants in a longer reaction time.

Possibly, these low efficiencies were obtained due to the great variation in the quality of the raw effluent used in the experiments. These variations may have interfered with the results, since even the conventional treatment obtained lower results than those reported by the company in question. Supposedly, changes in the processes that generate the raw effluent may have caused these variations, but were not considered in this study.

Finally, although chitosan powder is the only chitosan with effective availability in the market, further research, with the use of chitosan with modified structural forms to increase its adsorptive properties should be carried out aiming at a greater effectiveness in the treatment of biodiesel production wastewater.

CONCLUSION

The use of chitosan for the treatment of biodiesel effluent showed good results for the removal of parameters, COD, BOD and O&G, with the best results being obtained for the samples tested with lower concentrations of chitosan for shorter reaction times. However, when compared to the use of the coagulation/flocculation process for the treatment of this effluent, the use of chitosan did not show the best efficiencies for removing the colour and turbidity parameters. It is noteworthy that chitosan is used for the treatment of effluent from various industrial processes, but it is generally used in its cross-linked form, which can increase its adsorption capacity. Thus, one of the challenges for using chitosan to treat biodiesel effluent is increasing its adsorptive capacity.

REFERENCES

- [1] de Carvalho, A. P. C., & Ferreira, R. L. A utilização de biocombustível como alternativa sustentável na matriz energética brasileira. *Meio Ambiente e Sustentabilidade*, 5(3) (2014).
- [2] Ministério de Minas e Energia (MME), 2019. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/acoes-e-programas/programas/biodiesel>>. Acesso em 15 de fev. de 2020.
- [3] Cremonez, P. A., Feroldi, M., Nadaleti, W. C., de Rossi, E., Feiden, A., de Camargo, M. P., ... & Klajn, F. F. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, (2015) 415-428.
- [4] Antoniosi, L., & Maintinguer, S. I. Public Policies And Market Dynamics Applied To The Production Of Biodiesel In Brasil: A View Of The Regulatory Framework And Of The Social Fuel Seal. *Revista Brasileira Multidisciplinar (ReBram)*, v. 19, n. 1, (2016) p. 9-27.
- [5] União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene, (UBRABIO), (2016). Combustíveis Sustentáveis de Aviação. Plano de Ação BioBrasil.
- [6] Rocha, G. O. D., Anjos, J. P. D., & Andrade, J. B. D. Energy trends and the water-energy binomium for Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 87, (2015) 569-594.
- [7] BRASIL. Resolução CNPE nº 16 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Publicado no D.O.U. Disponível em < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=369098>>. Acesso em 13 de ago. de 2020
- [8] Cordeiro, R. B., Alexandre, J. I. D. S., Silva, J. P. F., Sales, D. C. S., & Cavalcanti, L. A. P. Purificação e reutilização de águas residuárias da produção de biodiesel por meio da eletrofloculação. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, 2(2), (2015) 51-58.
- [9] Firman, L. R., Ochoa, N. A., Marchese, J., & Pagliero, C. L. Treatment of aqueous effluents from the biodiesel industry using membrane technology. *Matéria (Rio de Janeiro)*, (2018) 23.
- [10] da Silva Brito, G. F., Oliveira, R., Grisolia, C. K., Guirra, L. S., Weber, I. T., & de Almeida, F. V. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 375, (2019) 85-90.
- [11] Pansa-Ngat, P., Jedsukontorn, T., & Hunsom, M. (2017). Simultaneous H₂ production and pollutant removal from biodiesel wastewater by photocatalytic oxidation with different crystal structure TiO₂ photocatalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 386-394.
- [12] Ribeiro, E. A. M., Rodrigues Filho, G., Rozeno, N. S., Nogueira, J. M. B. A., Resende, M. A., Junior, J. T., ... & Amaral, F. A. Polymeric polyelectrolytes obtained from renewable sources for biodiesel wastewater treatment by dual-flocculation. *Express Polymer Letters*, 11(6), (2017) 504.

- [13] Fernandes, C. H., Yamasaki, M. M., Silva, F. L., Vasconcelos, V. M., Rocha, R. S., Lanza, M. R., ... & Terezo, A. J. Tratamento Eletroquímico De Efluente Da Produção De Biodiesel Usando Um Eletrodo Do Tipo Ade: Ti/IrO₂-Nb₂O₅. *Química Nova*, 41, (2018) 17-22.
- [14] Gonçalves, B. R., Borges, W., Machado, A. E., & Trovó, A. G. Biodiesel wastewater treatment by coagulation-flocculation: evaluation and optimization of operational parameters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, (2017) 800-807.
- [15] Veljković, V. B., Stamenković, O. S., & Tasić, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and sustainable energy reviews*, 32, (2014) 40-60.
- [16] Palomino-Romero, J. A., Leite, O. M., Barrios Eguiluz, K. I., Salazar-Banda, G. R., Silva, D. P., & Cavalcanti, E. B. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. *Química Nova*, 35, (2012) 367-378.
- [17] Grem, I. C. D. S., Lima, B. N. B., Carneiro, W. F., Queirós, Y. G. D. C., & Mansur, C. R. E. Chitosan microspheres applied for removal of oil from produced water in the oil industry. *Polímeros*, 23, (2013) 705-711.
- [18] Freire, L. F., Formiga, W. J., Lagden, M. G., de Luna, A. S., Alves, F. D. L., Corrêa, M. D. A., & dos Santos, M. A. Avaliação da Adsorção de Efluente Têxtil por Compósitos de Quitosana. *Revista Processos Químicos*, 12(24), (2018) 9-17.
- [19] Ahmad, A. L., Sumathi, S., & Hameed, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies. *Water research*, 39(12), (2005) 2483-2494.
- [20] Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of hazardous materials*, 187(1-3), (2011) 164-170.
- [21] Vaz, L. G. D. L., Klen, M. R. F., Veit, M. T., Silva, E. A. D., Barbiero, T. A., & Bergamasco, R. (2010). Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. *Eclética Química*, 35, 45-54.
- [22] Janegitz, B. C., Lourenção, B. C., Lupetti, K. O., & Fatibello-Filho, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova*, 30, (2007) 879-884.
- [23] Masoudi, F., Kamranifar, M., & Naghizadeh, A. The efficiency of Chitosan Extracted from Persian Gulf Shrimp Shell in Removal of Penicillin G Antibiotic from Aqueous Environment. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(4), (2020) 235-244.
- [24] Pitakpoolsil, W., & Hunsom, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. *Journal of Environmental Management*, 133, (2014) 284-292.

- [25] R CORE TEAM. (2017). R: A language and environment for statistical computing. R Found. Stat. Comput. Vienna, Austria, 2017.
- [26] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1987). Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores: NBR9898.
- [27] Fosso-Kankeu, E., Mittal, H., Marx, S., & Ray, S. S. Hydrogel-based biofloculants for the removal of organic pollutants from biodiesel wastewater. *Journal of Polymers and the Environment*, 25(3), (2017) 844-853.
- [28] Costa, N. M., Silva, V. M., Damaceno, G., Sousa, R. M., Richter, E. M., Machado, A. E., & Trovo, A. G. Integrating coagulation-flocculation and UV-C or H₂O₂/UV-C as alternatives for pre-or complete treatment of biodiesel effluents. *Journal of environmental management*, 203, (2017) 229-236.
- [29] Ahmad, A. L., Sumathi, S., & Hameed, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies. *Water research*, 39(12), (2005) 2483-2494.
- [30] Stroparo, E. C., Mollinari, K. C., & Souza, K. V. D. Use of chitosan in the remediation of water from purification of biodiesel. *Polímeros*, 28, (2018) 400-405.
- [31] Grem, I. C. D. S., Lima, B. N. B., Carneiro, W. F., Queirós, Y. G. D. C., & Mansur, C. R. E. Chitosan microspheres applied for removal of oil from produced water in the oil industry. *Polímeros*, 23, (2013) 705-711.
- [32] Myburgh, D. P., Aziz, M., Roman, F., Jardim, J., & Chakawa, S. Removal of COD from Industrial Biodiesel Wastewater Using an Integrated Process: Electrochemical-Oxidation with IrO₂-Ta₂O₅/Ti Anodes and Chitosan Powder as an Adsorbent. *Environmental Processes*, 6(4), (2019) 819-840.
- [33] Devi, B. P., Reddy, T. V. K., Lakshmi, K. V., & Prasad, R. B. N. A green recyclable SO₃H-carbon catalyst derived from glycerol for the production of biodiesel from FFA-containing karanja (*Pongamia glabra*) oil in a single step. *Bioresource technology*, 153, (2014) 370-373.
- [34] Oliveira, D. M. D., Ongaratto, D. P., Fontoura, L. A. M., Naciuk, F. F., Santos, V. O. B. D., Kunz, J. D., ... & Samios, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. *Química Nova*, 36, (2013) 734-737.
- [35] Farias, P. V. S., Aragão, D. C., Farias, M. V., Correia, L. M., Carvalho, T. V., Aguiar, J. E., & Vieira, R. S. Natural and cross-linked chitosan spheres as adsorbents for diesel oil removal. *Adsorption Science & Technology*, 33(9), (2015) 783-792.
- [36] Gonsalves, A. D. A., Araújo, C. R. M., Soares, N. A., Goulart, M. O. F., & Abreu, F. C. D. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*, 34(7), (2011) 1215-1223.
- [37] Crini, G., & Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), (2019) 145-155.

Supplemental file: Results of the analysis of the parameters color, turbidity, BOD, D&O and O&G to compare the variations obtained with experiments 1 (chitosan) and experiment 2 (conventional treatment).

Parameters	Conv. treatment	Chitosan treatment									
December 12th	Conv. treatment	Filtered	C 1.5(1h)	C 3.5(1h)	C 5.5(1h)	C 1.5(2h)	C 3.5(2h)	C 5.5(2h)	C 1.5(3h)	C 3.5(3h)	C 5.5(3h)
Color (Pt / Co (Hz))	220	1.256	1.558	736	566	358	2.000	718	586	890	1.370
Turbidity (FAU)	19	122	166	70	50	32	205	66	60	90	140
BOD (mg.L ⁻¹)	5188	4.368	4.267	4.787	5.059	4.657	4.940	6.135	4.434	4.681	5.291
COD (mg.L ⁻¹)	11625	10.850	10.425	11.450	11.200	11.025	11.125	12.025	10.600	11.100	12.050
O&G (mg.L ⁻¹)	0,0332	0,0552	0,0484	0,3040	0,0788	0,1436	0,1844	1,3624	1,1512	1,1516	1,1872
December 19th	Conv. treatment	Filtered	C 1.5(1h)	C 3.5(1h)	C 5.5(1h)	C 1.5(2h)	C 3.5(2h)	C 5.5(2h)	C 1.5(3h)	C 3.5(3h)	C 5.5(3h)
Color (Pt / Co (Hz))	790	2.176	2.000	2.460	1.820	1.500	1.520	1.192	1.476	1.536	1.364
Turbidity (FAU)	74	372	220	275	195	164	156	120	148	160	132
BOD (mg.L ⁻¹)	7308	4.901	5.862	4.908	9.317	2.393	4.255	6.572	4.154	3.588	4.294
COD (mg.L ⁻¹)	16775	17.650	16.200	15.625	18.700	16.300	15.875	19.550	17.400	16.700	18.250
O&G (mg.L ⁻¹)	0,2308	0,3452	0,0564	0,0128	0,0212	0,0488	0,3928	0,8924	0,1572	0,1712	1,5236
December 22th	Conv. treatment	Filtered	C 1.5(1h)	C 3.5(1h)	C 5.5(1h)	C 1.5(2h)	C 3.5(2h)	C 5.5(2h)	C 1.5(3h)	C 3.5(3h)	C 5.5(3h)
Color (Pt / Co (Hz))	1636	4.380	3.380	3.865	2.140	3.420	2.400	4.325	2.965	3.860	3.255
Turbidity (FAU)	180	485	355	380	215	345	245	470	310	395	330
BOD (mg.L ⁻¹)	11974	10.100	6.066	16.719	15.570	16.136	11.756	13.132	14.048	15.814	15.699
COD (mg.L ⁻¹)	29000	28.400	23.150	26.600	25.150	24.700	29.350	26.850	24.450	25.400	23.750
O&G (mg.L ⁻¹)	0,2632	0,0312	0,0128	0,0432	0,0320	0,0648	0,0296	0,0400	0,0492	0,0284	0,0212
December 29th	Conv. treatment	Filtered	C 1.5(1h)	C 3.5(1h)	C 5.5(1h)	C 1.5(2h)	C 3.5(2h)	C 5.5(2h)	C 1.5(3h)	C 3.5(3h)	C 5.5(3h)
Color (Pt / Co (Hz))	1104	1.815	1.815	2.165	2.305	2.080	2.080	2.795	2.220	1.775	2.530
Turbidity (FAU)	108	200	200	225	250	215	215	285	240	185	260
BOD (mg.L ⁻¹)	8233	5.597	4.258	4.625	5.600	4.582	3.289	12.204	6.682	8.613	12.331
COD (mg.L ⁻¹)	19200	24.550	22.050	18.850	20.600	21.000	19.550	19.800	18.100	18.600	22.650
O&G (mg.L ⁻¹)	0,0772	0,5284	0,0256	0,2292	0,0120	0,1928	0,0392	0,2908	0,0524	0,0340	0,0876

Source: The authors, 2021.

6. NORMAS DO ARTIGO

**DESALINATION AND WATER TREATMENT
SCIENCE AND ENGINEERING**
ISSN Print 1944-3994, ISSN Online 1944-3986
Hybrid Open Access Journal

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

Please submit papers electronically to <https://mc.manuscriptcentral.com/tdwt>

Presentation: Number pages consecutively. The full title should be followed by the full name of all authors, the names and addresses of their institutions, telephones, and email addresses.

Abstract and keywords: Include an abstract of about 200 words and list of keywords.

Figures: Either incorporate the figures into the text or indicate their place in the text. Figures should be clear and the lettering legible and proportional to the size of the figure so that reduction is possible if necessary. Figures will appear in color online and in the final PDF. Please submit all figures in high resolution and without frames around them. Figures, photos, illustrations, schemes and graphs should be referred to in the text as figures and numbered consecutively throughout the paper by Arabic numerals.

References: References must be identified by Arabic numerals (e.g. 1, 2 etc.), numbered consecutively in the order in which they are first mentioned in the text (between square brackets) and listed at the end of paper.

For example:
Articles in journals: S.W. Lee, S. Sarp, D.J. Jeon and J.H. Kim, Smart water grid: the future water management platform, Desal. Water Treat., 55 (2015) 339–346.

Chapters in books: M. Mickley, In: M. Wilf, Guidebook to Membrane Desalination Technology, Balaban Desalination Publications, L'Aquila 2007, pp. 375–389.

Books: H. Strathmann, Ion-exchange Membrane Processes: Their Principle and Practical Applications, Balaban Desalination Publications, Rome, 2016.

Tables: Cite tables in numerical order in the text using Arabic numbers. The table headings should be as follows: Table 1, 2, 3. Each table should have a descriptive title.

List of symbols: A list of symbols is required if equations are used.

English: Please ensure that your paper is well presented in logic and good English.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo avaliou o uso da quitosana em pó como alternativa mais eficiente aos tratamentos convencionais de efluente da produção de biodiesel e, nossos resultados corroboram o potencial desse biopolímero no tratamento de efluente dessa atividade. Ressalta-se, no entanto, que a eficácia do tratamento com quitosana em pó ficou abaixo das expectativas iniciais, considerando sua eficiência para alguns parâmetros avaliados, e para alguns deles, eficiência similar àquela obtida com o tratamento convencional.

Esse resultado pode estar relacionado à forma estrutural utilizada, sendo esta uma das principais adversidades observadas ao longo do período da pesquisa, ou seja, a dificuldade em encontrar a quitosana em formulações, que não a em pó. Acredita-se que exista uma lacuna do conhecimento em relação à engenharia desses materiais e novas pesquisas podem ser executadas buscando melhorar a eficiência das propriedades adsorventes da quitosana, com o emprego de técnicas que favoreçam sua produção e uso em escala industrial. Atualmente os maiores usos desse biopolímero são para fins nobres como medicinais e alimentares.

Assim, sugere-se que pesquisas futuras sobre o uso da quitosana no tratamento de efluentes industriais de biodiesel avaliem, dentre outros aspectos, a melhor formulação estrutural para incrementar a eficiência do tratamento.

Além disso, recomenda-se a realização de ensaios de toxicidade do efluente após o tratamento com quitosana para avaliar os efeitos combinados de diferentes constituintes das amostras, visto que as análises químicas realizadas nesse estudo avaliam constituintes isolados presente nas amostras analisadas.