



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Projeto de um sistema de tratamento e valorização dos efluentes líquidos da Bioportdiesel

Carolina Soares Lucas

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE – RAMO DE PROJETO

Presidente do Júri: António Manuel Antunes Fiúza
(Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador académico: Manuel Fernando Ribeiro Pereira
(Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador na empresa: Mário Jorge Caldas Coelho
(Engenheiro Diretor Fabril da empresa Bioportdiesel S.A.)

Porto, julho de 2012

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2011/2012

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 PORTO
Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2011/2012 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012*.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Resumo

A Bioportdiesel é uma empresa produtora de biodiesel que se depara com o problema de gestão dos efluentes gerados ao longo do processo produtivo. Este trabalho teve como objetivo o projeto de um sistema de tratamento e valorização desses efluentes.

De modo a alcançar o objetivo pretendido, foram estudados o processo produtivo e as instalações da empresa para possibilitar a identificação dos vários pontos de geração de efluentes. Uma vez identificados esses pontos, foram caracterizados todos os efluentes gerados, procedendo-se à avaliação de possibilidades de tratamento ou valorização e posterior definição de opções de gestão dos mesmos.

Determinou-se que os efluentes gerados na Bioportdiesel têm duas origens distintas, sendo parte deles originados por escorrências de águas pluviais em zonas exteriores e outra parte por operações de limpeza. O estudo realizado permitiu concluir que os efluentes originados pela pluviosidade têm características que possibilitam o seu envio para uma ETAR existente na empresa, conferindo ao efluente de saída as características que permitem o seu rececionamento numa ETAR existente no parque industrial onde a empresa se insere. O mesmo não se verificou para os efluentes gerados em operações de limpeza, tendo sido investigadas formas de gestão alternativas. Verificou-se que, tratando o efluente global das operações de limpeza por acidificação com ácido fosfórico até pH 2,5 seguido de decantação, a fase aquosa separada poderá seguir o mesmo destino que os efluentes das águas pluviais. Foi também possível concluir que a fase aquosa separada após o referido tratamento ou apenas após decantação poderá ser valorizada através da sua adição à glicerina que é produzida como subproduto na empresa. No que diz respeito à fase rica em gorduras, verificou-se que esta é constituída sobretudo por biodiesel e, no caso de ser realizado o tratamento de acidificação e decantação, poderá também ser valorizada através do seu reprocessamento.

Foram definidas e avaliadas economicamente quatro opções de gestão dos efluentes. A opção que se mostrou mais vantajosa consiste no envio dos efluentes resultantes da pluviosidade para a ETAR da empresa e na valorização das duas fases constituintes do efluente global das operações de limpeza, resultando numa receita mensal de 8746 € comparativamente a uma situação atual que acarreta um custo mensal de 2144 €.

Abstract

Bioportdiesel is a biodiesel producer that has to deal with the problem of managing the wastewater generated during the productive process. The aim of this work was to design a system to treat and valorize that wastewater.

To achieve the intended objective, the productive process and the company facilities were studied, in order to identify the several wastewater generation points. Once those points were identified, all the different effluents generated were characterized, treatment and valorization possibilities were evaluated and management options were defined.

It was determined that the Bioportdiesel wastewater streams have two different origins, part of them originated by stormwater on exposed areas and other part by cleaning operations. The study allowed concluding that the effluents originated by stormwater have the characteristics that make it possible to send them to a wastewater treatment facility existing in the company. This facility is able to treat the effluents to meet the characteristics that make it possible to send them to another wastewater treatment facility existing in the industrial park where the company operates. Regarding the effluents generated by cleaning operations, alternative managing possibilities had to be investigated because their analysis have not returned the same conclusions. It was found that treating the global wastewater of cleaning operations by acidification with phosphoric acid until pH 2,5 and sedimentation, the effluent aqueous phase can have the same destination as the effluents generated by stormwater. It was also concluded that the aqueous phase separated after the referred treatment or after only sedimentation can be valorized by adding it to the glycerin produced as a by-product in the company. Regarding to the oil rich phase, it was found that this phase is mainly biodiesel, which can be valorized by reprocessing it, if the acidification and sedimentation treatment was previously carried out.

Four wastewater managing options were defined and economically evaluated. The option found to be the most advantageous consists on sending the storm wastewater streams to the wastewater treatment facility and valorize the two phases of the cleaning operations global wastewater. The implementation of this option reflects on a monthly profit of 8746 €, comparing to a current situation that costs 2144 €.

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio fundamental prestado por algumas pessoas às quais não posso deixar de agradecer.

Ao Professor Fernando Pereira, meu orientador, por toda a ajuda e orientação que me concedeu, colocando-me tantas vezes no caminho certo. Por todo tempo que a mim dedicou, por toda a sabedoria que partilhou comigo. Pela enorme disponibilidade, dedicação, simpatia e compreensão, agradeço muito.

Ao Engenheiro Mário Coelho, meu orientador por parte da Bioportdiesel, pela enorme simpatia, por se ter disponibilizado para ser meu orientador e por toda a informação que me forneceu.

À Doutora Susana Silva, da Bioportdiesel, pelo apoio essencial que me prestou durante a realização deste trabalho. Por todos os conselhos e sugestões tão importantes, por me ter acompanhado sempre, por todas as horas do seu trabalho que me disponibilizou. Pela imensa dedicação e empenho em tornar este trabalho possível.

À Engenheira Liliana Pereira, do Laboratório de Engenharia do Ambiente da FEUP, pela grande ajuda na realização da componente laboratorial, por toda a orientação que me deu e por todo o tempo disponibilizado. Foi sem dúvida um apoio imprescindível.

Ao Pedro, Daniel e Fernando, da Bioportdiesel, por todas as amostras que me ajudaram a recolher, sem as quais não poderia ter realizado este trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que fosse possível.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributo do Trabalho	1
1.3	Estrutura e Organização da Dissertação	2
2	Enquadramento.....	3
2.1	O Biodiesel	5
2.2	Origem e Gestão dos Efluentes da Produção de Biodiesel.....	11
3	A Bioportdiesel	17
3.1	Descrição Geral	17
3.2	Descrição das Instalações	18
3.3	Processo Produtivo	20
3.4	Produção e Gestão de Efluentes.....	26
3.4.1	ETAR.....	27
4	Desenvolvimento do Projeto.....	33
4.1	Identificação dos Pontos de Geração de Efluentes	33
4.1.1	Unidade de Produção	33
4.1.2	Zona exterior	35
4.2	Caracterização dos efluentes.....	37
4.2.1	Efluente da Unidade de Produção.....	39
4.2.2	Efluente do Sistema de Condensação de Metanol	40
4.2.3	Efluente da Zona de Armazenamento de Óleos e Glicerina	42
4.2.4	Efluente da Zona de Armazenamento de Biodiesel	43
4.2.5	Efluente das Zonas de Receção/Expedição e da Báscula	44

4.2.6	Efluente da Unidade das Glicerinas.....	46
4.3	Identificação e avaliação de opções de gestão dos efluentes.....	47
4.3.1	Efluentes originados pela pluviosidade.....	47
4.3.2	Efluentes originados por operações de limpeza	48
4.3.3	Definição das opções de gestão	61
4.3.4	Avaliação económica	68
4.3.5	Definição do plano de gestão	69
5	Conclusões.....	71
6	Referências Bibliográficas.....	75
7	Anexos	81
7.1	Anexo A	81
7.2	Anexo B	95
7.3	Anexo C	99
7.4	Anexo D	109
7.5	Anexo E	110
7.6	Anexo F	114
7.7	Anexo G.....	117

Índice de figuras

Figura 1. Reação de transesterificação.....	6
Figura 2. Reação de saponificação.	7
Figura 3. Reação de formação de FFA pela hidrólise dos triglicerídeos.....	8
Figura 4. Esquema representativo do processo de produção de biodiesel.	11
Figura 5. Esquema representativo das zonas exteriores da Bioportdiesel.	19
Figura 6. Esquema representativo do processo produtivo utilizado na Bioportdiesel..	20
Figura 7. Depósitos D05, D04 e D03.....	21
Figura 8. Depósito D06.	22
Figura 9. Depósitos D06 e D08 (esquerda) e depósitos D07 e D09 (direita).....	22
Figura 10. Reator.	22
Figura 11. TK28, TK27, TK26 e TK25.	23
Figura 12. Tanques R.	23
Figura 13. Depósito D10.	23
Figura 14. Flash Evaporator System.	24
Figura 15. Barrilete.	24
Figura 16. Depósito D15.	25
Figura 17. Colunas de resinas.	25
Figura 18. Tanque TK31, TK32 e TK33.	26
Figura 19. Depósitos D01 e D02.	26
Figura 20. ETAR da Bioportdiesel.	27
Figura 21. Esquema do decantador primário da ETAR da Bioportdiesel.	28
Figura 22. Esquema representativo do separador de hidrocarbonetos da ETAR da Bioportdiesel.....	29
Figura 23. Caleira da unidade de produção.....	34
Figura 24. Depósitos de armazenamento dos efluentes.....	34
Figura 25. Caleira da bacia de retenção da zona de armazenamento de biodiesel.....	35
Figura 26. Caleira da bacia de retenção da zona de armazenamento de óleos e glicerina.	35
Figura 27. Tanque de homogeneização das escorrências da zona de expedição e da báscula.....	36

Figura 28. Efluente na unidade das glicerinas.....	36
Figura 29. Amostra do efluente da unidade de produção.	39
Figura 30. Amostra do efluente do sistema de condensação de metanol.....	41
Figura 31. Amostra do efluente da zona de armazenamento de óleos e glicerina.	42
Figura 32. Amostra do efluente da zona de armazenamento de biodiesel.	44
Figura 33. Amostra do efluente das zonas de receção/expedição e da báscula.	45
Figura 34. Amostra do efluente da unidade das glicerinas.	46
Figura 35. Amostra não acidificada (à esquerda) e amostras acidificadas com ácido fosfórico, sulfúrico e clorídrico (respetivamente) após decantação.....	49
Figura 36. Variação da percentagem de remoção de CQO em função do pH final.	52
Figura 37. Variação da percentagem de remoção de Óleos e Gorduras em função do pH final.	52
Figura 38. Espectros de absorção da fase rica em gorduras acidificada e não acidificada	54
Figura 39. Espectros de absorção da fase rica em gorduras acidificada e não acidificada e de biodiesel.....	55
Figura 40. Esquema representativo da unidade de separação do efluente global gerado por operações de limpeza e acidificação do biodiesel a ser reprocessado.	63
Figura 41. Esquema representativo da unidade de acidificação e separação do efluente global gerado por operações de limpeza.	66
Figura 42. Curva de calibração para determinação do Fósforo Total.	88
Figura 43. Garrafas para determinação da CBO5.....	100
Figura 44. Medidor de oxigénio dissolvido pelo método de Winkler.	100
Figura 45. Amostras para determinação da CQO no digestor.	102
Figura 46. Amostras para determinação da CQO nos tubos digestores após digestão.	102
Figura 47. Amostras para determinação da CQO antes da titulação.....	103
Figura 48. Amostras para determinação da CQO após titulação.....	103
Figura 49. Amostras para determinação do Fósforo Total na placa de aquecimento.	104
Figura 50. Amostras para determinação do Fósforo Total após formação de cor.	104
Figura 51. Filtro utilizado na determinação dos Óleos e Gorduras preparado para a filtração de uma amostra.	106

Figura 52. Extrator Soxhlet.	106
Figura 53. Rotoevaporador.....	106
Figura 54. Óleos e Gorduras extraídos de uma amostra.....	106
Figura 55. Sistema de filtração utilizado na determinação de SST.	108
Figura 56. Filtros utilizados na determinação dos SST após filtração das amostras e secagem.....	108

Índice de tabelas

Tabela 1. Caracterização média do efluente gerado na produção de biodiesel.....	12
Tabela 2. Especificações técnicas do decantador primário da ETAR da Biopordiesel. ...	29
Tabela 3. Especificações técnicas do separador de hidrocarbonetos da ETAR da Biopordiesel.....	31
Tabela 4. Métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros de caracterização dos efluentes.....	38
Tabela 5. Caracterização do efluente da unidade de produção.	39
Tabela 6. Caracterização do efluente da condensação de metanol.	41
Tabela 7. Caracterização do efluente da zona de armazenamento de óleos e glicerina.	42
Tabela 8. Caracterização do efluente da zona de armazenamento de biodiesel.	43
Tabela 9. Caracterização do efluente das zonas de recepção/expedição e da báscula...	45
Tabela 10. Caracterização do efluente da unidade das glicerinas.	46
Tabela 11. Especificações de entrada do efluente na ETAR do parque industrial.....	48
Tabela 12. Resultados do ensaio de acidificação com ácido fosfórico, sulfúrico e clorídrico.....	50
Tabela 13. Resultados do ensaio de acidificação com ácido fosfórico a diferentes valores de pH final.	51
Tabela 14. Teores de água e de sabão do biodiesel recuperado da mistura dos efluentes da unidade de produção e da unidade das glicerinas.....	56
Tabela 15. Composição típica da glicerina produzida e composição teórica após adição da fase aquosa do efluente acidificado e decantado.....	59
Tabela 16. Caracterização teórica da glicerina após adição da fase aquosa do efluente decantado.....	60
Tabela 17. Características dimensionais da unidade projetada para tratamento dos efluentes gerados por operações de limpeza.	65
Tabela 18. Valores unitários utilizados no cálculo dos orçamentos das opções de gestão definidas.	68
Tabela 19. Saldo mensal da situação atual e das opções de gestão definidas.	69
Tabela 20. Dados da curva de calibração utilizada na determinação do Fósforo Total.	88

Tabela 21. Quantidade de amostra a utilizar na determinação do teor de sabão em função do tipo de amostra.	94
Tabela 22. Registo dos volumes de água utilizados nas operações de limpeza.	95
Tabela 23. Quantidade de efluente enviada para tratamento externo.....	98
Tabela 24. Valores de precipitação utilizados na determinação dos caudais dos efluentes gerados pela pluviosidade.....	99
Tabela 25. Áreas das zonas expostas à pluviosidade.	99
Tabela 26. Concentrações de oxigénio dissolvido registadas no ensaio para determinação da CBO ₅ do efluente da unidade de produção.	101
Tabela 27. Volumes de solução titulante registados no ensaio para determinação da CQO do efluente da unidade de produção.....	103
Tabela 28. Absorvâncias registadas no ensaio para determinação do Fósforo Total do efluente da unidade de produção.	105
Tabela 29. Valores registados no ensaio para determinação dos Óleos e Gorduras do efluente da unidade de produção.	107
Tabela 30. Massas e volumes registados no ensaio para determinação dos SST do efluente da unidade de produção.	108

Notação e Glossário

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigênio a cinco dias

COT – Carbono Orgânico Total

CQO – Carência Química de Oxigênio

DAF – Flutuação por Ar Dissolvido (*Dissolved Air Flotation*)

ENE 2020 – Estratégia Nacional para a Energia 2020

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

FFA's - Ácidos Gordos Livres (*Free Fatty Acids*)

FTIR – Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectrometry*)

MFC's – Células de Combustível Microbianas (*Microbial Fuel Cells*)

SST – Sólidos Suspensos Totais

MONG – Matéria Orgânica Não Glicerina

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PPR – Polipropileno Reticulado

PVC – Policloreto de Vinilo

VLE – Valor Limite de Emissão

1 Introdução

1.1 Apresentação do Projeto

A Bioportdiesel, empresa produtora de biodiesel, gera efluentes ao longo do seu processo produtivo. Esses efluentes são entregues a uma entidade externa que se encarrega de realizar o seu tratamento, processo este que acarreta inconvenientes, nomeadamente ao nível dos custos associados. O trabalho realizado focou-se na definição e projeto de um sistema de tratamento e valorização dos efluentes líquidos da Bioportdiesel, tendo como objetivo fundamental melhorar a forma de gestão desses efluentes.

Com o intuito de promover a melhoria pretendida, foram definidos vários objetivos para o desenvolvimento deste trabalho. Como objetivo inicial definiu-se a caracterização dos efluentes líquidos gerados na empresa, seguindo-se de uma avaliação de possibilidades de valorização de alguns constituintes dos efluentes, do desenvolvimento de esquemas que permitam a separação e valorização desses constituintes e, por fim, do desenvolvimento de um sistema de tratamento de todos os constituintes não valorizáveis.

1.2 Contributo do Trabalho

O trabalho realizado permitiu definir alternativas de gestão dos efluentes, tornando assim possível evitar a necessidade de recorrer a uma entidade externa para realizar o seu tratamento e eliminando os inconvenientes económicos associados a essa necessidade. Para além disso, as alternativas de gestão estudadas e definidas englobam possibilidades de valorização de alguns dos constituintes dos efluentes. O facto de terem sido estabelecidas formas de valorização dos efluentes traz muitas vantagens tanto a nível ambiental como económico, uma vez que a valorização irá aproximar o processo de um ciclo fechado e transformar um encargo económico num produto com valor.

1.3 Estrutura e Organização da Dissertação

O segundo capítulo do presente texto dedica-se a enquadrar o tema abordado, fazendo uma revisão bibliográfica que permitirá a compreensão do trabalho realizado. Este capítulo inicia-se pela fundamentação da necessidade de utilização de biodiesel, seguindo-se de uma definição deste biocombustível e descrição da sua forma de produção. De seguida, é apresentada uma revisão bibliográfica acerca da origem e das formas de gestão dos efluentes gerados na indústria de biodiesel, sendo descritas as formas de tratamento e valorização investigadas e geralmente aplicadas na gestão destes efluentes.

No capítulo 3 é apresentada a Bioportdiesel, sendo feita uma descrição da empresa, dos seus objetivos, das suas instalações e do processo produtivo que realiza. Por fim é identificada a origem geral dos efluentes produzidos na Bioportdiesel e é feita uma explicação da forma de gestão atual desses efluentes e das estruturas disponíveis para realizar essa gestão.

O capítulo 4 consiste na apresentação do trabalho realizado, sendo descrito todo o seu desenvolvimento, desde a identificação dos pontos de geração de efluentes até à definição e avaliação económica de opções de gestão. Neste capítulo é feita a caracterização dos efluentes e a identificação e avaliação da viabilidade dos processos inerentes às opções de gestão posteriormente definidas.

Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho realizado, sendo identificadas as suas limitações e apresentadas recomendações para trabalhos futuros.

2 Enquadramento

As necessidades energéticas mundiais têm vindo a aumentar ao longo do tempo com o progressivo desenvolvimento da humanidade e da sua atividade, sendo de prever que essa tendência se mantenha. A problemática do crescente consumo energético mundial está intimamente ligada ao conceito de desenvolvimento sustentável, uma vez que se reflete negativamente ao nível dos três pilares da sustentabilidade, ou seja, ao nível ambiental, social e económico [1].

Atualmente, a situação energética mundial é fortemente dependente de combustíveis fósseis. A crescente utilização de combustíveis fósseis, associada ao aumento das necessidades energéticas mundiais, tem-se tornado uma problemática de grande importância devido à progressiva diminuição das reservas naturais destes combustíveis. Adicionalmente, a utilização de combustíveis fósseis acarreta graves problemas ambientais, associados a emissões atmosféricas causadoras do aquecimento global [1,2].

Deste modo, a utilização de fontes de energia alternativas é uma das grandes prioridades atuais, existindo uma crescente urgência na busca por novas fontes de energia renováveis e sustentáveis, que possam garantir uma quantidade suficiente de energia, de uma forma segura, eficiente e confiável. Várias fontes de energia renováveis foram já identificadas e contribuem atualmente para a produção mundial de energia, nomeadamente energia solar, hídrica, geotérmica e eólica. Para além das energias renováveis, os biocombustíveis têm também sido alvo de investigação e desenvolvimento. Os biocombustíveis são definidos como sendo os combustíveis líquidos, sólidos ou gasosos, derivados de material biológico, de organismos vivos ou dos seus processos metabólicos[3]. Estes combustíveis podem ter várias aplicações, nomeadamente para produção de energia, para aquecimento e para o setor dos transportes. Os problemas ambientais anteriormente referidos associados à preocupação sobre o aumento dos preços dos combustíveis fósseis para o setor dos transportes têm vindo a tornar os biocombustíveis uma alternativa encarada como um elemento chave por muitos países na definição da sua estratégia nacional de energia. No entanto, apesar de os biocombustíveis estarem a ser vistos como uma alternativa

possível aos combustíveis fósseis, a maior parte dos biocombustíveis disponíveis para motores tem custos de produção mais elevados que os combustíveis fósseis. Deste modo, a viabilização da utilização de biocombustíveis como substitutos dos combustíveis fósseis implica ainda um grande desenvolvimento e investigação a nível tecnológico [1,4,5,3].

Com o objetivo da diversificação das fontes energéticas e da diminuição dos problemas associados à utilização de combustíveis fósseis, foi estabelecida a nível Europeu a Diretiva nº 29/2008/CE relativa à promoção da utilização de energias renováveis. Esta Diretiva define o valor de 10% como meta de incorporação de energias renováveis no consumo final de energia do setor dos transportes até ao ano de 2020. Como foi referido anteriormente, os biocombustíveis têm vindo a desempenhar um papel de grande importância na definição da estratégia nacional de muitos países. No que diz respeito a Portugal, foi definida a Estratégia Nacional para a Energia 2020 (ENE 2020) que defende que os biocombustíveis são um contributo para que Portugal cumpra as suas metas de energias renováveis no consumo final do setor dos transportes. Nesse sentido, o Decreto-Lei nº 117/2010 define os critérios de qualificação dos biocombustíveis como sustentáveis e cria um mecanismo de auxílio à sua incorporação no conjunto de combustíveis consumidos no setor dos transportes, definindo os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos de 2011 a 2020. Este Decreto-Lei define como limites de incorporação obrigatória valores crescentes entre 5% e 10% desde o ano de 2011 até 2020 [6,7].

Podem ser referidos vários biocombustíveis, como por exemplo biodiesel, biogás e hidrogénio, que são produzidos através de muitos processos distintos. De entre o grupo de biocombustíveis, o biodiesel é um dos mais promissores para o setor dos transportes. Ao longo dos últimos anos a indústria do biodiesel tem vindo a crescer rapidamente a nível mundial, sendo a União Europeia a região responsável pela maior parte dessa produção. No ano de 2008 foi registada uma capacidade anual mundial de produção de 32,6 milhões de toneladas de biodiesel. A nível europeu, a capacidade de produção anual para o ano de 2008 correspondeu a valores que rondam os 11 milhões de toneladas. Nos anos seguintes manteve-se a mesma tendência de crescimento, tendo-se verificado um aumento da produção mundial de biodiesel de cerca de 12%

entre os anos de 2009 e 2010. Em 2010 a produção na União Europeia foi de cerca de 53% do total mundial, sendo a Alemanha e o Brasil os maiores produtores [4,3,8,9].

2.1 O Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, que pode ser utilizado como alternativa ao diesel tradicional, ou seja, o gasóleo de origem petrolífera. Para além da vantagem associada ao facto de não utilizar como matéria-prima o petróleo, um recurso natural não renovável cujas reservas estão em progressiva escassez, o biodiesel tem ainda outras vantagens associadas: é biodegradável, não tóxico, a sua combustão origina emissões poluentes muito menores, pode ser produzido através de óleos e gorduras usados permitindo a sua reciclagem, pode ser utilizado em qualquer motor originalmente projetado para operar com o diesel tradicional sem que seja necessária nenhuma modificação e possui melhores características no que diz respeito à lubrificação, aumentando a durabilidade dos motores [1,4,10,11,12].

Relativamente à forma de produção, o biodiesel pode ser produzido através de vários processos distintos, sendo a transesterificação o mais utilizado. A transesterificação é uma reação química entre um éster e um álcool, dando origem a um novo éster e um novo álcool. Os óleos vegetais e as gorduras animais utilizadas como matéria-prima são constituídos por triglicerídeos, que são ésteres de ácidos gordos. Sob a ação de um catalisador, estes ésteres podem reagir com um álcool, tipicamente metanol ou etanol, dando origem a ésteres metílicos ou etílicos, respetivamente, e a glicerol. Os ésteres formados são o biodiesel. A Figura 1 descreve a reação de transesterificação, sendo que R_1 , R_2 e R_3 representam longas cadeias de hidrocarbonetos, por vezes chamadas de cadeias de ácidos gordos[1,10,13].

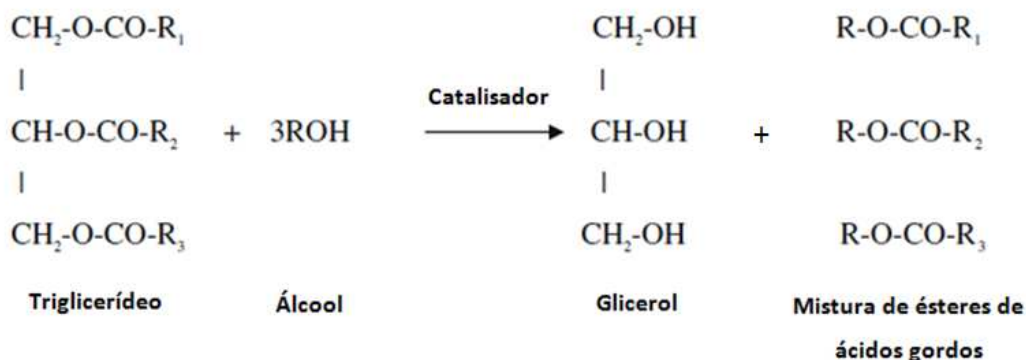


Figura 1. Reação de transesterificação [10].

Para reagir com uma molécula de triglicerídeo são necessárias três moléculas de álcool, sendo que a reação se processa em três fases. Na primeira fase o triglicerídeo é convertido em diglicerídeo pela combinação de um dos seus ácidos gordos com uma molécula de álcool, formando uma molécula de éster de ácidos gordos, ou seja, de biodiesel. Na segunda fase o diglicerídeo é convertido em monoglicerídeo, formando-se uma segunda molécula de biodiesel. Por fim, o último ácido gordo dá origem a uma terceira molécula de biodiesel, deixando o glicerol livre de ácidos gordos [13].

Foram já identificadas como suscetíveis de serem utilizadas para a produção de biodiesel mais de trezentas matérias-primas. No entanto, algumas delas são de utilização mais comum. Alguns dos óleos vegetais mais utilizados são de palma, soja, colza e girassol. Para além dos óleos vegetais virgens podem também ser utilizados óleos vegetais usados, gorduras animais, bactérias, algas, microalgas e fungos [1,10].

No que diz respeito ao álcool, podem ser utilizados no processo de transesterificação metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. O metanol e o etanol são os utilizados com mais frequência, principalmente o metanol, devido ao seu baixo custo [1,10].

A reação de transesterificação pode ocorrer na presença de um catalisador, que acelera a reação e permite a obtenção de biodiesel de maior qualidade, em condições supercríticas ou através de radiação de micro-ondas de alta frequência. O processo de transesterificação em condições supercríticas, ou seja, em condições de temperatura e pressão superiores ao ponto crítico do álcool, é vantajoso na medida em que minimiza o tempo de reação e não exige a adição de catalisador, diminuindo a necessidade de posterior purificação do produto. No entanto, este processo ocorre a elevada

temperatura e pressão, consumindo assim mais energia. No que diz respeito ao processo que recorre a radiação de micro-ondas de alta frequência, este baseia-se no facto de as micro-ondas promoverem a reação de transesterificação, permitindo assim tempos de reação muito curtos [1,10].

No processo com recurso a um catalisador, podem ser utilizados catalisadores básicos, ácidos ou enzimáticos, sendo a sua seleção feita com base nas matérias-primas utilizadas. De uma forma geral, os catalisadores básicos são preferidos aos catalisadores ácidos, devido à sua capacidade de promover uma maior velocidade de reação, à necessidade de uma temperatura e pressão de reação menores e à sua maior eficiência de conversão. Adicionalmente os catalisadores ácidos acarretam mais problemas ambientais e de corrosão de equipamentos. No entanto, os catalisadores básicos podem reagir com os ácidos gordos livres (FFA's) existentes nos óleos ou gorduras, levando à formação de sabão e água através de uma reação designada por saponificação. A reação de saponificação está descrita na Figura 2, recorrendo ao exemplo da utilização de hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador. Na Figura 2 R_1 representa uma longa cadeia de hidrocarbonetos [1,10].

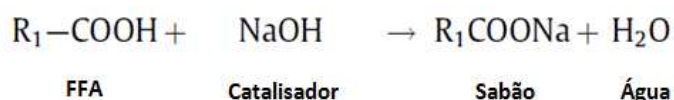


Figura 2. Reação de saponificação [10].

A formação de sabão é inconveniente, uma vez que reduz o rendimento da produção de biodiesel e dificulta a separação final do biodiesel e do glicerol. Para além disso, a formação de sabão consome catalisador, sendo por isso necessária uma maior quantidade deste. A presença de água no processo, originalmente existente no óleo ou formada durante a saponificação, promove a ocorrência da reação de saponificação, uma vez que pode contribuir para a formação de FFA's através da hidrólise dos triglicerídeos para diglicerídeos, descrita na Figura 3. Deste modo, no caso de a matéria-prima conter água ou ser muito ácida são utilizados catalisadores ácidos, ou existe a necessidade de realizar um pré-tratamento [1,10].

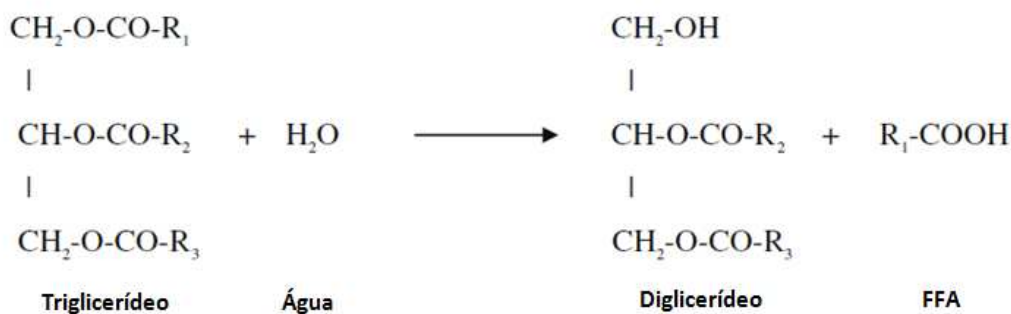


Figura 3. Reação de formação de FFA pela hidrólise dos triglicerídeos [10].

Relativamente aos catalisadores enzimáticos, estes são vantajosos na medida em que não levam à formação de sabão e permitem que a reação ocorra em condições moderadas. Os catalisadores enzimáticos podem assim ser aplicados na transesterificação de matérias-primas com elevado teor de FFA's mas o problema da sua utilização reside no facto de terem um elevado custo e exigirem um maior tempo de reação [1,10].

Os catalisadores básicos mais utilizados são o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio (KOH), o metóxido ou metilato de sódio (NaOCH₃) e o metóxido ou metilato de potássio (KOCH₃), sendo o metilato de sódio o catalisador atualmente utilizado na maioria das indústrias de biodiesel. No que diz respeito aos catalisadores ácidos, alguns dos mais comuns são o ácido sulfúrico (H₂SO₄), o ácido clorídrico (HCl) e o ácido fosfórico (H₃PO₄) [1,10,13].

Como foi referido anteriormente, a produção de biodiesel através do processo de transesterificação origina como subproduto glicerol, numa percentagem de aproximadamente 10% do produto final. O glicerol na sua forma pura é um produto que tem muitas aplicações, por exemplo na indústria alimentar, farmacêutica, cosmética, química, na produção de sabões e pastas dentífricas e também como aditivo na produção de tabaco. No entanto, o glicerol resultante da produção de biodiesel contém impurezas, numa percentagem que ronda os 30%. A incorporação desse glicerol no mercado exige assim a sua purificação, o que acarreta custos elevados para os produtores de biodiesel. Para além disso, inerente ao crescimento da indústria do biodiesel está um aumento da produção de glicerol, que tem um impacto no mercado deste produto pois o aumento da sua disponibilidade leva à sua

desvalorização. Deste modo, uma vez que a competitividade do processo de produção de biodiesel no crescente mercado de biocombustíveis depende da possibilidade de utilização dos seus subprodutos, existe um grande interesse na viabilização do reaproveitamento do glicerol, através da sua purificação ou da sua utilização direta sem tratamento. Nesse sentido, várias alternativas têm vindo a ser estudadas para a obtenção de produtos de elevado valor, nomeadamente biopesticidas, pigmentos, aromas, polímeros, antibióticos, proteínas recombinantes, aditivos para combustíveis, biogás e hidrogénio [5,14,15].

A nível industrial, são adotados vários processos e soluções na produção de biodiesel, sendo a transesterificação com catálise alcalina o mais comum. Mesmo dentro dos processos de produção que recorrem à transesterificação com catálise alcalina, podem existir várias alternativas, pela utilização de diferentes equipamentos que operam de modo diferente. No entanto, apesar das possíveis diferenças entre os processos e equipamentos, o seu funcionamento prende-se com os mesmos objetivos, sendo deste modo possível descrever o processo produtivo de uma forma genérica. Podem, assim, definir-se três principais etapas no processo de produção: reação de transesterificação, separação de fases e purificação [10,11,13].

Na primeira etapa as matérias-primas são misturadas com o álcool e o catalisador, ocorrendo assim a reação de transesterificação, que leva à formação de glicerol e biodiesel. Têm sido utilizados vários tipos de reatores, dependendo das características das instalações industriais. A corrente de saída da primeira etapa, constituída por biodiesel e glicerol, segue para a segunda etapa, que consiste na separação das duas fases. Esta separação é realizada com base na diferença de densidade entre o glicerol e o biodiesel, através de processos de decantação ou centrifugação. Em algumas instalações, em alternativa ao descrito anteriormente, as duas primeiras etapas ocorrem de uma forma intercalada, ou seja, a reação de transesterificação ocorre em duas fases. Nestes sistemas, numa primeira fase apenas uma fração do catalisador e do álcool são adicionados às matérias-primas, tipicamente 70 ou 80%, sendo a corrente de saída da reação encaminhada para um processo de separação. Depois da separação são adicionadas as frações restantes do catalisador e do álcool para

terminar a reação, ou seja 30 ou 20%, seguindo-se novamente um processo de separação [10,11,13].

A terceira etapa, purificação, consiste em duas correntes processuais diferentes, a purificação do biodiesel e a purificação do glicerol. A purificação do biodiesel consiste, num primeiro estágio, na neutralização do catalisador remanescente. No caso dos processos que utilizam catálise alcalina, nos quais pode ocorrer a formação de sabões, este passo de neutralização permite também a desintegração dos sabões eventualmente formados. A reação dos sabões com o ácido utilizado na neutralização origina FFA's e sais solúveis em água, que têm de ser posteriormente removidos. Depois da neutralização segue-se um processo de recuperação do álcool não utilizado na reação. Uma vez recuperado o álcool, o biodiesel é lavado para remoção de impurezas, ou seja, quantidades remanescentes de catalisador, sabões, sais, álcool e glicerol [10,11,13].

No que diz respeito à lavagem do biodiesel, esta pode ser realizada de várias formas, com água, a seco, ou por extração com membrana. A lavagem com água consiste na adição de água ao biodiesel que remove as impurezas nele contidas, devido à sua solubilidade na água, sendo esta posteriormente separada do biodiesel. A lavagem a seco é realizada com recurso a resinas de permuta iónica ou pó de silicato de magnésio, que agregam as impurezas contidas no biodiesel. No processo de extração por membrana as impurezas são retidas numa membrana de fibra [10,11,13].

A fase de glicerol separada do biodiesel contém apenas cerca de 50% de glicerol, algum metanol que não foi utilizado na reação e a maior parte do catalisador e dos sabões. Nestas condições o glicerol não tem valor comercial e tem de ser tratado como um resíduo perigoso. A purificação do glicerol consiste em dois processos. Numa primeira fase o glicerol é acidificado, para neutralizar o catalisador e desintegrar os sabões, levando à formação de sais e FFA's. Os FFA's como são insolúveis no glicerol, ascendem à superfície podendo ser facilmente removidos. De seguida o glicerol passa por um processo de remoção do álcool. Depois destes processos a glicerina fica com um grau de pureza de cerca de 85%, podendo ser vendida [11,13].

Na Figura 4 pode observar-se um esquema representativo do processo de produção de biodiesel.

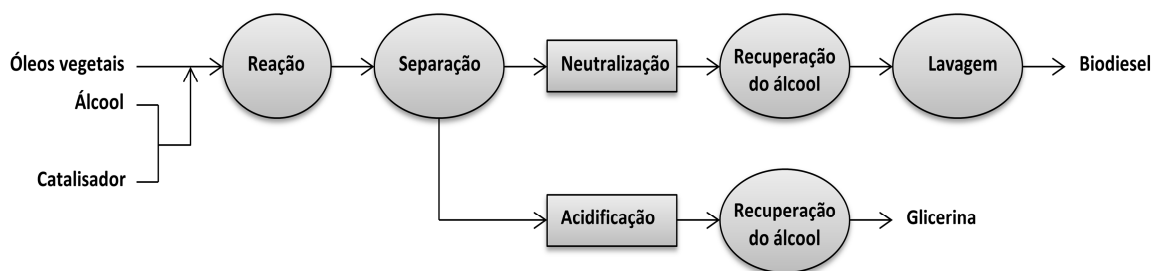


Figura 4. Esquema representativo do processo de produção de biodiesel [10,11,13].

2.2 Origem e Gestão dos Efluentes da Produção de Biodiesel

Como foi descrito anteriormente, o único ponto onde o processo de produção de biodiesel pode utilizar água é na purificação do biodiesel, através da sua lavagem com água. Neste processo são gerados cerca de 20 L de efluente por cada 100 L de biodiesel. A água utilizada no processo de lavagem remove do biodiesel quantidades remanescentes de catalisador, sabões, sais, álcool, glicerol e óleo, trazendo consigo também algum biodiesel. Assim, de um modo geral, este efluente é muito carregado em matéria orgânica, com um pH elevado no caso do processo de produção recorrer a catálise alcalina e com um elevado teor de óleos e gorduras [4,16,17,18].

Para além do efluente resultante do processo de lavagem do biodiesel, existe também a produção de um efluente que resulta da lavagem de equipamentos e das áreas de produção e armazenamento, bem como de possíveis áreas exteriores das unidades fabris que estão expostas à pluviosidade. Quando a purificação do biodiesel é feita através de processos secos não há geração de efluente resultante diretamente do processo de produção, sendo o único efluente gerado resultante das lavagens referidas e da pluviosidade. Este efluente incorpora materiais contidos nos equipamentos e resultantes de derrames, podendo assim conter porções de todos os materiais intervenientes no processo. Deste modo, as suas características são semelhantes às do efluente da purificação do biodiesel.

Na Tabela 1 pode observar-se uma caracterização média típica do efluente gerado na produção de biodiesel.

Tabela 1. Caracterização média típica do efluente gerado na produção de biodiesel[19].

Parâmetro	Valor
pH	8,5 – 10,5
CQO (mg O ₂ /L)	60.000 – 545.000
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	105.000 – 300.000
Óleos e gorduras (mg/L)	7.000 – 44.300
SST (mg/L)	1.500 – 28.790

Como foi dito anteriormente, o efluente tem valores muito elevados de CQO e CBO₅, o que evidencia a presença de uma grande quantidade de matéria orgânica. Do mesmo modo também se verificam valores elevados para o pH e para a concentração de óleos e gorduras.

No que diz respeito à gestão dos efluentes, têm vindo a ser estudadas e implementadas várias opções de tratamento e valorização. Uma das abordagens mais referenciada passa pela acidificação do efluente, permitindo a recuperação de biodiesel e FFA's. Ao adicionar ácido ao efluente, os protões H⁺ do ácido neutralizam o catalisador nele existente e desintegram as moléculas de sabão, formadas pela combinação do catalisador com FFA's, libertando assim os FFA's. Ao mesmo tempo, a desintegração dos sabões destabiliza a emulsão formada pelas partículas de biodiesel e óleo dispersas na água, permitindo a sua agregação e a separação das fases. Ao recuperar FFA's e biodiesel, é retirada do efluente uma grande quantidade de matéria orgânica. Ngamlardpokin et al. estudaram o processo de acidificação de um efluente de um processo de produção de biodiesel através de transesterificação com catálise alcalina[17]. Neste estudo foi analisado o efeito da adição de três ácidos diferentes até diferentes valores finais de pH. Foram utilizados, ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) e ácido clorídrico (HCl) para valores finais de pH entre 1,0 e 8,0. Depois da acidificação do efluente com ácido sulfúrico até um pH de 2,5 e da remoção da fase rica em gorduras, contendo os FFA's e o biodiesel recuperados, através de decantação, foram conseguidas remoções de 39% de CQO, 76% de CBO₅ e 99% de óleos e gorduras. Estudos semelhantes foram realizados por vários investigadores, tendo sido obtidos resultados idênticos [4,16,19].

Apesar do tratamento por acidificação permitir remoções elevadas da CQO, da CBO₅ e dos óleos e gorduras, como o efluente é muito carregado em termos de matéria orgânica, o processo de acidificação tem sido estudado numa perspetiva de pré-tratamento. Ngamlardpokin et al avaliaram ainda a eficiência de remoção dos três parâmetros referidos através de um tratamento combinado de acidificação com coagulação química e acidificação com eletrocoagulação [17]. O processo de coagulação química baseia-se na adição ao efluente de um composto químico que tenha a capacidade de destabilizar as partículas coloidais em suspensão. Uma vez destabilizadas, as partículas coloidais em contacto entre si agregam-se, formando flocos que, por terem maiores dimensões e maior massa, podem ser mais facilmente removidos. O processo de coagulação química é comumente combinado com um processo de floculação que consiste também na adição de um composto químico que permite a agregação dos flocos formados, dando origem a flocos de maiores dimensões. O tratamento por coagulação química estudado consistiu na adição de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), em diferentes concentrações e valores iniciais de pH [4,20].

No que diz respeito ao tratamento por eletrocoagulação, este consiste na aplicação de uma corrente elétrica em eletrodos em contacto com o efluente. A aplicação dessa corrente leva à formação de iões, formando hidróxidos metálicos. Esses hidróxidos metálicos, carregados positivamente, combinam-se com as partículas negativamente carregadas existentes no efluente, formando precipitados que podem ser facilmente removidos [21]. No estudo referido, foi analisado o efeito da variação do valor inicial de pH, da densidade da corrente e da velocidade de agitação [17]. Foram conseguidas remoções próximas dos 100% para os três parâmetros em análise com ambos os tratamentos estudados, tendo o tratamento por coagulação química sido mais eficiente apenas na remoção de CBO₅. Kumjadpai et al. também investigaram o tratamento combinado de acidificação e coagulação química, tendo conseguido remoções também de aproximadamente 100% para CQO, CBO₅ e óleos e gorduras, quando utilizaram ácido sulfúrico e sulfato de alumínio [4].

Rattanapan et al. estudaram o tratamento de um efluente proveniente da produção de biodiesel através de flutuação por ar dissolvido (DAF) [19]. O tratamento por DAF

consiste na introdução de bolhas de ar no efluente a tratar que, ao ascenderem à superfície, arrastam consigo as partículas em suspensão existentes no efluente[22]. Numa primeira abordagem foi estudada a possibilidade de remoção de óleos e gorduras utilizando apenas DAF, tendo sido verificado que o tratamento não era eficiente uma vez que não permitia a remoção desejada. Deste modo, foi estudada a combinação do tratamento por DAF com um pré-tratamento através de acidificação e coagulação química. No pré-tratamento foi utilizado ácido sulfúrico para o processo de acidificação e sulfato de alumínio para a coagulação. A aplicação do tratamento por DAF com acidificação e coagulação permitiu a obtenção de eficiências de remoção entre 90 e 100% de SST, entre 80 e 90% de CQO e CBO₅ e entre 98,0 e 99,6% de óleos e gorduras.

Jaruwat et al. estudaram a combinação de um pré-tratamento por acidificação com um tratamento através de oxidação eletroquímica [16]. Com o processo de acidificação com ácido sulfúrico até pH 2,5, seguido de decantação, foram conseguidas remoções de 24%, 74% e 98% para CBO₅, CQO e óleos e gorduras respetivamente. O processo de oxidação eletroquímica estudado consistiu na introdução de uma corrente elétrica no efluente através de elétrodos de Ti/RuO₂, na presença de cloreto de sódio (NaCl). Ao introduzir a corrente elétrica no efluente os compostos orgânicos são oxidados. Para além disso, a presença de NaCl contribui para a destruição dos compostos orgânicos através da formação de espécies ativas de cloro, geradas electroquimicamente pela oxidação do cloreto (Cl⁻) a cloro (Cl). O cloro reage com a água dando origem a ácido hipocloroso que, por sua vez, pode reagir com os poluentes oxidando-os a dióxido de carbono (CO₂) e água ou a espécies intermédias. Aplicando uma corrente de 4,28 mA/m² e com uma concentração de NaCl de 0,061 M foram conseguidas remoções de 95% para a CBO₅ e 100% para a CQO e para os óleos e gorduras.

Muitos investigadores têm vindo a estudar a possibilidade de submeter o efluente resultante da produção de biodiesel a tratamentos biológicos anaeróbios, com produção de biogás, permitindo assim a sua valorização. Phukingngam et al. investigaram a eficiência de remoção de matéria orgânica e de produção de biogás através de um tratamento anaeróbio de um efluente da indústria de biodiesel [23]. O efluente sofreu um pré-tratamento através de coagulação com policloreto de alumínio

para remoção dos óleos e gorduras, sendo depois sujeito ao tratamento biológico anaeróbio. O tratamento permitiu a remoção de 99% da CQO e 84% dos óleos e gorduras, com uma produção de biogás de $0,38 \text{ dm}^3/\text{g}$ de CQO removida. Siles et al. estudaram também a eficiência do tratamento biológico anaeróbio fazendo uma comparação entre dois tipos de pré-tratamento: acidificação e coagulação-floculação e acidificação e eletrocoagulação [21]. No pré-tratamento por acidificação foi utilizado ácido sulfúrico. No que diz respeito ao pré-tratamento por coagulação-floculação, foi utilizado policloreto de alumínio como coagulante e um polieletrólito como floculante. Para o tratamento de eletrocoagulação foram utilizados elétrodos de alumínio. A comparação dos pré-tratamentos permitiu verificar que a combinação acidificação e coagulação-floculação originou uma maior remoção da CQO (63% comparativamente a 45%) mas, no entanto, o efluente pré-tratado por acidificação e eletrocoagulação evidenciou uma maior biodegradabilidade, sendo por isso mais adequado para anteceder o tratamento biológico. Após o tratamento biológico foram conseguidas remoções de 99% e 94% de CQO para os tratamentos com eletrocoagulação e coagulação-floculação respetivamente. No que diz respeito à produção de metano (CH_4), com o tratamento por eletrocoagulação foi obtido um valor de $297 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4/\text{g}$ de CQO removida.

Sukkasem et al. estudaram outro tipo de abordagem através de tratamento biológico que consiste na utilização de células de combustível microbianas (MFC's), que permitem a remoção de matéria orgânica do efluente com geração simultânea de eletricidade[24]. As MFC's são sistemas bioeletroquímicos que utilizam microrganismos como catalisadores para oxidar matéria orgânica e inorgânica gerando eletricidade. Nestes sistemas os eletrões libertados pelos microrganismos são transferidos para o ânodo e de seguida para o cátodo onde são utilizados para reduzir aceitadores de eletrões, normalmente oxigénio. O fluxo de eletrões do ânodo para o cátodo gera uma corrente elétrica. No estudo referido foi investigada a combinação de uma MFC com um pré-tratamento por fermentação do efluente e um ajuste das condições de entrada na MFC. Com este sistema foi conseguida uma remoção máxima de CQO de $15,0 \text{ g}/(\text{L.dia})$ [24,25].

Yuksel et al. desenvolveram uma nova tecnologia, chamada de eletrólise hidrotérmica, através da qual efluentes industriais podem ser convertidos em produtos de maior valor. Neste estudo foi investigada a aplicação dessa tecnologia no tratamento de efluentes resultantes da produção de biodiesel. A aplicação do referido tratamento a efluentes da indústria de biodiesel baseia-se na conversão do glicerol neles existente em ácido láctico e na consequente redução do Carbono Orgânico Total (COT), ou seja, de matéria orgânica. O processo de eletrólise hidrotérmica consiste na destruição dos compostos orgânicos através da sua oxidação e hidrólise promovidas pela aplicação de uma corrente elétrica, em condições de temperatura e pressão supercríticas. No referido estudo foi conseguida uma conversão máxima de 83% do glicerol existente no efluente e uma redução máxima de 23% do COT [26].

3 A Bioportdiesel

3.1 Descrição Geral

A Bioportdiesel S.A. é uma empresa que tem como objetivo a produção de biodiesel. Iniciou a sua atividade em 2007 mas, depois de uma fase de arranque em que a produção de biodiesel foi pouco significativa, apenas em julho de 2011 foi iniciada a produção. A empresa localiza-se na freguesia de Baltar e Parada, no concelho de Paredes do distrito do Porto, inserida no Parque Industrial de Baltar.

A empresa labora em contínuo, 24 horas por dia, 365 dias por ano, num regime de três turnos diários de oito horas, tendo uma capacidade de produção anual de aproximadamente 30 000 toneladas. O biodiesel produzido na Bioportdiesel destina-se a incorporação no diesel de origem petrolífera, sendo por isso sujeito a um controlo de qualidade segundo as especificações definidas pela norma EN 14214. Na Bioportdiesel a produção de biodiesel é realizada através de um processo de transesterificação de óleos vegetais. Os óleos vegetais utilizados são constituídos por diferentes tipos de óleo, não tendo sempre a mesma composição. Apesar de serem constituídos maioritariamente por óleos virgens, por vezes incorporam também uma pequena percentagem de óleos usados. Independentemente de serem virgens ou não, os óleos existentes na mistura de óleos utilizada como matéria-prima são de colza, soja e palma, numa percentagem variável. À semelhança do biodiesel, também as matérias-primas estão sujeitas a um controlo de qualidade, sendo a composição da mistura de óleos definida pelo fornecedor de modo a que esta cumpra os requisitos necessários. Os requisitos são definidos pela empresa, de modo a que, de acordo com o seu processo produtivo, a mistura permita a obtenção de biodiesel com as características necessárias.

Como foi referido anteriormente, o processo de transesterificação para produção de biodiesel envolve óleos vegetais, um álcool e um catalisador. Na Bioportdiesel é realizada transesterificação com catálise alcalina, sendo metanol o álcool utilizado e metilato de sódio o catalisador. Da produção de biodiesel através do processo referido resulta como subproduto glicerina. A glicerina produzido na empresa, que corresponde

a uma percentagem média de 11% do produto final, é vendida para ser utilizada para produção de ração animal ou para queima.

3.2 Descrição das Instalações

No que diz respeito às instalações da empresa, esta é constituída por uma área interior, que compreende zonas com características muito diversas, e uma área exterior essencialmente constituída por zonas de armazenamento.

É na área interior que se localiza a unidade de produção, onde é realizado todo o processo produtivo, e as zonas auxiliares à produção, ou seja, a sala de controlo, a sala das caldeiras, a oficina e a sala onde se encontram o sistema de ar comprimido, o sistema de combate a incêndio e o *chiller*. No entanto, é também no interior que se encontram zonas secundárias, como a receção, os escritórios, os balneários, o refeitório e o laboratório.

Relativamente à área exterior, nesta encontram-se diferentes zonas de armazenamento, bem como a zona da báscula e as zonas de receção de matérias-primas e reagentes e de expedição de produtos. No exterior existe ainda uma ETAR, cuja descrição será pormenorizadamente feita mais à frente. No que diz respeito às zonas de armazenamento, podem distinguir-se quatro zonas, uma zona de armazenamento de óleos e glicerina, uma zona de armazenamento de biodiesel e duas zonas de armazenamento de reagentes, ou seja, metanol, metilato de potássio e ácido fosfórico. Na zona de armazenamento de óleos e glicerina existe um total de oito tanques de armazenamento, sendo que um deles se destina a armazenar óleo e cinco glicerina em diferentes fases do seu processo de purificação. Os dois tanques restantes existentes nesta zona contêm biodiesel a reprocessar. Na zona de armazenamento de biodiesel existem três tanques. Numa das zonas de armazenamento de reagentes existe um tanque para metanol, um tanque para metilato de sódio e um tanque onde é armazenada glicerina para alimentar a unidade das glicerinas, onde é realizado parte do tratamento destas. A outra zona de reagentes possui um tanque que é utilizado para armazenar ácido fosfórico (H_3PO_4) e um outro e um outro para armazenar FFA's. A unidade das glicerinas e todas as zonas de armazenamento estão inseridas em bacias de retenção independentes, de modo a prevenir a dissipação de eventuais derrames.

Relativamente às zonas de receção/expedição, numa delas, que se encontra junto às zonas de armazenamento de reagentes e de óleos e glicerina, são rececionados metanol e metilato de sódio e é expedida glicerina. Na outra zona de receção/expedição, localizada junto à zona de armazenamento de biodiesel, é rececionado óleo e expedido biodiesel.

Na Figura 5 encontra-se esquema representativo da área exterior da empresa com a indicação de todas as zonas anteriormente referidas e dos equipamentos nelas contidos.

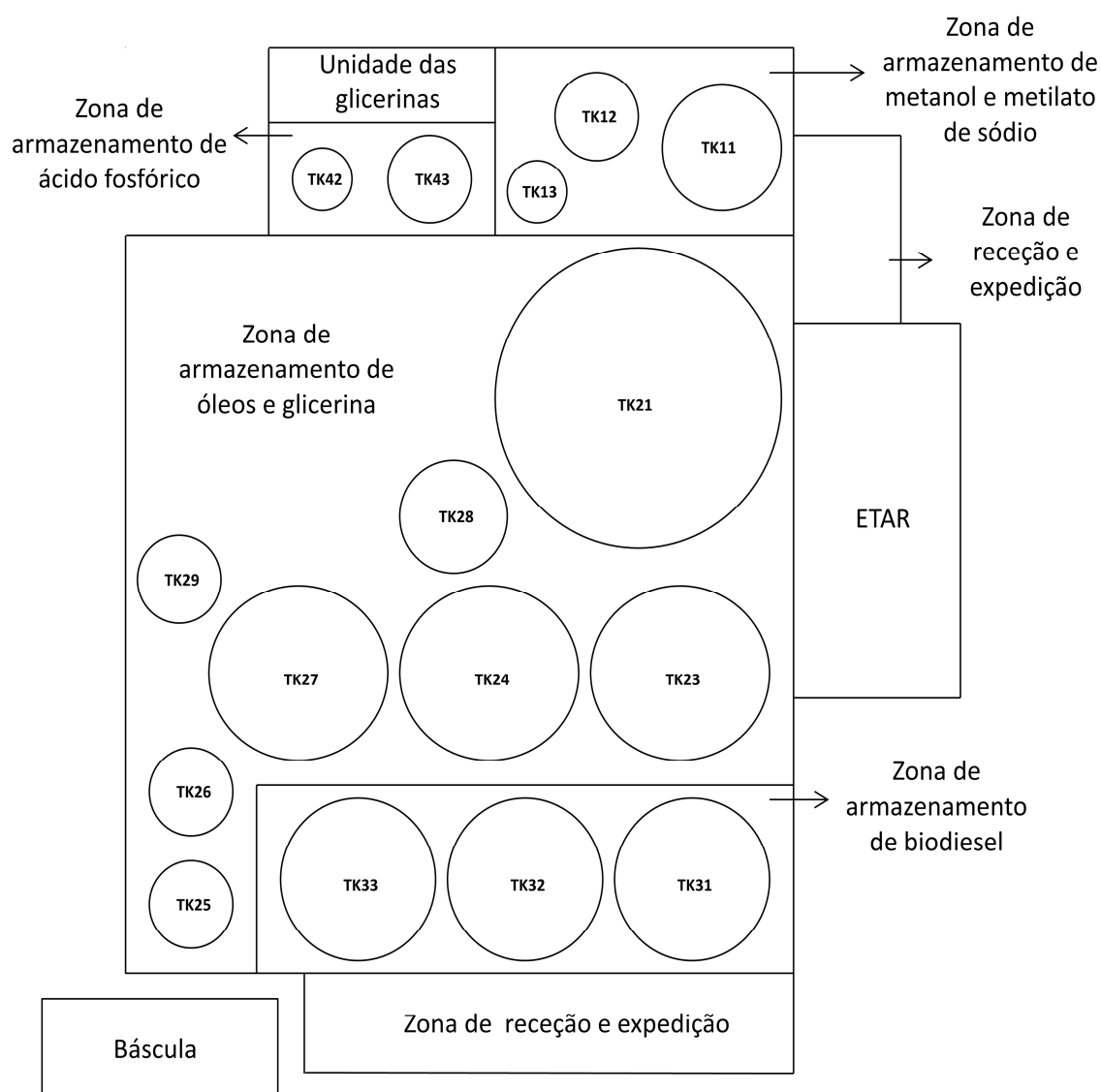
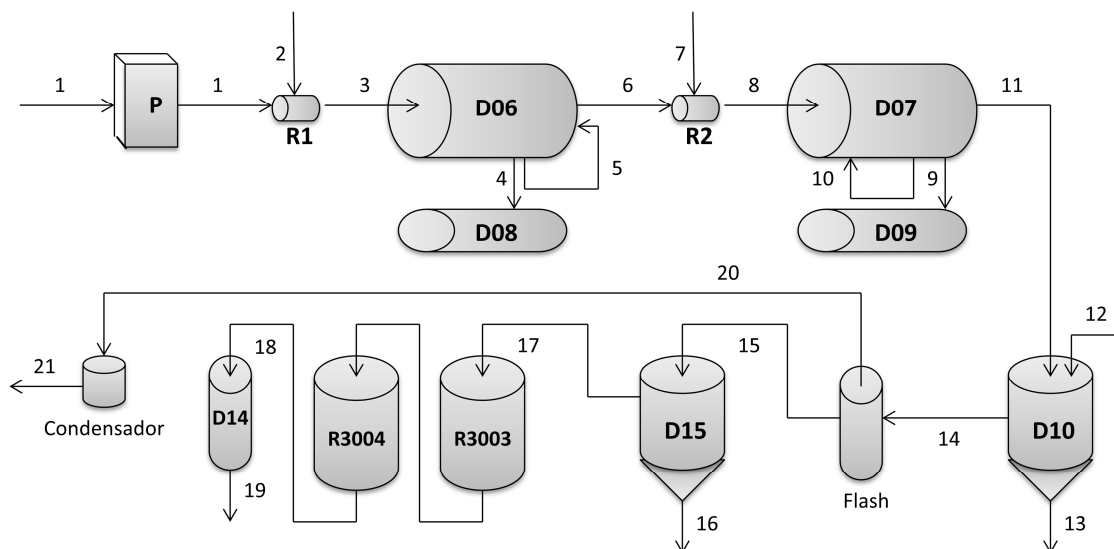


Figura 5. Esquema representativo das zonas exteriores da Biopordiesel.

3.3 Processo Produtivo

Na Figura 6 pode observar-se um esquema representativo do processo produtivo utilizado na Bioportdiesel.



- 1 – 81% de óleo e 19% de biodiesel a reprocessar
- 2 – 92% de metanol e 8% de metilato de sódio (80% da quantidade total necessária para a reação da matéria prima)
- 3 – Biodiesel, glicerina, óleo não convertido, metanol e metilato não utilizados na reação
- 4 – Glicerina separada e metilato de sódio
- 5 – Recirculação de glicerina
- 6 - Biodiesel, óleo não convertido, metanol não utilizado na reação, glicerina e metilato residuais
- 7 - 92% de metanol e 8% de metilato de sódio (20% da quantidade total necessária para a reação da matéria prima)
- 8 - Biodiesel, glicerina, metanol e metilato não utilizados na reação
- 9 – Glicerina e metilato de sódio separados
- 10 – Recirculação de glicerina
- 11 - Biodiesel, metanol não utilizado na reação, metilato de sódio e glicerina residuais
- 12 – Solução de ácido fosfórico a 80%
- 13 – Glicerina com elevado teor de ácido e sais
- 14 – Biodiesel com impurezas, metanol não utilizado na reação, glicerina e metilato de sódio residuais
- 15 – Biodiesel com impurezas, glicerina e metilato de sódio residuais
- 16 – Glicerina, sais e metilato de sódio separados
- 17 – Biodiesel com impurezas
- 18 – Biodiesel purificado
- 19 – Biodiesel purificado para armazenamento
- 20 – Metanol evaporado
- 21 – Metanol recuperado

Figura 6. Esquema representativo do processo produtivo utilizado na Bioportdiesel.

O óleo vegetal utilizado como matéria-prima é armazenado no exterior da unidade de produção, no tanque TK24, sendo depois transferido para o depósito D05 no interior da unidade de produção. Também no interior da unidade de produção existe um depósito, D03, que contém biodiesel a reprocessar, ou seja, biodiesel que não correspondeu às especificações e que, como tal, tem de passar novamente no processo. Os depósitos D05 e D03 alimentam a corrente de entrada que passa através

de um permutador de calor de placas (P), onde as matérias-primas são aquecidas até 60°C para entrar no processo. O processo utiliza como matérias-primas óleo vegetal e biodiesel a reprocessar, numa percentagem de aproximadamente 19% de biodiesel a reprocessar e 81% de óleo.



Figura 7. Depósitos D05, D04 e D03.

De seguida, a matéria-prima é encaminhada para um primeiro reator de cavitação (R1), juntamente com 80% da quantidade total de metanol e metilato de sódio necessária à reação. A corrente de saída do primeiro reator segue para um decantador, D06, onde ocorre a extensão da reação e a decantação da glicerina. A glicerina separada é recolhida para um depósito D08. A corrente de saída do decantador D06 entra num segundo reator (R2) onde são adicionados os restantes 20% de reagentes, sendo depois enviada para um segundo decantador, D07, onde é separada uma segunda porção de glicerina que é armazenada num depósito D09. O metanol e o metilato de sódio que entram nos reatores são armazenados no exterior da unidade de produção, numa das zonas de armazenamento de reagentes nos tanques TK11 e TK12 respetivamente. No total, as entradas nos reatores correspondem a 64,3% de óleo, 15% de biodiesel a reprocessar, 19% de metanol e 1,7% de metilato de sódio.



Figura 8. Depósito D06.



Figura 9. Depósitos D06 e D08 (esquerda) e depósitos D07 e D09 (direita).



Figura 10. Reator.

Nos decantadores existe uma corrente de recirculação da glicerina separada. No primeiro decantador, D06, a glicerina separada é introduzida na zona final do decantador pela lateral deste, auxiliando assim a decantação da restante glicerina e a manutenção da temperatura dentro do decantador, uma vez que este é aquecido. No segundo decantador, D07, como a quantidade de glicerina separada é muito menor, a corrente de recirculação entra pela base, destinando-se apenas a auxiliar a manutenção da temperatura. A glicerina recolhida para os depósitos D08 e D09 é depois encaminhada para o tanque TK26, no exterior na zona de armazenamento de óleos e glicerina. Neste tanque a glicerina permanece até ocorrer uma separação por decantação do biodiesel nela contido. Depois de decantada, a glicerina é transferida para um tanque de armazenamento, TK25, que alimenta posteriormente os tanques R2001, R2002, R2003 e R2004, no interior da unidade de produção. Nestes tanques a glicerina é acidificada pela adição de ácido fosfórico a 80%, de modo a desintegrar os sabões e neutralizar o catalisador remanescente. O biodiesel separado no TK26 é enviado para os tanques de armazenamento de biodiesel a reprocessar. De seguida, a glicerina segue para o tanque TK29 onde é novamente decantada para remoção dos sais formados pela adição do ácido (fosfatos de sódio) e dos FFA's formados pela desintegração dos sabões. Finalmente, depois de decantar a glicerina segue para um tanque de armazenamento TK13 na zona de armazenamento de reagentes, que alimenta a unidade das glicerinas onde esta sofre um processo de secagem num *Flash Evaporator System* para remoção do metanol. A glicerina purificada é enviada para um tanque na zona de armazenamento de óleos e glicerina, TK28, onde fica a aguardar expedição.



Figura 11. TK28, TK27, TK26 e TK25.



Figura 12. Tanques R.

Depois da passagem nos decantadores o biodiesel passa por dois filtros que retêm algumas impurezas e segue para o depósito D10 onde é adicionado ácido fosfórico a 80%, através de um *inline mixer*. O ácido adicionado destina-se a neutralizar o catalisador remanescente, contido na glicerina que permaneceu no biodiesel, e desintegrar os sabões eventualmente formados. Este depósito é também um decantador, onde ocorre a separação de mais uma porção de glicerina, uma vez que pela adição de ácido a separação da glicerina e do biodiesel é facilitada, pois quanto mais próximo da neutralidade for o pH mais rápida é a coalescência da glicerina. Depois da adição de ácido, o biodiesel passa novamente por dois filtros e segue para o *Flash Evaporator System*, onde é feita a recuperação do metanol.



Figura 13. Depósito D10.

À entrada do *Flash* existe uma bomba de vácuo para diminuir a pressão no interior do *Flash* e um permutador de calor para aumentar a temperatura do biodiesel de entrada. Neste permutador ocorre então uma troca de calor entre o biodiesel que

entra no *Flash* (corrente fria) e o biodiesel que sai do *Flash* (corrente quente). A recuperação do metanol é feita através da sua evaporação em condições selecionadas de temperatura e pressão, sendo depois transferido para um permutador de calor onde é condensado através do seu arrefecimento por contacto com água fria. A circulação do metanol no referido sistema é promovida por uma bomba de vácuo de anel líquido que utiliza água no seu circuito. Essa água é armazenada num barrilete. O metanol recuperado é depois armazenado num depósito (D11).



Figura 14. *Flash Evaporator System.*



Figura 15. Barrilete.

O biodiesel à saída do *Flash* passa então pelo permutador onde é arrefecido e segue para um decantador (D15) onde é separada alguma glicerina residual existente no biodiesel, garantindo assim que não há passagem de uma grande quantidade de glicerina para as resinas de purificação. Nesta fase a decantação da glicerina é facilitada uma vez que na ausência de metanol a solubilidade da glicerina no biodiesel diminui e a sua densidade aumenta.



Figura 16. Depósito D15.

Depois da decantação no D15 o biodiesel é então encaminhado para as colunas de resinas (R3003 e R3004) que estão colocadas em série e onde são retidas quantidades remanescentes de catalisador, sabões, sais, álcool residual e glicerina contidos no biodiesel. As resinas existentes nas colunas são resinas de permuta iônica que adsorvem glicerina que, por sua vez, agrega as impurezas. As resinas são depois regeneradas através da passagem de metanol aquecido que promove a liberação da glicerina agregada às resinas, trazendo consigo as impurezas e deixando as resinas carregadas de metanol. O biodiesel que passa nas resinas após a regeneração, quando estas ficam carregadas de metanol, traz consigo esse metanol. Este biodiesel, ou seja, o biodiesel da secagem das resinas, tem de ser posteriormente tratado para remoção do metanol, pela passagem novamente no *Flash*. Enquanto aguarda tratamento, este biodiesel é armazenado no depósito D04, no interior da unidade de produção.



Figura 17. Colunas de resinas.

Depois da passagem nas resinas o biodiesel segue para um depósito (D14), sendo depois encaminhado para dois depósitos de produto final, D01 e D02, no interior da unidade de produção. Depois de analisado, se o biodiesel se encontrar dentro das especificações segue para os três tanques existentes na zona exterior de armazenamento de biodiesel, TK31, TK32 e TK33, onde fica a aguardar expedição. Caso não se encontre dentro das especificações, o biodiesel é armazenado para ser reprocessado no tanque TK21 existente na zona de armazenamento de óleos e glicerina. Este tanque alimenta posteriormente o depósito D03.



Figura 18. Tanque TK31, TK32 e TK33.



Figura 19. Depósitos D01 e D02.

3.4 Produção e Gestão de Efluentes

O processo produtivo utilizado na Bioportdiesel é um processo seco, ou seja, que não utiliza água. Deste modo, não existem efluentes gerados diretamente na produção de biodiesel. Para além dos efluentes com características domésticas, os efluentes de carácter industrial existentes na empresa são gerados pela lavagem de pavimentos e pela pluviosidade que incide nas zonas exteriores que não possuem cobertura.

No que diz respeito aos efluentes domésticos, estes são encaminhados para uma ETAR (Estação de Tratamento de Águas Residuais) existente no parque industrial onde a empresa se localiza, não sendo objeto de estudo deste trabalho. Relativamente aos efluentes industriais, a sua gestão é realizada por uma entidade externa, que presta os seus serviços à Bioportdiesel. Deste modo, a empresa não realiza nenhum tipo de tratamento aos efluentes que produz, limitando-se a armazená-los temporariamente, até que a quantidade armazenada justifique a solicitação do serviço referido.

Apesar de não tratar o efluente, a Bioportdiesel possui uma ETAR que foi projetada e construída com a finalidade de realizar um pré-tratamento ao efluente, de modo a que este pudesse ser encaminhado de seguida para a ETAR do parque industrial. No entanto, a referida ETAR existente na Bioportdiesel nunca se encontrou em funcionamento.

3.4.1 ETAR

A ETAR da empresa é constituída por duas unidades de tratamento, um decantador primário e um separador de hidrocarbonetos, sendo ambos equipamentos pré-fabricados. As unidades encontram-se subterrâneas, como pode ser observado na Figura 20, sendo apenas visível as bocas superiores de acesso aos equipamentos.



Figura 20. ETAR da Bioportdiesel.

3.4.1.1 Decantador Primário

O decantador primário é uma unidade que tem como objetivo a remoção dos sólidos mais densos que a água presentes no efluente, bem como uma separação preliminar de algumas gorduras. O equipamento está projetado para possibilitar a sedimentação dos sólidos e a ascensão de gorduras à superfície.

Na Figura 21 pode observar-se um esquema representativo do decantador primário existente na Bioportdiesel.

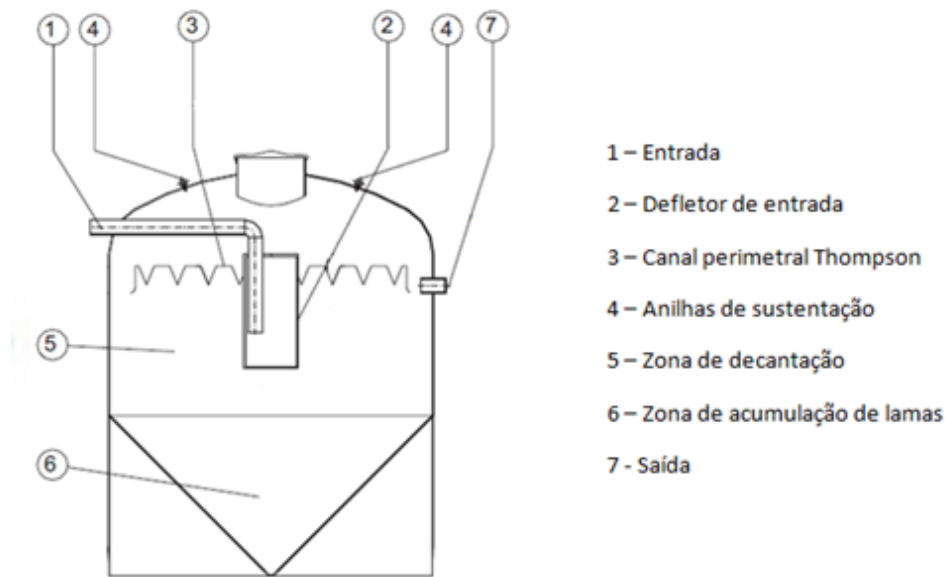


Figura 21. Esquema do decantador primário da ETAR da Bioportdiesel.

Como pode ser observado na Figura 21, o efluente entra num defletor de entrada cilíndrico, no qual é feita a separação de algumas gorduras que tendem a deslocar-se para a superfície, ficando retidas no interior do referido defletor. O restante efluente é encaminhado pela parte inferior do defletor para a zona superior cilíndrica do equipamento, onde fica em repouso e onde ocorre a sedimentação dos sólidos. A zona cônica inferior destina-se à acumulação dos sólidos, ou seja, das lamas. O equipamento em questão é fechado na zona superior, uma vez que se destina a ser instalado no subsolo, possuindo uma boca de visita no topo acessível pelo exterior. As gorduras acumuladas no defletor têm de ser removidas periodicamente através dessa boca de visita. Para realizar a remoção das lamas acumuladas no fundo do equipamento este tem de ser esvaziado.

No que diz respeito às especificações técnicas do equipamento, estas encontram-se descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Especificações técnicas do decantador primário da ETAR da Biopordiesel.

Parâmetro	Descrição/Valor
Marca	Salher
Modelo	CVC-DC-TC
Forma geométrica	Troncocônica
Material	Poliéster reforçado com fibra de vidro
Material das tubagens de entrada e saída	Policloreto de vinilo (PVC)
Volume útil (m ³)	2,91
Diâmetro (m)	1,7
Altura total (m)	2,3
Altura da zona cilíndrica (m)	1
Altura da zona cônica (m)	0,85
Diâmetro das tubagens de entrada e saída (mm)	90
Rendimento de eliminação de SST	65 – 70%
Rendimento de eliminação de CBO ₅	30 – 35%
Rendimento de eliminação de CQO	10 – 15%
Rendimento de eliminação de hidrocarbonetos	10 – 15%

3.4.1.2 Separador de Hidrocarbonetos

O separador de hidrocarbonetos é uma unidade que tem como função a separação de óleos, gorduras e hidrocarbonetos da água, através da diferença de densidades.

Na Figura 22 encontra-se um esquema representativo do separador de hidrocarbonetos existente na Biopordiesel.

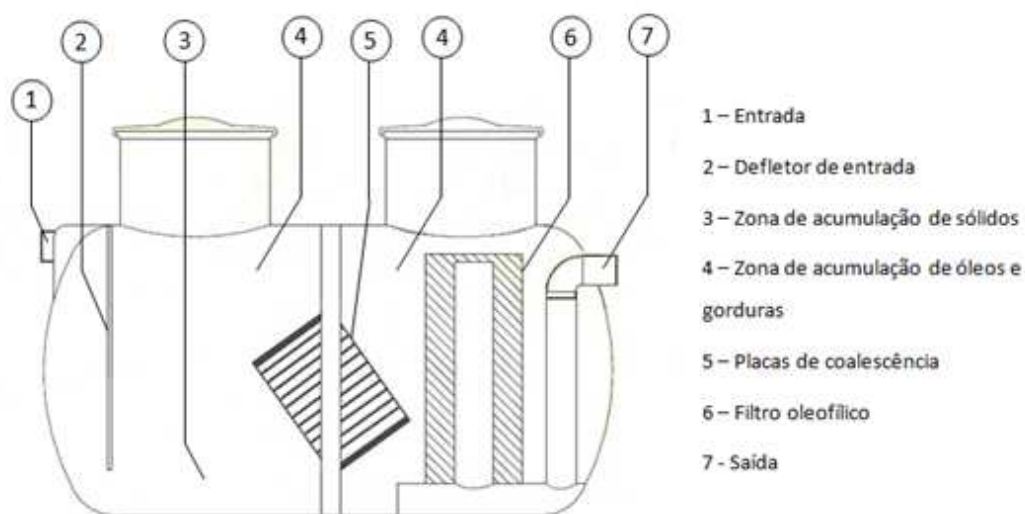


Figura 22. Esquema representativo do separador de hidrocarbonetos da ETAR da Biopordiesel.

Como pode ser verificado no esquema da Figura 22, o separador em questão é constituído por duas câmaras. A primeira câmara destina-se a prolongar a decantação dos sólidos e a separação dos óleos e gorduras menos densos que a água realizadas a montante no decantador primário. Na passagem para a segunda câmara o efluente é forçado a atravessar um sistema de placas de coalescência, que promovem a coalescência das partículas de óleos e gorduras de menores dimensões não separadas na primeira câmara, de modo a que estas ascendam posteriormente à superfície. Depois da passagem nas placas de coalescência o efluente encontra-se já separado em duas fases, ficando à superfície a fase rica em gorduras. Por fim, antes de abandonar o equipamento, a fase aquosa é forçada a atravessar um filtro oleofílico enquanto que a fase leve se encontra a um nível superior, não passando assim através deste. O filtro oleofílico tem como objetivo reter algumas partículas de gordura que não tenham coalescido anteriormente e, como tal, não tenham ascendido à superfície. Os óleos e gorduras acumulados na superfície têm de ser removidos periodicamente através das duas bocas de acesso exteriores. Do mesmo modo que no decantador, a remoção dos sólidos acumulados no fundo é feita esvaziando o equipamento.

Na Tabela 3 estão descritas as especificações técnicas do equipamento.

Tabela 3. Especificações técnicas do separador de hidrocarbonetos da ETAR da Bioportdiesel.

Parâmetro	Descrição/Valor
Marca	Salher
Modelo	CHC-SH-L-2-F
Forma geométrica	Cilíndrica
Material	Poliéster reforçado com fibra de vidro
Material das tubagens de entrada e saída	Policloreto de vinilo (PVC)
Caudal máximo (L/s)	7
Volume útil (m ³)	3
Diâmetro (m)	1,2
Comprimento (m)	2,89
Diâmetro das tubagens de entrada e saída (mm)	160
Diâmetro das bocas de acesso exterior (mm)	620
Área da superfície específica das placas de coalescência (m ² /m ³)	340
Rendimento de eliminação de SST	10%
Rendimento de eliminação de CBO ₅	10 – 15%
Rendimento de eliminação de CQO	70%
Rendimento de eliminação de hidrocarbonetos	85 – 90%

4 Desenvolvimento do Projeto

O projeto de um sistema de tratamento e valorização dos efluentes líquidos da Bioportdiesel foi realizado em várias fases. Numa primeira fase procedeu-se à identificação de todos os pontos de geração de efluentes existentes na empresa, tendo sido caracterizados os efluentes gerados em cada um dos pontos identificados. Uma vez caracterizados todos os efluentes, foram estudadas opções de tratamento e valorização, de modo a verificar os resultados que poderiam ser conseguidos com a implementação de cada uma delas.

4.1 Identificação dos Pontos de Geração de Efluentes

De modo a possibilitar a identificação dos pontos de geração de efluentes foi estudado o processo produtivo e as instalações da empresa, anteriormente descritos. Foram identificados seis pontos de geração, localizando-se dois deles na unidade de produção e os restantes na zona exterior.

4.1.1 Unidade de Produção

Na unidade de produção é realizada periodicamente uma lavagem do chão com água e detergente, com o objetivo de eliminar derrames que ocorram ao longo do processo. Esta lavagem gera um efluente que é encaminhado para uma caleira existente na unidade e que não possui ligação a nenhum sistema de drenagem. O efluente é armazenado na caleira e posteriormente transferido para pequenos depósitos móveis, com capacidade de 1 m^3 , que são utilizados para transportar o efluente pela entidade externa que realiza a sua gestão. A caleira e os depósitos referidos podem ser observados nas Figuras 23 e 24, respetivamente.



Figura 23. Caleira da unidade de produção.



Figura 24. Depósitos de armazenamento dos efluentes.

Outro efluente gerado na unidade de produção tem origem no sistema de condensação do metanol recuperado do biodiesel. Como foi referido anteriormente o metanol é evaporado no *flash* e depois encaminhado para um permutador de calor onde é condensado. Depois da passagem no permutador o metanol é armazenado num depósito ao qual está ligada uma bomba de vácuo que promove a circulação do metanol. No depósito, o metanol encontra-se maioritariamente condensado mas existe alguma quantidade que ainda está sob a forma de vapor. O vácuo gerado pela bomba nesse depósito leva à aspiração de algum desse metanol na forma de vapor, que entra em contacto com a água utilizada no circuito da bomba. Como o metanol é muito solúvel em água, o metanol aspirado dissolve-se na água do circuito da bomba, contaminando-a. O efluente é gerado quando é feita a troca da água do circuito da bomba. Este efluente é armazenado em conjunto com o efluente anterior, sendo também encaminhado para a mesma caleira.

4.1.2 Zona exterior

A maioria dos efluentes gerados na zona exterior têm origem nas escorrências das chuvas, que arrastam derrames ocorridos nas zonas não cobertas. As duas zonas de armazenamento de reagentes e a unidade das glicerinas são cobertas e, como tal, não são afetadas pela incidência de pluviosidade. No entanto, tanto a zona de armazenamento de óleos e glicerina como a zona de armazenamento de biodiesel não possuem cobertura. Deste modo, cada uma destas zonas corresponde a um ponto de geração de efluente. Os efluentes gerados nestas zonas são encaminhados para caleiras existentes no interior das respetivas bacias de retenção. Estes efluentes são armazenados nas bacias de retenção e pontualmente recolhidos quando é acumulado um grande volume. Os efluentes recolhidos são entregues à entidade externa que se encarrega de realizar a sua gestão.

Nas Figuras 25 e 26 podem observar-se as caleiras da zona de armazenamento de biodiesel e da zona de armazenamento de óleos e glicerina, respetivamente.



Figura 25. Caleira da bacia de retenção da zona de armazenamento de biodiesel.



Figura 26. Caleira da bacia de retenção da zona de armazenamento de óleos e glicerina.

Outras zonas expostas à pluviosidade são as de receção/expedição e da báscula. Nestas zonas é gerado um efluente pela contaminação das escorrências com derrames que ocorrem nos processos de abastecimento dos tanques de matérias-primas e de abastecimento das cisternas que transportam os produtos. O efluente gerado nestas zonas é encaminhado para um tanque de homogeneização existente no subsolo, que possui uma capacidade de 15 m³. Do mesmo modo que para os efluentes das zonas de

armazenamento, este efluente é pontualmente recolhido pela referida entidade externa. Na Figura 27 pode observar-se a tampa do tanque referido.



Figura 27. Tanque de homogeneização das escorrências da zona de expedição e da báscula.

Por fim, na zona exterior existe ainda um último ponto de geração de efluentes, a unidade das glicerinas. No entanto neste caso o efluente não tem origem na pluviosidade mas sim na lavagem do chão desta unidade. À semelhança do que é realizado na unidade de produção, nesta unidade é feita uma lavagem periódica do chão com água e detergente, com o intuito de eliminar derrames que ocorram ao longo da etapa de purificação da glicerina, que é realizada nesta unidade. Quando é feita essa lavagem, o efluente gerado é recolhido para os mesmos depósitos utilizados na unidade de produção. Na Figura 28 pode observar-se o efluente ainda na unidade, antes de ser recolhido.



Figura 28. Efluente na unidade das glicerinas.

Deste modo, os seis pontos de geração de efluentes identificados são os seguintes:

- Unidade de produção;
- Sistema de condensação de metanol;
- Zona de armazenamento de óleos e glicerina;
- Zona de armazenamento de biodiesel;
- Zonas de receção/expedição e da báscula;
- Unidade das glicerinas.

4.2 Caracterização dos efluentes

A seleção dos parâmetros a caracterizar nos efluentes foi realizada com base no Decreto-Lei nº236/98, onde são definidos os Valores Limite de Emissão (VLE) para descarga de águas residuais. De entre todos os parâmetros limitados no Decreto-Lei selecionaram-se aqueles que se consideraram ser adequados, de acordo com o tipo de indústria e processo produtivo.

Foram selecionados sete parâmetros a caracterizar para cada um dos efluentes:

- pH
- CBO₅
- CQO
- Fosforo Total
- Óleos e Gorduras
- SST
- Caudal

Para realizar a caracterização dos seis primeiros parâmetros foram recolhidas amostras de todos os efluentes, tendo-se procedido a todas as determinações em laboratório. Na Tabela 4 encontra-se a descrição dos métodos analíticos adotados para cada um dos parâmetros referidos. No Anexo A são descritos pormenorizadamente os procedimentos correspondentes aos métodos analíticos utilizados, bem como o seu fundamento.

Tabela 4. Métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros de caracterização dos efluentes.

Parâmetro	Método de determinação
pH	Eletrometria
CBO ₅	Determinação do oxigénio (O ₂) dissolvido pelo método de Winkler
CQO	Método do refluxo aberto
Fosforo Total	Espectrometria de absorção molecular – método do ácido ascórbico
Óleos e Gorduras	Método da extração Soxhlet
SST	Filtração em membrana filtrante, secagem e pesagem

No que diz respeito ao caudal, este foi determinado de formas diferentes de acordo com a origem do efluente. Para os efluentes gerados por processos de limpeza foi feito um registo do volume de água utilizado em cada lavagem do chão e na limpeza do barrilete, ao longo do mês de março de 2012. Conhecendo o volume total de água gasto nesse período de tempo foi possível calcular o caudal médio desses efluentes. No entanto, quando os valores determinados foram cruzados com os registos da quantidade de efluente encaminhada para tratamento externo, não se verificou uma correspondência, sendo os valores determinados através dos registos das lavagens muito menores. Esta não correspondência dos valores sugere que nem todas as lavagens foram registadas. Deste modo, os caudais foram estimados com base na quantidade média de efluente enviado para tratamento. No entanto, sendo impossível quantificar a quantidade de cada efluente presente na totalidade enviada para tratamento, considerou-se que a quantidade relativa proveniente de cada ponto correspondia à proporção determinada através dos registos das lavagens. No Anexo B encontram-se os registos das lavagens efetuados, os registos das quantidades de efluente enviadas para tratamento e a descrição da forma de cálculo dos respetivos caudais.

Relativamente aos efluentes com origem na pluviosidade, o caudal médio foi estimado com base em valores estatísticos de precipitação na região e nas áreas das zonas em questão. Foram utilizados valores correspondentes à média da quantidade total de precipitação mensal, determinados pelo Instituto Português de Meteorologia para a zona do Porto. No Anexo B estão discriminados os valores utilizados no cálculo, bem como a forma de cálculo utilizada para determinar os caudais.

4.2.1 Efluente da Unidade de Produção

Na Tabela 5 encontra-se a caracterização do efluente armazenado na caleira da unidade de produção, que é constituído maioritariamente pelo efluente gerado na lavagem do chão mas também contém o efluente do sistema de condensação de metanol. Como estes dois efluentes são encaminhados para a mesma caleira não foi possível recolher uma amostra apenas do efluente originado na lavagem do chão. Na Figura 29 pode observar-se uma amostra deste efluente. No Anexo C, a título de exemplo, encontra-se a descrição dos valores intermédios obtidos ao longo dos ensaios e os cálculos realizados para determinação dos vários parâmetros de caracterização deste efluente.

Tabela 5. Caracterização do efluente da unidade de produção.

Parâmetro	Valor
pH	6,18
CBO ₅ (g O ₂ /L)	836,0 ± 1,1
CQO (g O ₂ /L)	893,9 ± 9,6
Fosforo Total (mg P/L)	1184 ± 54
Óleos e Gorduras (g/L)	706,9
SST (g/L)	9,19 ± 0,23
Caudal médio (L/dia)	900,3



Figura 29. Amostra do efluente da unidade de produção.

Como este efluente tem origem na lavagem do chão com o objetivo de eliminar derrames ocorridos ao longo do processo, pode conter todos os compostos intervenientes no processo produtivo. Como se verifica na Figura 29, o efluente é

constituído por duas fases, uma fase aquosa mais densa e uma fase menos densa rica em gorduras, que se encontra à superfície. A existência dessa fase rica em gorduras justifica o valor muito elevado, próximo dos 700 g/L, registado para o parâmetro de Óleos e Gorduras, que consta na Tabela 5. Do mesmo modo, o grande teor de Óleos e Gorduras é responsável pela elevada quantidade de matéria orgânica que se reflete nos valores obtidos para a CBO₅ e para a CQO. No entanto, estes valores podem também refletir a possível existência de metanol no efluente. É importante referir que o valor determinado para a CBO₅ é muito próximo do valor da CQO, o que leva a crer que possa ter ocorrido algum erro na determinação, provavelmente associado à dificuldade de homogeneização da amostra, uma vez que esta se separa em duas fases muito facilmente.

Relativamente ao Fósforo Total, o valor registado foi também bastante elevado, devendo-se à utilização de ácido fosfórico no processo. A concentração de SST é também significativa e pode ser justificada pelo facto do biodiesel degradar o pavimento, levando à sua fragmentação. Para além disso, a formação de sais no processo também pode contribuir para aumentar a concentração de SST no efluente. Por fim, no que diz respeito ao caudal médio, foi determinado um valor relativamente baixo, uma vez que nem todos os dias é realizada a lavagem.

A observação ao longo do tempo deste efluente permitiu verificar que este apresenta sempre as mesmas características visuais, contendo uma grande camada de gorduras à superfície, que corresponde a cerca de 20% do volume total do efluente, e sendo a fase aquosa bastante turva. A turvação da fase aquosa deve-se à presença de metanol, que lhe confere um tom esbranquiçado, e à presença de gorduras emulsionadas devido à utilização de detergente na lavagem do chão.

4.2.2 Efluente do Sistema de Condensação de Metanol

A caracterização do efluente gerado no processo de condensação de metanol através da lavagem dos condensadores e da troca da água do barrilete encontra-se descrita na Tabela 6. No caso deste efluente foi possível recolhê-lo individualmente retirando uma amostra diretamente do barrilete. Na Figura 30 pode observar-se uma amostra deste efluente.

Tabela 6. Caracterização do efluente da condensação de metanol.

Parâmetro	Valor
pH	5,57
CBO ₅ (g O ₂ /L)	432 ± 15
CQO (g O ₂ /L)	629,5 ± 4,9
Fosforo Total (mg P/L)	0,1102 ± 0,0065
Óleos e Gorduras (g/L)	2,50
SST (g/L)	0,407 ± 0,013
Caudal médio (L/dia)	193,2



Figura 30. Amostra do efluente do sistema de condensação de metanol.

Analisando a Tabela 6 verifica-se que, para este efluente, os valores determinados para a CBO₅ e para a CQO são mais baixos que os determinados para o efluente da unidade de produção, apesar de ainda assim serem muito elevados. No entanto, neste caso a elevada quantidade de matéria orgânica existente no efluente não se deve à presença de uma grande quantidade de Óleos e Gorduras, uma vez que o valor determinado para este parâmetro não foi muito elevado. Neste caso, a elevada quantidade de matéria orgânica deve-se essencialmente ao elevado teor de metanol existente no efluente, que lhe confere a cor baça e esbranquiçada que se pode observar na Figura 30. No que diz respeito ao Fósforo Total, neste caso o valor determinado é muito baixo, o que era de esperar uma vez que a presença deste composto neste efluente

deve-se apenas à quantidade residual de fósforo que possa existir no biodiesel a partir do qual é recuperado o metanol. O valor determinado para o caudal médio foi inferior ao do efluente da unidade de produção.

4.2.3 Efluente da Zona de Armazenamento de Óleos e Glicerina

Na Tabela 7 estão descritos os valores determinados para os parâmetros de caracterização do efluente da zona de armazenamento de óleos e glicerina. A Figura 31 apresenta uma amostra do efluente em questão.

Tabela 7. Caracterização do efluente da zona de armazenamento de óleos e glicerina.

Parâmetro	Valor
pH	5,54
CBO ₅ (g O ₂ /L)	95,4 ± 2,8
CQO (g O ₂ /L)	179,6 ± 4,9
Fosforo Total (mg P/L)	1662 ± 65
Óleos e Gorduras (g/L)	2,12
SST (g/L)	1,50 ± 0,12
Caudal médio (L/dia)	1558,7



Figura 31. Amostra do efluente da zona de armazenamento de óleos e glicerina.

Nesta zona são armazenados óleo, biodiesel a reprocessar e glicerina em diferentes etapas do seu processo de purificação, em algumas das quais esta contém ainda biodiesel e metanol. Para além do metanol contido na glicerina, grande parte do biodiesel a reprocessar resulta do processo de secagem das resinas, durante o qual o fica com o metanol que tinha sido retido pelas resinas. Deste modo, sendo o efluente gerado pelas escorrências da chuva que arrastam eventuais derrames, o efluente pode

conter óleo, glicerina, biodiesel e metanol. Analisando a Tabela 7, verifica-se que para a CBO₅ e para a CQO foram determinados valores mais baixos que para os efluentes referidos anteriormente mas ainda muito elevados. Estes valores evidenciam a existência de uma elevada quantidade de matéria orgânica neste efluente, que se deve à presença de óleo, glicerina, biodiesel e metanol. No entanto, uma grande parte dessa matéria orgânica deve-se provavelmente à presença de metanol, uma vez que tanto visualmente como pela análise do teor de Óleos e Gorduras verifica-se a existência de uma quantidade relativamente pequena de óleo, biodiesel e glicerina no efluente.

No que diz respeito ao Fósforo Total o valor determinado é bastante elevado. Esta quantidade de fósforo existente no efluente deve-se, possivelmente, ao facto de num dos tanques existente nesta zona ser armazenada e decantada glicerina que foi previamente acidificada utilizando ácido fosfórico, levando assim à existência de uma grande quantidade de fósforo na glicerina, que é transmitida para o efluente. Relativamente aos SST o valor determinado é também bastante significativo, devendo-se ao facto deste efluente ser gerado por escorrências da chuva no solo, que arrastam consigo resíduos sólidos naturalmente presentes no solo. O caudal médio determinado para este efluente é muito elevado, uma vez que esta zona de armazenamento tem uma área muito grande exposta à pluviosidade.

4.2.4 Efluente da Zona de Armazenamento de Biodiesel

Os valores determinados para os parâmetros de caracterização do efluente da zona de armazenamento de biodiesel são apresentados na Tabela 8. Na Figura 32 é apresentada uma amostra do efluente desta zona de armazenamento.

Tabela 8. Caracterização do efluente da zona de armazenamento de biodiesel.

Parâmetro	Valor
pH	5,61
CBO ₅ (g O ₂ /L)	7,99 ± 0,20
CQO (g O ₂ /L)	15,1 ± 1,2
Fosforo Total (mg P/L)	2,81 ± 0,81
Óleos e Gorduras (g/L)	6,89
SST (g/L)	1,44 ± 0,28
Caudal médio (L/dia)	355,8



Figura 32. Amostra do efluente da zona de armazenamento de biodiesel.

Como nesta zona não é armazenado nenhum produto para além de biodiesel, a fração orgânica deste deve conter apenas biodiesel. Pela análise dos parâmetros que refletem a quantidade de matéria orgânica, ou seja, a CBO₅ e a CQO, verifica-se que os valores determinados para este efluente são menores que os determinados para o efluente da zona de armazenamento de óleos e glicerina. Apesar de o valor determinado para o parâmetro Óleos e Gorduras ser superior e de ser visível na Figura 32 a existência de uma camada superficial rica em gorduras, neste caso biodiesel, que não existia no efluente da outra zona de armazenamento, a menor quantidade de matéria orgânica justifica-se pelo facto de neste efluente não existir metanol, uma vez que o biodiesel aqui armazenado já está purificado e pronto a ser expedido. Do mesmo modo, para o Fósforo Total foi determinado um valor muito baixo, que se deve apenas à quantidade residual de fósforo contida no biodiesel purificado. Os SST presentes neste efluente são, mais uma vez, originados pelo facto do efluente ser gerado por escorrências da chuva no solo. Relativamente ao caudal médio, este efluente tem um caudal muito menor que o da zona de armazenamento de óleos e glicerina, já que a área desta zona é muito mais reduzida.

4.2.5 Efluente das Zonas de Receção/Expedição e da Báscula

Na Tabela 9 são apresentados os valores determinados para os parâmetros de caracterização do efluente das zonas de receção/expedição e da báscula. Na Figura 33 pode observar-se uma amostra deste efluente.

Tabela 9. Caracterização do efluente das zonas de recepção/expedição e da báscula.

Parâmetro	Valor
pH	5,23
CBO ₅ (g O ₂ /L)	90,0 ± 4,4
CQO (g O ₂ /L)	146 ± 28
Fosforo Total (mg P/L)	973,4 ± 4,1
Óleos e Gorduras (g/L)	82,4
SST (g/L)	27,4 ± 2,3
Caudal médio (L/dia)	166,0

**Figura 33.** Amostra do efluente das zonas de recepção/expedição e da báscula.

O efluente desta zona, sendo gerado pela pluviosidade nela incidente que arrasta eventuais derrames, pode conter contribuições de todos os produtos expedidos e rececionados, ou seja, biodiesel, glicerina, óleo, metanol e metilato de sódio. A presença destes produtos no efluente reflete-se nos valores determinados para a CBO₅ e CQO que, sendo bastante elevados, evidenciam a existência de uma grande quantidade de matéria orgânica. O mesmo se pode dizer acerca dos Óleos e Gorduras, cujo valor elevado é causado pela presença de biodiesel, glicerina e óleo. No que diz respeito aos SST, para este efluente foi determinado um valor muito elevado que se deve ao facto de o biodiesel degradar o alcatrão do pavimento desta zona, provocando a sua desintegração em pequenos fragmentos que são arrastados pelas escorrências das chuvas.

Como foi dito anteriormente, todos os efluentes gerados pela pluviosidade, ou seja, os efluentes das zonas de armazenamento, das zonas de recepção/expedição e da zona da báscula, são acumulados ao longo do tempo nas bacias de retenção. Durante o período

de tempo que os efluentes permaneceram nas bacias antes de serem recolhidas as amostras analisadas, ocorreram alguns derrames significativos que não foram recolhidos e permaneceram nas bacias de retenção. Para além disso, estando os efluentes expostos ao ar ambiente é possível que uma grande quantidade da água que originalmente os compunha tenha evaporado, tornando-os mais concentrados. Deste modo, as amostras recolhidas têm, provavelmente, uma carga poluente muito mais elevada do que terão no futuro, depois de removidos os efluentes atualmente contidos nas bacias, uma vez que estes apenas devem receber contribuições de derrames de muito pequenas dimensões ocorridos durante a recolha de amostras dos tanques e durante os processos de abastecimento.

4.2.6 Efluente da Unidade das Glicerinas

A caracterização do efluente da unidade das glicerinas é apresentada na Tabela 10, podendo observar-se uma amostra deste efluente na Figura 34.

Tabela 10. Caracterização do efluente da unidade das glicerinas.

Parâmetro	Valor
pH	6,13
CBO ₅ (g O ₂ /L)	253 ± 12
CQO (g O ₂ /L)	487 ± 29
Fosforo Total (mg P/L)	3780 ± 33
Óleos e Gorduras (g/L)	220,4
SST (g/L)	9,44 ± 0,13
Caudal médio (L/dia)	87,8



Figura 34. Amostra do efluente da unidade das glicerinas.

Na unidade das glicerinas é realizado um processo de secagem da glicerina para remoção do metanol nela contido. Deste modo, no efluente poderá existir glicerina e metanol. Como pode ser observado na Figura 34 o efluente é constituído por uma fase aquosa e uma fase rica em gorduras que se acumulam à superfície. A fase rica em gorduras inclui glicerina que, como está presente em grande quantidade confere ao efluente um elevado teor em matéria orgânica, refletido na CBO₅ e na CQO, e uma grande quantidade de Óleos e Gorduras. No entanto, os valores elevados de matéria orgânica devem-se também à presença de metanol. No que diz respeito ao Fósforo Total, este existe em grande quantidade no efluente, uma vez que a glicerina encaminhada para esta unidade foi previamente acidificada com ácido fosfórico, podendo conter um elevado teor de fósforo. Os SST existentes neste efluente devem-se, não só ao facto de este ser gerado na lavagem do chão e, por isso, conter naturalmente sólidos mas também, possivelmente, devido à presença de sais gerados no processo de acidificação da glicerina que tenham permanecido nesta. Por fim, o caudal médio determinado para este efluente é muito menor que para os restantes efluentes gerados nas zonas exteriores, uma vez que este é gerado por lavagens do chão que são realizadas pontualmente, numa área de pequenas dimensões comparativamente às outras áreas exteriores.

O efluente gerado nesta unidade tem uma composição muito variável, uma vez que, em algumas situações, não contém uma quantidade de gordura à superfície muito significativa, verificando-se noutros momentos a presença dessa fase rica em gorduras, que é o caso da amostra da Figura 34. No entanto, como esta unidade é lavada com detergente aparentemente existe sempre bastante gordura emulsionada na fase aquosa.

4.3 Identificação e avaliação de opções de gestão dos efluentes

4.3.1 Efluentes originados pela pluviosidade

Como foi explicado anteriormente, apesar de as caracterizações realizadas para os efluentes gerados pela pluviosidade evidenciarem valores muito elevados, espera-se que na realidade estes efluentes tenham uma carga poluente muito reduzida. Deste modo, considerou-se como uma possibilidade de gestão o seu envio para a ETAR

existente no parque industrial. No entanto, para que seja possível realizar esse envio, é necessário cumprir as especificações de admissão definidas pela referida ETAR, que se encontram descritas na Tabela 11.

Tabela 11. Especificações de entrada do efluente na ETAR do parque industrial.

Parâmetro	Valor
Óleos e Gorduras (mg/L)	50
SST (mg/L)	100

Uma vez que os valores de entrada na ETAR do parque industrial são bastante reduzidos, para garantir que o efluente enviado não ultrapassa esses valores, os efluentes originados pela pluviosidade passariam primeiramente pela ETAR existente na empresa. Como se espera que os efluentes sejam muito pouco carregados em termos de carga poluente, o tratamento realizado pela ETAR da empresa será suficiente para promover à saída as quantidades admissíveis de Óleos e Gorduras e SST. No entanto, será necessário comprovar futuramente essa suposição, analisando o efluente à saída da ETAR.

4.3.2 Efluentes originados por operações de limpeza

Na revisão bibliográfica realizada foram encontradas várias referências à recuperação de biodiesel e FFA's através de processos de acidificação e separação de fases do efluente da indústria de biodiesel, com uma redução simultânea da carga poluente da fase aquosa. Deste modo, optou-se por avaliar o alcance de uma abordagem semelhante aplicada ao efluente em estudo. Como esta abordagem apenas faz sentido no caso do efluente ser muito rico em gorduras ou conter gorduras emulsionadas na fase aquosa, procedeu-se à sua avaliação unicamente para os efluentes com essas características, ou seja, os efluentes da unidade de produção e da unidade das glicerinas, que são gerados por operações de limpeza. Para isso foi simulado um efluente constituído por contribuições dos efluentes em questão na proporção dos caudais com que são gerados.

Numa primeira fase do estudo do processo de acidificação foi analisada a eficácia de três diferentes ácidos, para um mesmo pH final de 2,5, de modo a avaliar qual o ácido mais eficaz na redução da carga poluente contida na fase aquosa após decantação. A

eficácia de redução foi analisada em termos de CQO e Óleos e Gorduras, uma vez que este processo facilita a separação das gorduras contidas na fase aquosa, influenciando assim a quantidade de matéria orgânica e de Óleos e Gorduras nela existente. Os mesmos parâmetros foram analisados para uma amostra que apenas tinha sido submetida a um processo de decantação. Uma vez determinado qual o ácido cuja utilização seria mais vantajosa, foi analisada a sua eficácia na redução dos mesmos parâmetros da fase aquosa, para valores finais de pH entre 2,5 e 4,5.

Os ácidos avaliados na primeira fase do ensaio foram o sulfúrico, o clorídrico e o fosfórico, uma vez que este último é o ácido utilizado atualmente no processo produtivo da empresa. Na Figura 35 podem observar-se a amostra não acidificada e as amostras acidificadas com os diferentes ácidos após decantação.



Figura 35. Amostra não acidificada (à esquerda) e amostras acidificadas com ácido fosfórico, sulfúrico e clorídrico (respetivamente) após decantação.

Na Tabela 12 podem observar-se os resultados obtidos no ensaio, ou seja, os valores determinados para a CQO e os Óleos e Gorduras das várias amostras, bem como a percentagem de remoção a que esses valores correspondem.

Tabela 12. Resultados dos ensaios de acidificação até pH 2,5 com ácido fosfórico, sulfúrico e clorídrico.

	Efluente bruto	Amostra não acidificada*	Amostra acidificada com ácido fosfórico*	Amostra acidificada com ácido sulfúrico*	Amostra acidificada com ácido clorídrico*
CQO (g O₂/L)	858	215	188	182	187
% de remoção (comparativamente ao efluente bruto)	-	75,0	78,1	78,8	78,2
% de remoção (comparativamente à amostra não acidificada)	-	-	12,5	15,3	13,0
Óleos e gorduras (g/L)	664	2,33	0,505	0,478	0,471
% de remoção (comparativamente ao efluente bruto)	-	99,6	99,9	99,9	99,9
% de remoção (comparativamente à amostra não acidificada)	-	-	78,4	79,5	79,8

*correspondente à fração aquosa

Os resultados apresentados na Tabela 12 permitem verificar que, no que diz respeito à CQO, o ácido sulfúrico é o que permite a obtenção de uma percentagem de remoção mais elevada, seguido do ácido clorídrico e do fosfórico, respetivamente. Foram conseguidas remoções entre os 78 e 79% nas amostras acidificadas, enquanto que sem a adição de ácido o processo de decantação permitiu uma remoção de 75% da CQO. Estes valores são superiores aos obtidos nos estudos anteriormente referidos nos quais foi testada uma abordagem semelhante e se alcançaram remoções apenas de cerca de 40% de CQO[4,16,17,19]. Apesar de as percentagens de remoção conseguidas com o processo de acidificação não serem muito superiores à conseguida sem acidificação, a redução no valor da CQO é bastante significativa, tendo-se conseguido uma diminuição próxima dos 30 g O₂/L nas amostras acidificadas comparativamente à amostra não acidificada.

Para os Óleos e Gorduras o ácido que permitiu uma maior percentagem de remoção foi o ácido clorídrico. Neste caso, tanto nas amostras acidificadas como na não

acidificada foram conseguidas remoções muito próximas dos 100%, o que corresponde aos resultados referenciados na revisão bibliográfica. Do mesmo modo que para a CQO, apesar de as percentagens de remoção serem próximas com e sem o processo de acidificação, este processo permitiu uma diminuição adicional próxima dos 1,5 g/L.

Como as percentagens de remoção conseguidas foram muito próximas para os três ácidos estudados, decidiu-se prosseguir à segunda fase do ensaio, que consistiu na variação do pH final, utilizando o ácido fosfórico. Optou-se por este ácido devido às vantagens associadas ao facto de ser o ácido utilizado no processo produtivo, nomeadamente pela facilidade de aquisição e disponibilidade deste na empresa e pela não exigência da compra de um reagente adicional e dos respetivos equipamentos adequados à sua utilização.

O ensaio foi assim repetido utilizando ácido fosfórico na acidificação de duas amostras até um pH final de 3,5 e 4,5, permitindo a análise da eficácia do processo de decantação realizado a quatro diferentes valores de pH, 2,5, 3,5, 4,5 e aproximadamente 6,5 que corresponde ao processo sem acidificação. Na Tabela 13 estão descritos os resultados obtidos relativamente aos valores da CQO, Óleos e Gorduras e percentagem de remoção. Nas Figuras 36 e 37 são apresentados dois gráficos representativos da variação da percentagem de remoção de CQO e Óleos e Gorduras, respetivamente, em função do pH final.

Tabela 13. Resultados do ensaio de acidificação com ácido fosfórico a diferentes valores de pH final.

	pH ≈ 6,5	pH = 4,5	pH = 3,5	pH = 2,5
CQO (g O₂/L)	215	207	205	188
% de remoção (comparativamente ao efluente bruto)	75,0	75,8	76,1	78,1
% de remoção (comparativamente à amostra não acidificada)	-	3,4	4,5	12,5
Óleos e gorduras (g/L)	2,33	1,26	1,29	0,505
% de remoção (comparativamente ao efluente bruto)	99,6	99,8	99,8	99,9
% de remoção (comparativamente à amostra não acidificada)	-	46,1	44,8	78,4

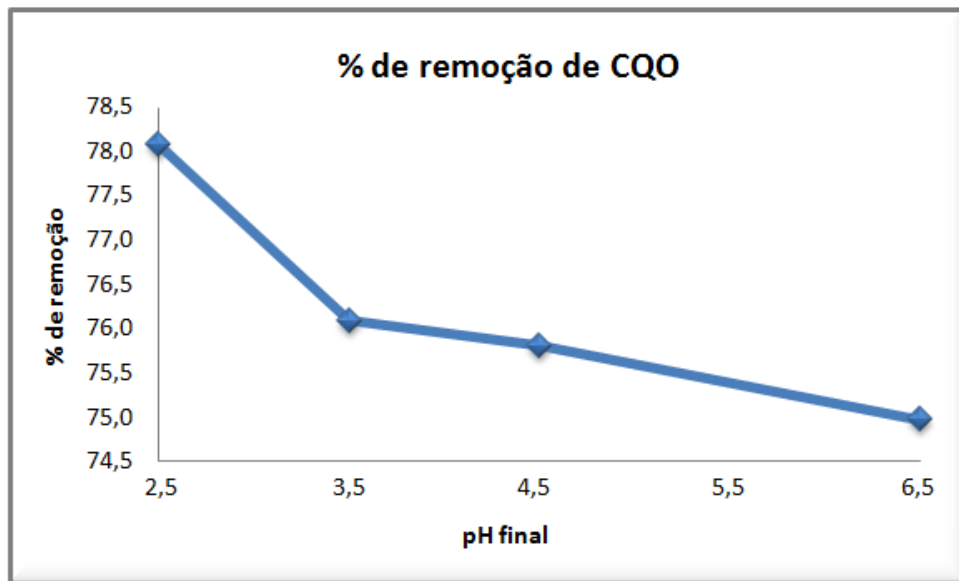


Figura 36. Variação da percentagem de remoção de CQO em função do pH final.

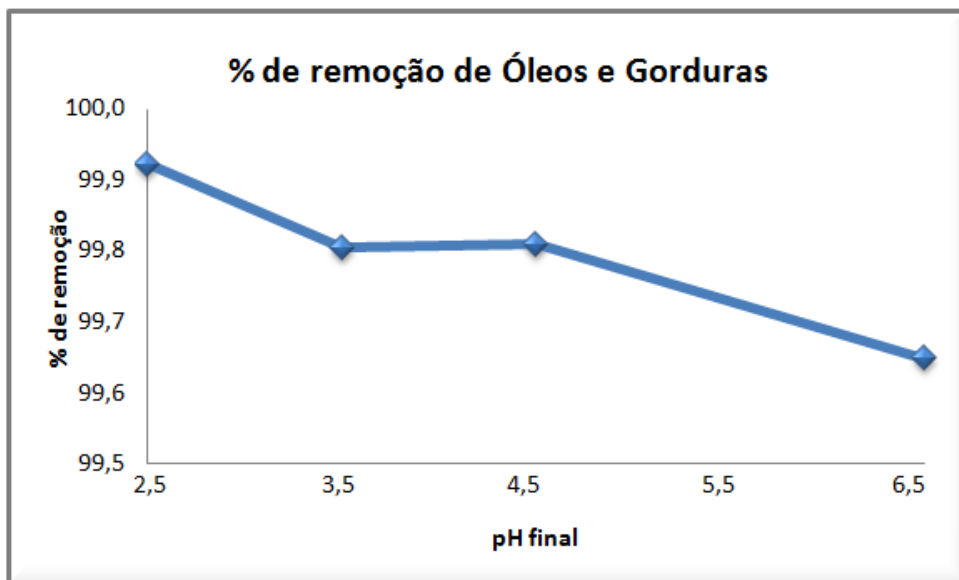


Figura 37. Variação da percentagem de remoção de Óleos e Gorduras em função do pH final.

Analisando a Tabela 13 e as Figuras 36 e 37 verifica-se que, de uma forma geral, as percentagens de remoção, tanto no que diz respeito à CQO como aos Óleos e Gorduras, aumentam à medida que o pH final diminui, como era de esperar. Apesar de as percentagens de remoção serem muito próximas para os diferentes valores de pH final, os valores conseguidos para os parâmetros em análise com um pH final de 2,5 são substancialmente menores que os obtidos para os restantes. Os processos de acidificação até pH 3,5 e 4,5 permitiram reduções aproximadamente iguais entre si. Comparativamente à amostra não acidificada, a redução de CQO conseguida foi

inferior a 10 g O₂/L. No entanto, para um pH de 2,5 foi obtida uma redução superior a 25 g O₂/L. Do mesmo modo, para os Óleos e Gorduras, nos ensaios a pH 3,5 e 4,5 foram conseguidas remoções muito próximas entre si e menores que a conseguida com um pH final de 2,5. Enquanto que para os pH mais elevados, comparativamente à amostra não acidificada, foi conseguido um aumento da remoção de Óleos e Gorduras de cerca de 1,0 g/L, com o pH de 2,5 foi conseguido um aumento de cerca de 1,8 g/L. Deste modo, concluiu-se que, de entre os pH estudados, o valor de 2,5 é o que permite a obtenção de melhores resultados.

4.3.2.1 Fase rica em gorduras

Uma vez definido qual o pH mais eficaz para o processo de acidificação, procedeu-se à análise das modificações conseguidas na fase rica em gorduras através desse processo, de modo a avaliar a possibilidade de valorização. Para isso foram analisadas a fase rica em gorduras da amostra não acidificada e da amostra acidificada com ácido fosfórico até pH 2,5.

Numa primeira fase, de modo a identificar os componentes das amostras, foi realizada uma análise através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). No Anexo A encontra-se a descrição do fundamento do método de análise referido e do procedimento analítico realizado. Na Figura 38 podem observar-se os espectros de absorção obtidos para as duas amostras analisadas.

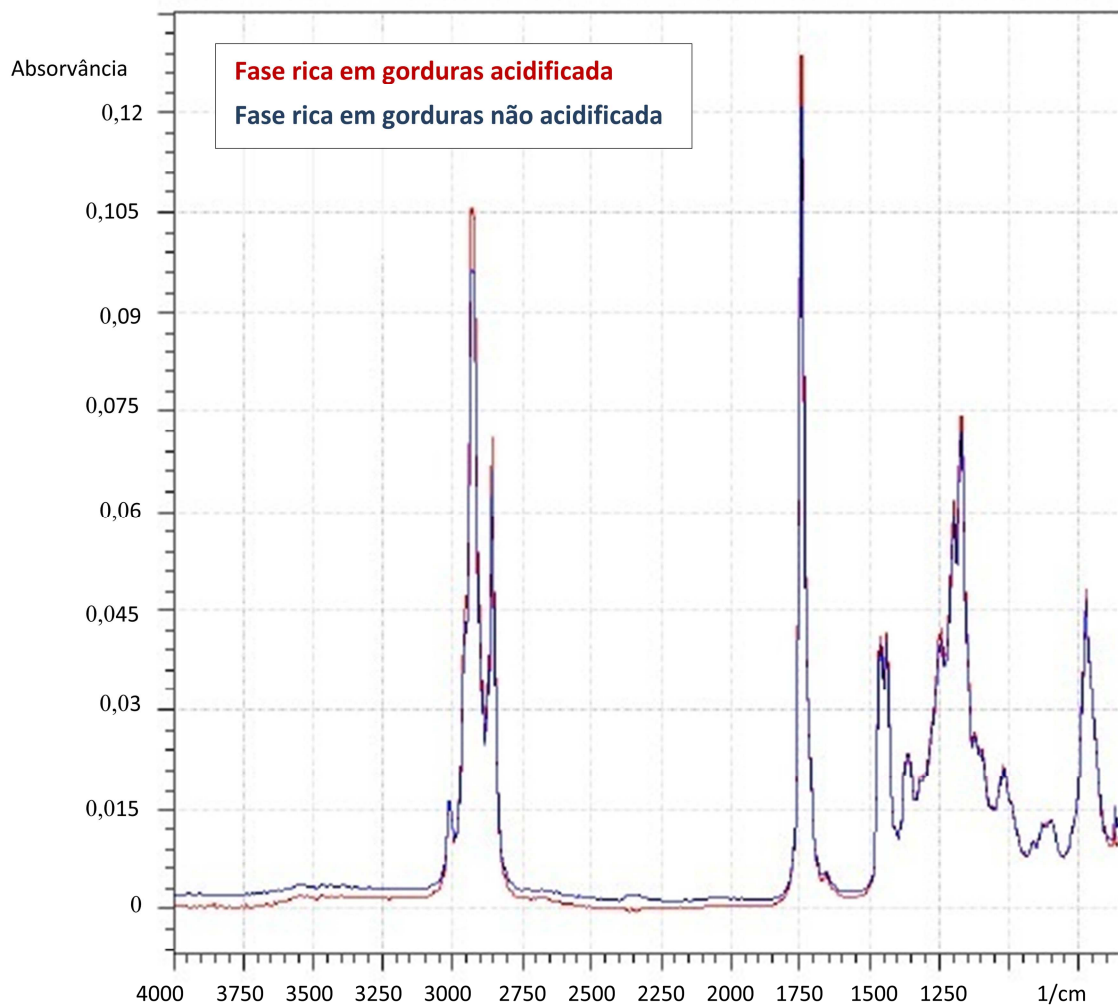


Figura 38. Espectros de absorção da fase rica em gorduras acidificada e não acidificada

Da análise da Figura 38 verifica-se que os dois espectros são coincidentes, evidenciando os mesmos picos, tanto no que diz respeito ao comprimento de onda como à absorvância. Deste modo é possível concluir que o constituinte principal das duas amostras é o mesmo e que, como tal, o processo de acidificação não gerou transformações na composição principal da fase rica em gorduras do efluente.

Os espectros obtidos foram comparados com espectros de referência de várias substâncias, tendo sido conseguida correspondência com o espectro de biodiesel. Na Figura 39 encontram-se os espectros obtidos para as amostras e o espectro de referência de biodiesel.

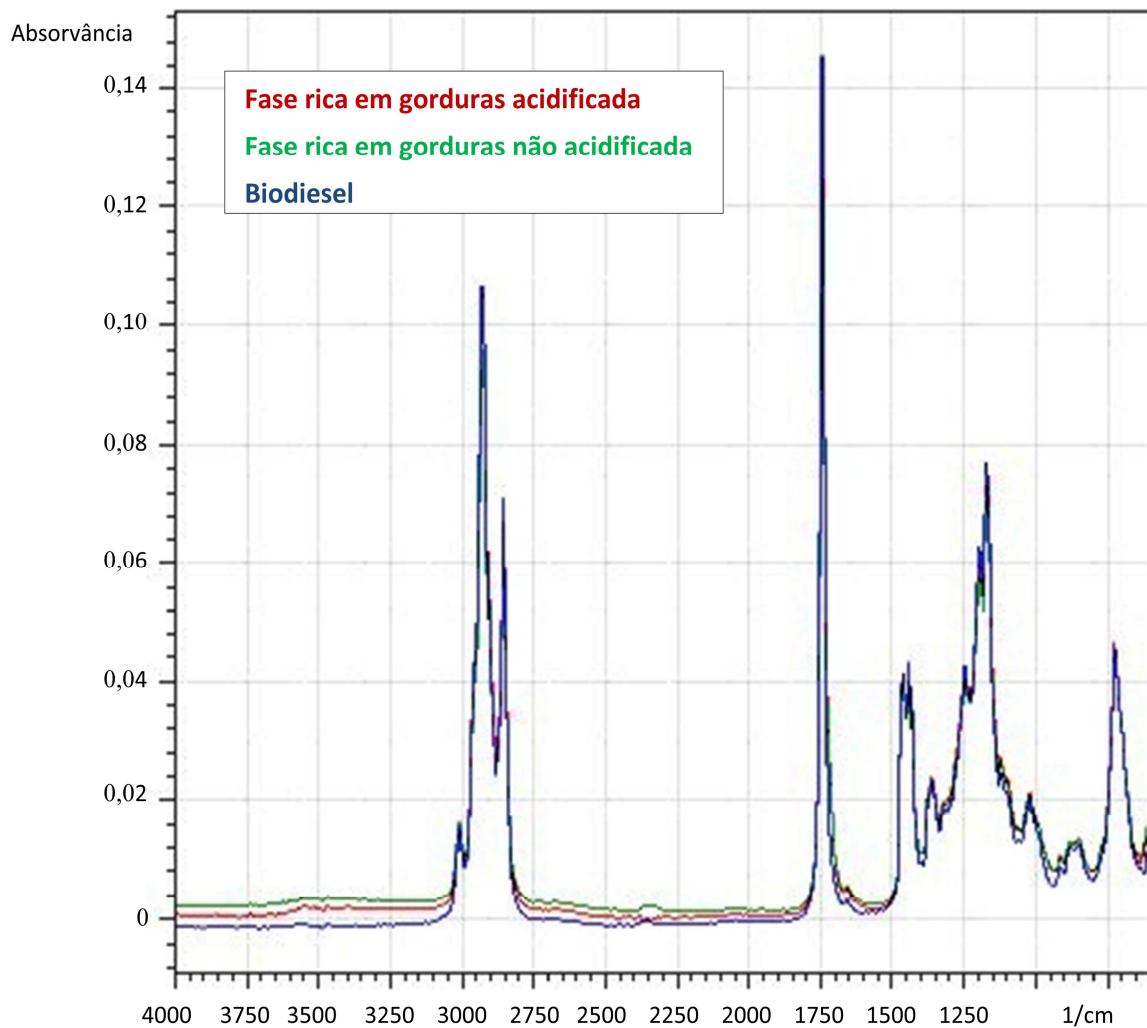


Figura 39. Espectros de absorção da fase rica em gorduras acidificada e não acidificada e de biodiesel.

Observando a Figura 39 verifica-se que os três espectros coincidem mais uma vez em todos os picos, o que evidencia que a fase rica em gorduras, tanto da amostra acidificada como da não acidificada, é constituída por biodiesel. Deste modo, uma possibilidade de valorização da fase rica em gorduras do efluente em análise é o reprocessamento do biodiesel que a constitui.

Como não existe biodiesel no efluente da unidade das glicerinas, o biodiesel recuperado da mistura dos efluentes tem origem apenas no efluente da unidade de produção. Como o efluente da unidade das glicerinas contém gorduras emulsionadas é necessário que este passe pelo processo de acidificação. No entanto, não se justifica a realização do processo de acidificação separadamente para o efluente da unidade das glicerinas porque, como este contém uma quantidade de gorduras muito variável, que

por vezes não é significativa em termos de possível valorização, não se justifica criar um sistema de valorização separadamente para este efluente.

Para que o biodiesel possa ser reprocessado este tem de ter algumas características fundamentais, de modo a não comprometer o processo produtivo. Uma dessas características é a ausência de água ou a sua presença numa quantidade muito baixa, uma vez que, como foi explicado anteriormente, a presença de água leva à formação de sabões durante o processo produtivo. Do mesmo modo, é também necessário que o biodiesel não contenha sabões. Para avaliar a possibilidade de reprocessamento do biodiesel recuperado do efluente procedeu-se à análise dos teores de água e de sabões. Foi analisado o biodiesel recuperado da amostra acidificada e da não acidificada, de modo a averiguar se, no que diz respeito à valorização da fase rica em gorduras, o processo de acidificação produz alguma melhoria.

Na Tabela 14 encontram-se descritos os resultados obtidos nas análises dos teores de água e de sabão. O teor de água foi determinado através do método de Karl-Fisher, cujo fundamento e descrição são apresentados no Anexo A. Relativamente ao teor de sabões, este foi determinado por um processo de titulação, igualmente fundamentado e descrito no Anexo A.

Tabela 14. Teores de água e de sabão do biodiesel recuperado da mistura dos efluentes da unidade de produção e da unidade das glicerinas.

Amostra	Teor de água (ppm)	Teor de sabão (ppm)
Não acidificada	32 418	2132
Acidificada a pH 2,5	3751	0

Analisando a Tabela 14 verifica-se que o processo de acidificação elimina totalmente os sabões existentes no biodiesel, o que era de esperar uma vez que o ácido tem a capacidade de desintegrar os sabões. No que diz respeito ao teor de água, o valor determinado para a amostra acidificada é cerca de dez vezes menor que o da amostra não acidificada.

Os valores aceitáveis para que o biodiesel possa ser reprocessado são dependentes da percentagem que esse biodiesel irá representar na corrente de entrada no processo produtivo. Como foi explicado na descrição do processo produtivo, a corrente de entrada de matérias-primas é constituída por óleo e biodiesel a reprocessar. Para

garantir o bom funcionamento do processo, é necessário que essa corrente não contenha sabões e que o seu teor de água não ultrapasse os 600 ppm. Deste modo, o teor de água aceitável no biodiesel é aquele que, de acordo com a percentagem a que se pretende reprocessar, permita que na mistura de óleo e biodiesel que constitui essa corrente o teor de água não seja superior a 600 ppm.

Sabendo que o óleo utilizado contém teores de água entre os 300 e 400 ppm e assumindo o valor mais elevado, ou seja, de 400 ppm, foi possível determinar que, reprocessando uma quantidade de biodiesel correspondente a 5% da corrente de entrada, é possível que este contenha um teor de água de 4400 ppm. Os cálculos realizados para determinação desse valor estão descritos no Anexo D. Deste modo, sendo o teor de água do biodiesel recuperado da amostra acidificada aproximadamente de 3700 ppm, é possível que esse biodiesel seja reprocessado numa quantidade correspondente a 5% da corrente de entrada, havendo ainda uma folga no valor do teor de água, garantindo que mesmo que eventualmente o teor de água seja superior não irão ocorrer problemas no processo.

Outra possibilidade de gestão da fase rica em gorduras separada dos efluentes em questão seria a sua não valorização, continuando a ser recolhida pela entidade externa que atualmente faz a gestão da totalidade dos efluentes.

4.3.2.2 Fase aquosa

Como possibilidade de valorização da fase aquosa separada do efluente global, composto pelos efluentes da unidade de produção e da unidade das glicerinas, considerou-se a hipótese de adicioná-la à glicerina. A glicerina produzida atualmente na empresa tem um teor de humidade que ronda os 3%, no entanto, as condições de comercialização mantêm-se se esse teor for de 10%. Como tal, é possível adicionar água à glicerina, aumentando a quantidade produzida devido ao aumento do seu volume, sem que ocorra nenhuma penalização no seu valor comercial.

Os parâmetros de qualidade da glicerina são o seu teor em humidade, sais de ácidos orgânicos, matéria orgânica que não é glicerina (MONG) e metanol. Como o metanol é contabilizado separadamente, os constituintes que contribuem para o teor de MONG são apenas biodiesel e óleo. A fase aquosa que se pretende adicionar à glicerina

contém metanol, sais de ácidos orgânicos e óleos e gorduras, constituídos por biodiesel, óleo e glicerina. Assim, a adição desta fase aquosa à glicerina poderá ter impacto no teor de MONG, no teor de metanol e no teor de sais, sendo necessário avaliar esse impacto de modo a validar essa opção. É também necessário garantir que o teor de glicerina não é inferior a 80%.

Uma vez que não existe na empresa nenhuma metodologia implementada para a determinação do teor de metanol, não foi possível avaliar o impacto neste parâmetro, tendo sido realizada essa avaliação apenas para o teor de MONG e para o teor de sais. Como foi dito anteriormente, o teor de MONG é afetado pela presença de biodiesel e óleo. No que diz respeito à fase aquosa do efluente, considerou-se que a quantidade de Óleos e Gorduras nela existente corresponderia à MONG adicionada à glicerina. No entanto, na realidade, esse valor deverá ser ainda menor, uma vez que o parâmetro Óleos e Gorduras contabiliza não só biodiesel e óleo mas também glicerina. Do mesmo modo que para o teor de metanol, também não existe na empresa nenhuma metodologia para determinação do teor de sais. Por isso, para realizar a avaliação do impacto neste parâmetro considerou-se que todos os sólidos suspensos existentes na fase aquosa seriam sais, garantindo assim que na realidade o teor de sais não é superior a esse valor. Deste modo, procedeu-se à determinação dos SST da fase aquosa da amostra não acidificada e da amostra acidificada, tendo sido obtidos valores de 210 e 13 mg/L, respetivamente.

Na Tabela 15 encontra-se descrita uma composição típica da glicerina produzida na Bioportdiesel e a composição teórica que esta passaria a ter no caso de ser adicionada a fase aquosa do efluente, separada após acidificação e decantação, na quantidade necessária para perfazer um teor de humidade de 10%. No Anexo E estão descritos os cálculos realizados para obter a referida composição teórica.

Tabela 15. Composição típica da glicerina produzida e composição teórica após adição da fase aquosa do efluente acidificado e decantado.

Parâmetro	Caracterização típica	Caracterização teórica
Teor de glicerina (%)	88,80	82,43
Teor de água (%)	3,05	10,00
Teor de sais de ácidos orgânicos (%)	4,42	4,10
Teor de MONG (%)	2,86	2,66
Teor de metanol (%)	0,87	0,81

Como se pode verificar pela análise da Tabela 15, ao adicionar à glicerina a fase aquosa acidificada até um teor de humidade de 10%, o teor de MONG diminui, devido à diluição que essa adição representa. Do mesmo modo, o teor de glicerina também diminui, não descendo no entanto abaixo do valor mínimo, ou seja, 80%. No que diz respeito ao teor de metanol, apesar de este também ter sofrido uma redução, é possível que na realidade tal não aconteça, uma vez que não foi considerada a quantidade de metanol existente na fase aquosa. No entanto, sendo o valor máximo admissível para este de 4%, seria necessária uma grande quantidade de metanol para ultrapassar esse limite. Por fim, relativamente ao teor de sais, à semelhança do que se verificou para o teor de MONG, este também sofreu uma diminuição devido à diluição gerada pela adição da fase aquosa. Com base na composição obtida, é possível aferir que a fase aquosa pode ser adicionada à glicerina sem afetar significativamente a sua qualidade. No entanto, para validar de uma forma absoluta a opção considerada seria necessário realizar ensaios no sentido de determinar o teor de metanol da glicerina após a adição da fase aquosa do efluente. Para além disso, uma vez que a caracterização realizada é apenas teórica, os restantes valores teriam também de ser validados.

Como os valores obtidos para a composição teórica geraram uma alteração muito pouco significativa, decidiu-se realizar uma análise semelhante considerando a adição da fase aquosa do efluente separada apenas após um processo de decantação, ou seja, não acidificada. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 16. Os cálculos realizados estão também descritos no Anexo E.

Tabela 16. Caracterização teórica da glicerina após adição da fase aquosa do efluente decantado.

Parâmetro	Caracterização teórica
Teor de glicerina (%)	82,42
Teor de água (%)	10,00
Teor de sais de ácidos orgânicos (%)	4,10
Teor de MONG (%)	2,67
Teor de metanol (%)	0,81

Da análise da Tabela 16 é possível verificar que mesmo a adição da fase aquosa não acidificada não tem impacto significativo na qualidade da glicerina, sendo a composição desta muito semelhante à obtida na hipótese de adição da fase aquosa acidificada. Deste modo pode concluir-se que a fase aquosa decantada e separada do efluente pode ser valorizada através da sua adição à glicerina, independentemente de passar previamente por um processo de acidificação.

Alternativamente à valorização da fase aquosa do efluente, outra possibilidade de gestão é o seu envio para a ETAR, com o objetivo de ser encaminhada posteriormente para a ETAR do parque industrial. Para que o efluente possa ser rececionado na ETAR do parque industrial este tem de corresponder às especificações de entrada por esta definidas, que foram anteriormente descritas na Tabela 11.

Realizando a separação das duas fases constituintes do efluente, as características da fase aquosa não permitem o seu envio direto para a ETAR do parque industrial, uma vez que os seus teores de Óleos e Gorduras e de SST, 2334 mg/L e 210 mg/l respetivamente, são superiores aos valores de admissão. Deste modo, é necessário promover a diminuição desses valores. Uma das possibilidades de promover essa diminuição é a passagem da fase aquosa do efluente pela ETAR da empresa. No entanto, uma vez que a fase aquosa foi analisada depois de sofrer um processo de decantação, no que diz respeito aos SST não é de esperar que a ETAR diminua a sua concentração. O processo de separação de sólidos realizado na ETAR da empresa é um processo de decantação e, como tal, os resultados obtidos nesta serão semelhantes aos obtidos depois de decantar a fase aquosa. Por outro lado, é de esperar que a ETAR atue de uma forma mais eficaz na remoção de Óleos e Gorduras, uma vez que possui equipamentos que promovem a coalescência e retenção de partículas de gordura. Considerando a eficiência máxima de remoção de Óleos e Gorduras definida pelo

fabricante do separador de hidrocarbonetos da ETAR, ou seja, 90%, o valor de Óleos e Gorduras da fase aquosa à saída será de 233 mg/L, uma vez que este é de 2,33 g/L. Este valor é muito superior ao valor de admissão na ETAR do parque industrial, 50 mg/L. Para além disso, mesmo que com o tratamento realizado na ETAR da empresa se conseguisse alcançar o valor de admissão para os Óleos e Gorduras, não seria possível enviar a fase aquosa do efluente para a ETAR do parque devido à sua concentração de SST, uma vez que esta é de 210 mg/L e o valor de admissão na ETAR do parque é de 100 mg/L.

Analisando os valores obtidos para a fase aquosa após um tratamento por acidificação com ácido fosfórico até pH 2,5 seguido de uma decantação, verifica-se que o valor obtido para a concentração de SST, 13,3 mg/L, é menor que o valor de admissão. No que diz respeito aos Óleos e Gorduras, a quantidade presente na fase aquosa, 505 mg/L, continua a ser muito elevada. No entanto, considerando que a passagem da fase aquosa na ETAR da empresa promoveria uma eficiência de remoção de Óleos e Gorduras correspondente à definida pelo fabricante do separador de hidrocarbonetos, ou seja, de 85% a 90%, a quantidade de Óleos e Gorduras existente no efluente à saída seria de 75 mg/L a 50,5 mg/L. Não se considerou a eficiência de remoção gerada pelo decantador uma vez que a fase aquosa foi analisada depois de um processo de decantação. Apesar de estes valores serem ligeiramente superiores ao valor de admissão é importante ter em consideração que ao enviar este efluente para a ETAR da empresa este sofrerá uma diluição com os efluentes originados pela pluviosidade. Para além disso, outro fator de diluição será também o efluente de caráter doméstico da empresa que é atualmente enviado para a ETAR do parque industrial. Deste modo, considerou-se que o envio da fase aquosa após um processo de acidificação para a ETAR da empresa e o seu posterior encaminhamento para a ETAR do parque industrial constitui uma opção de gestão viável. No entanto, para validar efetivamente essa opção, de futuro será necessário determinar as características do efluente à saída da ETAR da empresa, de modo a verificar se estas correspondem ao esperado.

4.3.3 Definição das opções de gestão

De acordo com as considerações realizadas e os resultados obtidos anteriormente, foram definidas várias opções de gestão dos efluentes. Definiram-se 4 opções de

gestão, A, B, C e D, envolvendo diferentes combinações de abordagens aos vários efluentes e seus componentes. No entanto, no que diz respeito aos efluentes resultantes das escorrências das águas pluviais, a sua forma de gestão é comum a todas as opções, sendo estes encaminhados para a ETAR existente na empresa.

Os efluentes das zonas de armazenamento de óleo e glicerina e de biodiesel, alimentarão a ETAR em contínuo, estando as válvulas de ligação permanentemente abertas, excetuando situações pontuais em que ocorram derrames significativos dos produtos armazenados. Nestas situações as válvulas deverão ser fechadas, impedindo a passagem do derrame para a ETAR, e o derrame deverá ser recolhido e enviado para tratamento no exterior. Relativamente ao efluente das zonas de receção/expedição e da báscula, como foi dito anteriormente, este é encaminhado para um tanque de homogeneização, que não possui ligação à ETAR. Este efluente deverá ser armazenado neste tanque e posteriormente encaminhado por bombagem para a ETAR. Depois do tratamento na ETAR da empresa os efluentes serão enviados para a ETAR do parque industrial, juntamente com o efluente de carácter doméstico. No que diz respeito às gorduras e sólidos separados na ETAR da empresa, estes serão armazenados e encaminhados para tratamento no exterior.

4.3.3.1 Opção A

Esta opção consiste na decantação para separação das duas fases existentes no efluente global constituído pelos efluentes resultantes das operações de limpeza. Uma vez separadas as duas fases, a fase aquosa é adicionada à glicerina e a fase rica em gorduras, constituída por biodiesel, é acidificada, de modo a permitir o seu reprocessamento.

Para realizar as referidas operações foi projetada e dimensionada uma unidade que permitirá realizar a separação das duas fases constituintes do efluente e, posteriormente, a acidificação da fase rica em gorduras, ou seja, do biodiesel que irá ser reprocessado. O esquema representativo desta unidade pode ser observado na Figura 40.

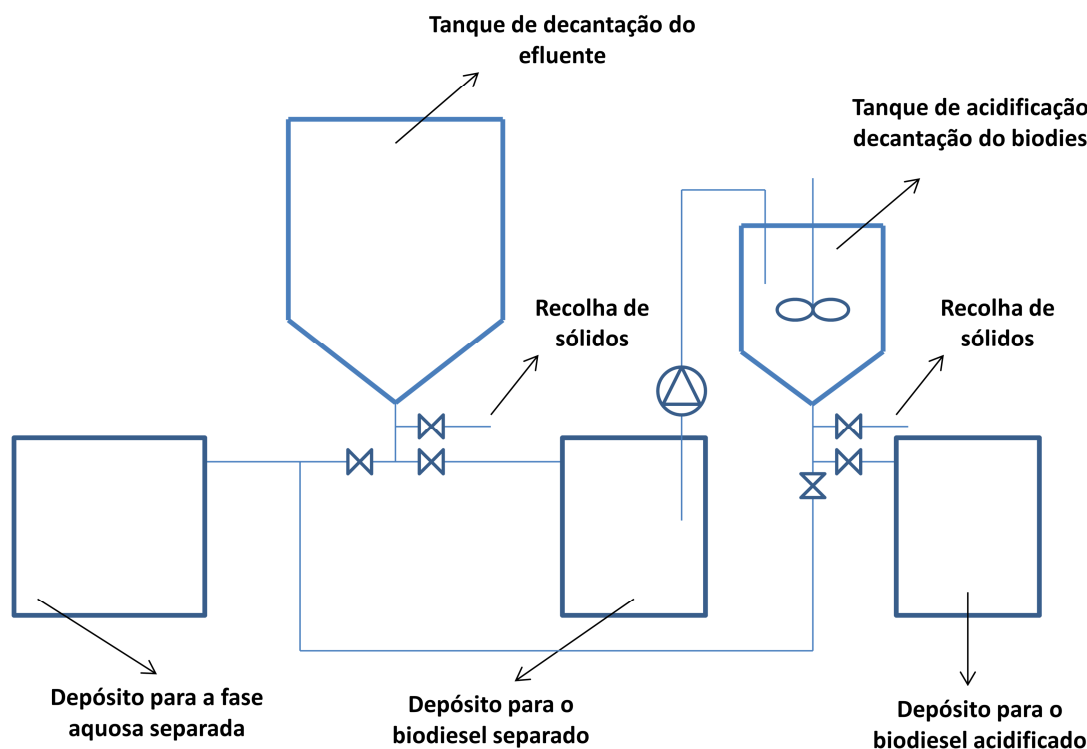


Figura 40. Esquema representativo da unidade de separação do efluente global gerado por operações de limpeza e acidificação do biodiesel a ser reprocessado.

A unidade representada no esquema da Figura 40 foi projetada para ter um funcionamento em *batch*, ou seja, um funcionamento descontínuo que consiste no tratamento sucessivo de porções de efluente. A unidade será constituída por um decantador onde será introduzido o efluente, permanecendo este em repouso de modo a permitir a acumulação dos sólidos no fundo e a flutuação da fase rica em gorduras à superfície. Esse decantador possui na extremidade inferior uma conduta que se bifurca em três condutas secundárias, sendo que uma delas se destina à remoção dos sólidos decantados, outra à recolha da fase aquosa e outra à recolha da fase rica em gorduras. A separação dos sólidos e das duas fases será realizada manualmente e por gravidade através do controlo de válvulas existentes nas referidas condutas. Depois de removidos os sólidos do decantador e armazenados para serem mais tarde encaminhados para tratamento no exterior, a fase aquosa é encaminhada para um depósito, a partir do qual seguirá posteriormente para inserção na glicerina. Do mesmo modo, depois de recolhida a fase aquosa o biodiesel é encaminhado para um depósito, a partir do qual será bombado para um segundo decantador. Neste decantador será adicionado manualmente o ácido fosfórico e o biodiesel será agitado

por um agitador mecânico instalado no equipamento, até se obter um pH homogêneo de 2,5. Depois de alcançado o pH desejado o biodiesel repousará no mesmo decantador para que ocorra a decantação da água nele contida. À semelhança do primeiro decantador, este decantador possui também no fundo uma conduta que se bifurca em três condutas secundárias, que permitirão a recolha dos sólidos, o encaminhamento da água decantada para o depósito destinado à fase aquosa e o encaminhamento do biodiesel acidificado para um terceiro depósito. A partir desse depósito o biodiesel acidificado será posteriormente encaminhado para reprocessamento. Antes de encaminhar a fase rica em gorduras para reprocessamento é necessário verificar se esta é realmente biodiesel, uma vez que como a fase rica em gorduras do efluente provém de derrames ocorridos ao longo do processo é possível que em algumas situações exista nesta fase uma quantidade maioritária de outros componentes, como glicerina e óleo. No caso de se concluir que realmente foi recuperado biodiesel, é necessário verificar se este possui as características necessárias para que possa ser reprocessado.

Como foi dito anteriormente a unidade funcionará em *batch*. Deste modo, esta foi dimensionada para ter a capacidade de receber uma quantidade de efluente gerada em três dias, de acordo com o caudal médio determinado. Assim, quando a unidade se encontrar em funcionamento, será introduzida uma nova porção de efluente no primeiro decantador a cada período de três dias. Esse efluente permanecerá em decantação durante o mesmo período de tempo, ao fim do qual será feita a separação e o encaminhamento do biodiesel para o segundo decantador. Quando for realizada a separação, uma nova quantidade de efluente poderá ser introduzida no primeiro decantador. Durante o período de decantação dessa nova quantidade de efluente, o biodiesel separado será acidificado e decantado no segundo decantador.

Na Tabela 17 estão descritas as características dimensionais da unidade projetada. No Anexo F é feita a descrição e justificação de todas as decisões e considerações realizadas no projeto e dimensionamento.

Tabela 17. Características dimensionais da unidade projetada para tratamento dos efluentes gerados por operações de limpeza.

Equipamento	Parâmetro	Descrição/Valor
Primeiro de cantador	Forma	Cilíndrico-cônica
	Material	PEAD ou PPR
	Volume útil	3,0 m ³
	Distância do fundo ao solo	1,2 m
Segundo decantador	Forma	Cilíndrico-cônica
	Material	PEAD ou PPR
	Volume útil	0,7 m ³
	Distância do fundo ao solo	> 1,0 m
Depósito da fase aquosa	Material	PEAD ou PPR
	Volume útil	2,8 m ³
	Altura útil	1,0 m
Depósitos de biodiesel	Material	PEAD ou PPR
	Volume útil	0,7 m ³
	Altura útil	1,0 m

4.3.3.2 Opção B

Esta opção envolve a acidificação e posterior decantação do efluente global constituído pelos efluentes resultantes das operações de limpeza. Depois de acidificado e decantado são separadas as duas fases existentes no efluente, ou seja, a fase aquosa e o biodiesel recuperado. O biodiesel recuperado é reprocessado e a fase aquosa é valorizada pela sua adição à glicerina.

Apesar de não ser necessário acidificar a fase aquosa para que esta possa ser valorizada através da sua adição à glicerina, nesta opção considerou-se a acidificação de todo o efluente, uma vez que nessas condições a unidade de tratamento necessária é mais simples e exige menos manobras operacionais. A unidade de tratamento projetada para a implementação desta opção é esquematicamente representada na Figura 41.

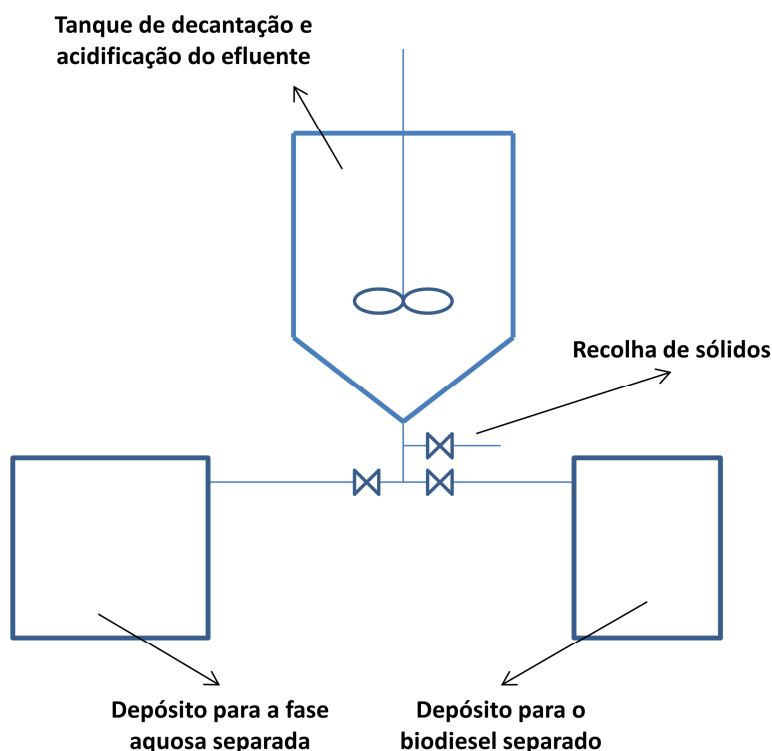


Figura 41. Esquema representativo da unidade de acidificação e separação do efluente global gerado por operações de limpeza.

Neste caso a unidade de tratamento projetada será uma versão simplificada da unidade projetada para a opção A, sendo constituída apenas por um decantador e dois depósitos. Esse decantador e os depósitos terão as mesmas características que o primeiro decantador da unidade da opção A e os depósitos a ele acoplados. No entanto, neste caso o decantador será equipado com um agitador para realizar o processo de acidificação do efluente. O modo de funcionamento será também semelhante, ou seja, o efluente será introduzido no decantador, ao qual será adicionado manualmente o ácido fosfórico e será agitado até obtenção de um pH homogêneo de 2,5. Depois de acidificado o efluente permanecerá em repouso no decantador durante um período de três dias. Ao fim desse período é feita a separação manual por gravidade dos sólidos e das duas fases que constituem o efluente através das condutas existentes na base do decantador. Depois de recolhidos os sólidos que serão posteriormente encaminhados para tratamento no exterior, é feita a separação da fase aquosa encaminhando-a para o respectivo depósito, a partir do qual esta é depois enviada para ser inserida na glicerina. De seguida é separado o biodiesel para o outro depósito, sendo este depois encaminhado para reprocessamento. A cada

período de três dias, depois de separados os vários componentes do efluente, será introduzida no decantador uma nova quantidade de efluente a tratar.

4.3.3.3 Opção C

À semelhança da opção B, esta opção envolve a acidificação do efluente global constituído por todos os efluentes resultantes das operações de limpeza, ou seja, os efluentes da unidade de produção e da unidade das glicerinas. O efluente é acidificado e decantado, de modo a permitir a separação da fase aquosa e da fase rica em gorduras. Depois de separadas as fases, a fase aquosa é encaminhada para a ETAR da empresa e o biodiesel recuperado é valorizado através do seu reprocessamento.

Deste modo, a unidade de tratamento necessária à implementação desta opção será igual à da opção B, sendo constituída pelos mesmos elementos, com as mesmas características e o mesmo modo de funcionamento. Uma vez separada a fase aquosa do efluente, esta será encaminhada para o tanque de homogeneização que recebe o efluente das zonas de receção/expedição e da báscula, sendo posteriormente enviada para a ETAR por bombagem juntamente com o restante efluente. O efluente à saída da ETAR da empresa é depois encaminhado para a ETAR do parque industrial juntamente com o efluente de carácter doméstico.

4.3.3.4 Opção D

Nesta opção nenhuma fração do efluente global, constituído pelos efluentes resultantes das operações de limpeza, é acidificada, sendo apenas realizada uma decantação de modo a permitir a separação da fase rica em gorduras e da fase aquosa. Como não é realizada a acidificação, o biodiesel que constitui a fase rica em gorduras não reúne as características que permitem o seu reprocessamento e, como tal, esta fase é encaminhada como resíduo para tratamento no exterior. Por sua vez a fase aquosa é adicionada à glicerina, sendo assim valorizada.

A unidade de tratamento necessária para esta opção será igual e terá o mesmo modo de funcionamento da unidade das opções B e C, no entanto, o decantador não será equipado com o sistema de agitação, uma vez que o efluente é apenas decantado.

4.3.4 Avaliação económica

De modo a possibilitar uma comparação entre as várias opções de gestão definidas, foi realizada uma avaliação económica de cada uma delas, tendo sido determinado o orçamento mensal previsto para todas as opções. Os valores unitários utilizados no cálculo dos orçamentos, tanto no que diz respeito a despesas como a receitas, são apresentados na Tabela 18. No Anexo G, a título de exemplo, é feita a descrição dos cálculos realizados na determinação do orçamento da opção A.

Tabela 18. Valores unitários utilizados no cálculo dos orçamentos das opções de gestão definidas.

Parâmetro	Valor
Custo unitário do envio para tratamento no exterior	70 €/t
Custo unitário do envio para a ETAR do parque industrial	0 €/m ³
Custo unitário do ácido fosfórico	860 €/t
Custo unitário da eletricidade	0,14 €/ kWh
Valor unitário do biodiesel recuperado	1240 €/t
Valor unitário da glicerina	100 €/t

O custo dos serviços realizados na ETAR do parque industrial é constituído por duas parcelas, uma parcela fixa e uma parcela que é proporcional ao volume de água consumido pela empresa. Deste modo, o envio dos efluentes para a ETAR do parque não traz nenhum custo adicional, tendo assim sido considerado um custo nulo para esta parcela. Relativamente ao custo da eletricidade, este foi estimado com base na faturação mensal. No que diz respeito ao valor do biodiesel recuperado, considerou-se que este corresponde ao valor máximo de venda estipulado pela Direção Geral de Energia e Geologia. Do mesmo modo, para determinar o ganho associado ao acréscimo da massa da glicerina pela adição da fase aquosa, considerou-se o valor de venda da glicerina.

Na Tabela 19 é apresentado o saldo mensal determinado para todas as opções de gestão, bem como para a situação atual.

Tabela 19. Saldo mensal da situação atual e das opções de gestão definidas.

Opção	Saldo mensal
A	8746 €/mês
B	8486 €/mês
C	6092 €/mês
D	2424 €/mês
Situação atual	- 2144 €/mês

Como se pode verificar pela análise da Tabela 19, todas as opções de gestão definidas permitem a obtenção de receitas mensais, comparativamente a uma situação atual que se reflete numa despesa mensal superior a 2000 €. De entre as várias opções as mais vantajosas economicamente são as opções A e B, uma vez que estas implicam a valorização de todo o efluente. Entre estas duas a opção A é a que permite a obtenção de uma receita mensal mais elevada, devido ao menor consumo de ácido associado ao facto de apenas ser acidificada a fase rica em gorduras do efluente. A receita obtida com a opção C é menor que as duas primeiras uma vez que esta opção não considera a valorização da fase aquosa do efluente. Por fim, a opção D é a que gera uma receita mensal mais reduzida, devido ao facto de não considerar a valorização da fase rica em gorduras, considerando o seu envio para tratamento no exterior que tem associado um custo bastante elevado. Deste modo, é possível concluir que a opção A é a opção economicamente mais vantajosa.

4.3.5 Definição do plano de gestão

A definição do plano de gestão dos efluentes a implementar futuramente passará pela seleção de uma das opções definidas. Essa seleção deverá ser realizada tendo em consideração não só o benefício económico mas também o benefício ambiental proporcionado por cada uma das opções.

Em termos ambientais, à luz do conceito de ecologia industrial, será mais vantajosa a opção que permitir a máxima valorização. O conceito de ecologia industrial defende que os sistemas industriais devem ter um funcionamento semelhante ao dos sistemas naturais, nos quais os fluxos de energia e de matéria do sistema formam um ciclo fechado. Assim, a valorização de um resíduo pela sua utilização como matéria-prima aproxima o sistema de um ciclo fechado, uma vez que evita a libertação desse fluxo.

No que diz respeito aos aspetos económicos, a valorização máxima será também a melhor forma de gestão, uma vez que permite a transformação de um resíduo que representa encargos económicos num produto com valor[27].

Deste modo, tanto numa perspetiva ambiental como económica, a seleção da opção de gestão a implementar deverá ir ao encontro da opção que permita a valorização da maior fração de efluente. De entre as opções propostas, as opções A e B permitem a valorização de praticamente a totalidade de todo o efluente gerado nas operações de limpeza, não sendo realizado o aproveitamento apenas da fração sólida do efluente. A nível económico estas são também as duas opções que geram um lucro mensal mais elevado. Comparando as duas opções, a opção A gera um maior lucro e implica a utilização de uma menor quantidade de matérias-primas, sendo por isso a mais vantajosa tanto a nível ambiental como económico. No entanto, o processo que esta opção implica é mais complexo e exige um maior esforço de operação. A mesma situação verifica-se comparando as opções A e B com as D e C, que apesar de promoverem uma menor valorização e um menor lucro mensal, implicam unidades de tratamento de maior simplicidade e menor esforço de operação.

Deste modo, todos estes aspetos terão de ser ponderados na seleção da opção que irá definir o plano de gestão de efluentes a implementar futuramente.

5 Conclusões

As crescentes necessidades energéticas mundiais e a forte dependência dos combustíveis fósseis, com todos os problemas associados à sua utilização, levaram à necessidade de investigação e desenvolvimento de novas fontes de energia. Face a estes problemas, os biocombustíveis surgem como uma alternativa de grande importância, nomeadamente ao nível do setor dos transportes, tendo sido desenvolvida legislação no sentido de promover a sua utilização. Sendo o biodiesel um dos biocombustíveis mais promissores, a sua produção mundial tem vindo a aumentar nos últimos anos.

O processo produtivo do biodiesel gera efluentes que necessitam de tratamento e, como tal, têm vindo a ser investigadas várias possibilidades de tratamento e recuperação de componentes contidos nesses efluentes. A Bioportdiesel é uma empresa produtora de biodiesel que se depara com o problema de gestão dos efluentes.

Os efluentes gerados na Bioportdiesel têm duas origens distintas, sendo parte deles originados por escorrências de águas pluviais em zonas exteriores e outra parte por operações de lavagem do chão e de equipamentos. Depois de caracterizados todos os efluentes, foi possível concluir que os efluentes gerados pelas escorrências das águas pluviais poderão ser encaminhados para a ETAR existente na empresa, que permite a remoção de sólidos e gorduras, sendo depois possível encaminha-los para a ETAR do parque industrial onde a empresa se insere.

No que diz aos efluentes com origem em operações de limpeza, uma vez que estes apresentam uma carga poluente muito mais elevada devido em grande parte à elevada quantidade de gorduras que possuem, verificou-se não ser possível geri-los do mesmo modo que os efluentes gerados pela pluviosidade. Assim, foi analisado qual o resultado conseguido aplicando ao efluente global das operações de limpeza um tratamento que consistiu na sua acidificação e posterior decantação. Dessa análise foi possível concluir que, decantando o efluente acidificado com ácido fosfórico até um pH de 2,5, as características da fase aquosa após esse processo permitem o seu envio

para a ETAR da empresa e posteriormente para a ETAR do parque industrial. Verificou-se também que a fase aquosa do efluente, independente de ser realizado ou não o processo de acidificação, pode ser valorizada através da sua introdução na glicerina produzida na empresa como subproduto. Relativamente à fase rica em gorduras do efluente, verificou-se que esta era constituída por biodiesel. A análise do biodiesel recuperado após acidificação e decantação do efluente permitiu verificar que o seu teor de água e de sabão encontram-se dentro de valores aceitáveis para que este possa ser reprocessado. No entanto, o mesmo não se verificou no biodiesel recuperado apenas após decantação. Deste modo, concluiu-se que decantando o efluente depois de este ser acidificado até um pH de 2,5 com ácido fosfórico, a fase rica em gorduras, ou seja, o biodiesel recuperado, pode ser valorizada através do seu reprocessamento.

Combinando as possibilidades de gestão dos diferentes efluentes e dos seus componentes que se verificaram ser aplicáveis, foram definidas quatro opções de gestão que poderão ser adotadas. A avaliação económica das opções definidas permitiu concluir que todas elas geram um saldo mensal positivo, ou seja, a sua aplicação resultará num lucro para a empresa. A opção que se mostrou ser mais vantajosa consiste no envio dos efluentes com origem na pluviosidade para a ETAR, na decantação do efluente global das operações de limpeza para separação das duas fases que o constituem, na valorização da fase aquosa e na acidificação e posterior valorização da fase rica em gorduras. Esta opção é a mais vantajosa tanto a nível económico com ambiental, uma vez que é a opção que permite a valorização da maior fração do efluente global das operações de limpeza, utilizando a menor quantidade de matérias-primas nesse processo. Implementando esta opção é conseguido um lucro mensal estimado de 8746 € comparativamente a uma situação atual que acarreta um custo mensal de 2144 €. No entanto, esta opção é também a que exige uma unidade de tratamento mais complexa e que necessita de um maior esforço de manutenção.

O plano de gestão dos efluentes da Bioportdiesel deverá ser futuramente definido através da seleção de uma das opções definidas. No entanto, para proceder à seleção da opção que irá integrar o plano de gestão será necessário realizar previamente a validação de algumas considerações realizadas na definição das opções propostas. Por

motivos de logística e de limitações temporais não foi possível colocar a ETAR da empresa em funcionamento, impossibilitando a validação efetiva de algumas considerações realizadas relativamente aos resultados conseguidos com o tratamento que esta realiza. Ou seja, no caso de serem enviados para a ETAR da empresa os efluentes com origem na pluviosidade, não foi possível verificar efetivamente se o efluente à saída da ETAR da empresa possui as características que permitem o seu rececionamento na ETAR do parque industrial. O mesmo acontece para a hipótese de envio para a ETAR da fase aquosa do efluente global das operações de limpeza separada após decantação e acidificação. Deste modo, quando no futuro, a ETAR da empresa for colocada em funcionamento, será necessário determinar as características do efluente à saída de modo a verificar se são alcançados os resultados esperados. Outra questão que necessita de confirmação futura está relacionada com a adição da fase aquosa à glicerina, uma vez que foi apenas realizado um cálculo teórico da composição final da glicerina. Para além disso, devido ao facto da impossibilidade de determinação do teor de metanol na fase aquosa, o cálculo teórico realizado não teve em consideração o efeito nesse parâmetro. Assim, de modo a verificar se são obtidos os resultados esperados, será necessário validar futuramente a viabilidade da opção considerada de adição da fase aquosa à glicerina através da realização de ensaios de adição e determinação da composição final da glicerina.

6 Referências Bibliográficas

- [1] Shahid, Ejaz M., e Younis Jamal. 2011. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 (9) (dezembro). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111003248> (acedido em fevereiro de 2012).
- [2] Mekhilef, S., S. Siga, e R. Saidur. 2011. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 (4) (Maio). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110004478> (acedido em fevereiro de 2012).
- [3] BCSD Portugal (Conselho Empresarial para o Desenvolvimento Sustentável). Resumo temático - Energia e Clima - Biocombustíveis. <https://www.wbcds.org/web/publications/Biofuels-Portuguese.pdf> (acedido em fevereiro de 2012).
- [4] Ngamlardpokin, Krit, Sasipan Kumjadpai, Preeya Chatanon, Ungsika Tungmanee, Sulalit Chuenchuanom, Pattaraluk Jaruwat, Prarinya Lertsathitphongs, e Mali Hunsom. 2011. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. *Journal of Environmental Management*. 92 (19) (outubro). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479711001617> (acedido em fevereiro de 2012).
- [5] Rivaldi, Juan Daniel, Boutros Fouad Sarrouh, Rodolfo Fiorilo, e Silvio Silvério da Silva. 2007. Glicerol de biodiesel - Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*. 37. <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio37/glicerol.pdf> (acedido em fevereiro de 2012).
- [6] Ministério da Economia, da Inovação e do Desenvolvimento. 2010. Decreto-Lei nº 117/2010 de 25 de outubro. *Diário da República* - 1.ª Série. 207.
- [7] Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009. *Jornal Oficial da União Europeia*.

- [8] Emerging Markets Online. 2008. Biodiesel 2020: Global Market Survey, Feedstocks Trends and Forecasts. (fevereiro). <http://www.emerging-markets.com/biodiesel/> (acedido em março de 2012).
- [9] Voegelé, Erin. 2011. Report outlines global biodiesel production. Biodiesel Magazine. (agosto). <http://www.biodieselmagazine.com/articles/8016/report-outlines-global-biodiesel-production> (acedido em março de 2012).
- [10] Leung, Dennis Y. C., Xuan Wu, e M. K. H. Leung. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy. 87 (4) (abril). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909004346> (acedido em fevereiro de 2012).
- [11] Gerpen, Jon Van. 2005. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology. 86. (10) (junho). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382004001924> (acedido em fevereiro de 2012).
- [12] Vicente, Gemma, Mercedes Martínez, e José Aracil. 2004. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. Bioresource Technology. 92 (3) (maio). http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=V2nm4AGj7MKj3A25p9H&page=1&doc=1 (acedido em fevereiro de 2012).
- [13] Santori, Giulio, Giovanni Di Nicola, Matteo Moglie, e Fabio Polonara. 2012. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. Applied Energy. 92 (abril). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911006854> (acedido em fevereiro de 2012).
- [14] Behr, Arno, Jens Eilting, Ken Irawadi, Julia Leschinski, e Falk Lindner. 2008. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. Green Chemistry. 10 (1) (janeiro).

http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=General Search&qid=4&SID=V2nm4AGj7MKj3A25p9H&page=1&doc=1 (acedido em fevereiro de 2012).

[15] Kolesárová, Nina, Miroslav Hutnan, Igor Bodík, e Viera Spalková. 2011. Utilization of Biodiesel By-Products for Biogas Production. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*.

http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=General Search&qid=6&SID=V2nm4AGj7MKj3A25p9H&page=1&doc=1 (acedido em fevereiro de 2012).

[16] Jaruwat, Pattaraluk, Sangkorn Kongjao, e Mali Hunsom. 2010. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Conversion and Management*. 51 (3) (março). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890409004142> (acedido em fevereiro de 2012).

[17] Kumjadpai, Sasipan, Krit Ngamlerdpokin, Preeya Chatanon, Prarinya Lertsathitphongs, e Mali Hunsom. 2011. Managment of Fatty Acid Methyl Ester (FAME) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 89 (2) (abril). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.20429/pdf> (acedido em fevereiro de 2012).

[18] Palomino-Romero, Joel A., Otávio M. Leite, Katlin I. Barrios Eguiluz, Giancarlo R. Salazar-Banda, Daniel P. Silva, e Eliane B. Cavalcanti. 2011. Tratamento dos efluentes gerados na produção de biodiesel. *Química Nova*. <http://www.quimicanova.sbq.org.br/qn/No%20Prelo/RV/RV11329.pdf> (acedido em fevereiro de 2012).

[19] Rattanapan, Cheerawit, Aneak Sawain, Thunwadee Suksaroj, e Chaisri Suksaroj. 2011. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination*. 280 (1-3) (outubro). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006321> (acedido em fevereiro de 2012).

- [20] Simate, Geoffrey S., Sunny E. Iyuke, Sehliselo Ndlovu, e Mike Heydenrych. 2012. The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes. *Water Research*. 46 (4) (março).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411007950> (acedido em março de 2012).
- [21] Siles, J. A., M.C. Gutiérrez, M.A. Martín, e A. Martín. 2011. Physical–chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology*. 102 (10) (maio).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411003129> (acedido em fevereiro de 2012).
- [22] Edzwald, James K. 2010. Dissolved air flotation and me. *Water Research*. 44 (7) (abril). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409008525> (acedido em fevereiro de 2012).
- [23] Phukingngam, Darin, Orathai Chavalparit, Dararat Somchai, e Maneerat Ongwandee. 2011. Anaerobic baffled reactor treatment of biodiesel-processing wastewater with high strength of methanol and glycerol: reactor performance and biogas production. *Chemical Papers*. 65 (5) (outubro).
http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=3&SID=Z1DJhDE1B4KAcdaNDNN&page=1&doc=1 (acedido em fevereiro de 2012).
- [24] Sukkasem, Chontisa, Sunee Laehlah, Adilan Hniman, Sompong O’thong, Piyarat Boonsawang, Athirat Rarnngnarong, Mudtorlep Nisoa, e Pansak Kirdtongmee. 2011. Upflow bio-filter circuit (UBFC): Biocatalyst microbial fuel cell (MFC) configuration and application to biodiesel wastewater treatment. *Bioresource Technology*. 102 (22) (novembro). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411012740> (acedido em fevereiro de 2012).
- [25] Feng, Yujie, Qiao Yang, Xin Wang, Yankun Liu, He Lee, e Nanqi Ren. 2011. Treatment of biodiesel production wastes with simultaneous electricity generation using a single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. 102 (1) (janeiro).

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410009168> (acedido em fevereiro de 2012).

[26] Asli, Yuksel, Mitsuru Sasaki, e Motonobu Goto. 2010. A new green technology: hydrothermal electrolysis for the treatment of biodiesel wastewater. *Research on Chemical Intermediates*. 37 (2-5) (abril).

http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=General Search&qid=5&SID=Z1DJhDE1B4KAcdaNDNN&page=1&doc=1 (acedido em fevereiro de 2012).

[27] Keoleian, Gregory A., e Andt Garner. 1994. *Industrial Ecology: An Introduction*. National Pollution Prevention Center, University of Michigan. (agosto).

www.umich.edu/~nppcpub/research/pubs.html (acedido em junho de 2012).

[28] Eaton, Andrew D. 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association.

7 Anexos

7.1 Anexo A

- **CBO₅ – Teste da CBO a 5 dias**

Princípio do método

A Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO) é uma medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica existente numa água residual, através de processos bioquímicos, ou seja, assistidos por microrganismos. A quantidade de oxigênio necessária a esses processos é proporcional à quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por processos bioquímicos.

O método do teste da CBO a 5 dias consiste na incubação de uma amostra durante 5 dias a uma determinada temperatura, determinando-se o oxigênio dissolvido antes e depois do período de incubação, de modo a determinar a quantidade de oxigênio consumida durante esse período.

Reagentes

- Solução tampão de fosfato

Dissolver 4,25 g de KH_2PO_4 , 10,88g de K_2HPO_4 , 22,3 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,85 g de NH_4Cl em água destilada e diluir a 500 ml

- Solução de sulfato de magnésio (MgSO_4)

Dissolver 11,25 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e diluir a 500 ml

- Solução de cloreto de cálcio (CaCl_2)

Dissolver 13,75 g de CaCl_2 em água destilada e diluir a 500 ml

- Solução de cloreto férrico (FeCl_3)

Diluir 0,125g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e diluir a 500 ml

- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 N (para amostra alcalina ou amostra ácida, respetivamente)

Procedimento

Preparação da água de diluição

- Preparar o volume de água de diluição necessário, adicionando as seguintes soluções na proporção de 1 ml de cada solução para 1 L de água destilada:

- Solução tampão de fosfato
- Solução de sulfato de magnésio (MgSO_4)
- Solução de cloreto de cálcio (CaCl_2)
- Solução de cloreto férrico (FeCl_3)

- É necessário que na amostra exista uma população de microrganismos capaz de oxidar a matéria orgânica biodegradável. No caso de essa população não existir é necessário inocular a água de diluição com microrganismos. A inoculação é feita colocando terra em agitação com água destilada. Depois de agitar e repousar é recolhido o sobrenadante e adicionado à água de diluição na proporção de 1 ml de sobrenadante para 1 L de água destilada.

Preparação das amostras

- Verificar o pH da amostra, neutralizando-o se necessário com uma solução de ácido sulfúrico ou uma solução de hidróxido de sódio.

- Fazer as diluições necessárias da amostra com a água de diluição preparada, fazendo um duplicado para cada diluição.

- Colocar as amostras diluídas nas garrafas apropriadas para o ensaio, sendo estas completamente cheias.

- Colocar em duas garrafas apropriadas para o ensaio apenas água de diluição, inoculada se for o caso (ensaio em branco).

- Determinar a concentração inicial de oxigénio dissolvido das amostras e dos brancos através do método de Winkler.

- Incubar as amostras e os brancos a 20°C durante 5 dias.

- Determinar a concentração de oxigénio dissolvido das amostras e dos brancos no final do período de incubação, através do método de Winkler.

A CBO_5 da amostra em $mg\ O_2/L$ é determinada pela seguinte equação:

$$CBO_5 = p \times [(OD_i - OD_f) - (B_i - B_f) \times f]$$

Sendo p o número de vezes que a amostra foi diluída, OD_i a concentração inicial de oxigénio dissolvido da amostra em mg/L , OD_f a concentração de oxigénio dissolvido na amostra no final do período de incubação em mg/L , B_i a concentração inicial de oxigénio dissolvido no branco em mg/L , B_f a concentração de oxigénio dissolvido no branco no final do período de incubação em mg/L e f a fração de água de diluição existente na amostra [28].

- **CQO – Método do refluxo aberto**

Princípio do método

A Carência Química de Oxigénio (CQO) é uma medida da quantidade de oxigénio necessária para oxidar através de processos químicos a matéria orgânica existente numa água residual. A quantidade de oxigénio necessária a esses processos é proporcional à quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada pelos mesmos.

O método baseia-se no facto de a maioria dos compostos orgânicos serem oxidados pelo dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio ácido, à temperatura de ebulição. O ensaio consiste na colocação de uma amostra em fluxo numa solução fortemente ácida, na presença de um excesso quantificado de dicromato de potássio. Depois de digerir a amostra, o dicromato de potássio que não foi reduzido é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal. Conhecendo a quantidade de dicromato de potássio que não foi reduzida é possível determinar a quantidade que foi consumida, permitindo assim a determinação da quantidade da matéria orgânica da amostra em termos de oxigénio equivalente.

Reagentes

- Solução padrão de dicromato de potássio 0,250N (0,0417M)

Dissolver 12,259 g de dicromato de potássio, previamente seco a $150^\circ C$ durante 2 horas, em água destilada e diluir até 1 L

- Solução catalisadora de sulfato de prata (Ag_2SO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4)

Adicionar sulfato de prata em cristais ou pó a ácido sulfúrico concentrado, numa proporção de 5,5 g de sulfato de prata para 1 kg de ácido sulfúrico

- Solução indicadora de ferroína

Dissolver 1,485 g de 1,10 – fenantrolina monohidratada e 695 mg de sulfato de ferro II heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e diluir até 100 ml

- Solução titulante de sulfato ferroso amoniacal (SFA), aproximadamente 0,250N

Dissolver 98 g de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água destilada. Adicionar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado e diluir a 1 L com água destilada

- Sulfato de mercúrio (HgSO_4) em pó

As soluções acima listadas referem-se a ensaios para amostras com um valor de CQO superior a 50 mg O_2/L . No caso de o valor da CQO da amostra ser inferior, a solução de dicromato de potássio 0,250N e a solução titulante de sulfato ferroso amoniacal 0,250N devem ser alteradas para soluções de 0,025N.

Procedimento

O ensaio deve ser realizado em duplicado para a amostra e em duplicado para o branco.

Preparação da amostra para digestão

- Pesar 0,4 g de sulfato de mercúrio e colocar no tubo de digestão.
- Adicionar 20 ml da amostra e misturar bem (no caso da amostra ter muitos cloretos adicionar mais sulfato de mercúrio).
- Adicionar 5 ml de solução catalisadora (sulfato de prata e ácido sulfúrico) e agitar até total dissolução do sulfato de mercúrio.
- Adicionar 10 ml de solução de dicromato de potássio.
- Adicionar 25 ml de solução catalisadora e agitar. A coloração da amostra tem que ficar alaranjada. Se a amostra ficar com coloração verde é necessário proceder à sua diluição.
- Ligar o condensador ao tubo de digestão, colocando-o no digestor a 150°C durante 2 horas.

Determinação do título da solução de SFA

Enquanto a amostra se encontra a digerir é necessário determinar o título da solução de sulfato ferroso amoniacal. Para isso:

- Medir 10 ml da solução padrão de dicromato de potássio e diluir com água destilada até 100 ml.
- Adicionar lentamente 30 ml de ácido sulfúrico concentrado e deixar arrefecer.
- Adicionar 2 ou 3 gotas de indicador.
- Titular com a solução titulante de sulfato ferroso amoniacal, até à viragem de azul esverdeado para vermelho acastanhado.

O título da solução de sulfato ferroso amoniacal é dado pela seguinte equação:

$$N_{SFA} = \frac{V_{DP} \times N_{DP}}{V_{SFA}}$$

Sendo N_{SFA} o título da solução de sulfato ferroso amoniacal que se pretende determinar, V_{DP} o volume de solução de dicromato de potássio, N_{DP} a normalidade da solução de dicromato de potássio e V_{SFA} o volume da solução de sulfato ferroso amoniacal utilizado na titulação.

Determinação da CQO

Depois de decorridas as 2 horas de digestão:

- Deixar a amostra arrefecer até à temperatura ambiente.
- Lavar o condensador com um pouco de água destilada.
- Transferir a amostra para um matraz.
- Lavar o tubo de digestão com água destilada e adicionar essa água ao matraz.
- Adicionar 2 gotas de indicador à amostra.
- Titular com a solução titulante de sulfato ferroso amoniacal, até à viragem de cor para castanho.

A CQO da amostra, em mg O₂/L, é dada pela seguinte equação:

$$CQO = \frac{(V_{SFA,branco} - V_{SFA,amostra}) \times N_{SFA} \times 8000}{V_{amostra}}$$

Sendo $V_{SFA,branco}$ o volume de solução de sulfato ferroso amoniacal utilizado na titulação do branco em ml, $V_{SFA,amostra}$ o volume da solução de sulfato ferroso amoniacal utilizado na titulação da amostra em ml, N_{SFA} a normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal e $V_{amostra}$ o volume de amostra utilizado em ml. O fator 8000 representa o peso em milequivalentes do oxigénio multiplicado por 1000 ml/L [28].

- **Fósforo total – Método do ácido ascórbico**

Princípio do método

O fósforo existe nas águas naturais e nas águas residuais quase que apenas na forma de fosfatos. Os fosfatos são classificados como ortofosfatos, fosfatos condensados e fosfatos organicamente ligados. O método do ácido ascórbico permite a determinação dos ortofosfatos. A sua aplicação para determinação do fósforo total implica uma preparação da amostra que tem como objetivo oxidar a matéria orgânica de modo a libertar o fósforo na forma de ortofosfatos.

A preparação da amostra consiste num método de digestão com persulfato de amónia $((NH_4)_2S_2O_8)$.

O método do ácido ascórbico baseia-se no facto de o molibdato de amónia $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ e o tartarato antimonial de potássio $(C_8H_4K_2O_{12}Sb_2)$ reagirem num meio ácido com os ortofosfatos, formando ácido fosfomolibdico, que é reduzido a azul de molibdénio intensamente colorido pelo ácido ascórbico. A concentração de azul de molibdénio, que é proporcional à concentração de ortofosfatos, é depois determinada por espectrometria.

Reagentes

Preparação da amostra

- Solução aquosa indicadora de fenolftaleína
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4)

300 ml de ácido sulfúrico concentrado diluídos a 1 L com água destilada

- Persulfato de amónia sólido ou persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) sólido
- Hidróxido de sódio 1N

Determinação do fósforo

- Solução de ácido sulfúrico 5N

70 ml de ácido sulfúrico concentrado diluídos a 500 ml com água destilada

- Solução de tartarato antimonial de potássio

Diluir 1,3715 g de $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$ em 400 ml de água destilada e perfazer o volume até 500 ml com água destilada

- Solução de ácido ascórbico 0,1M

Dissolver 1,76 g de ácido ascórbico em 100 ml de água destilada

- Solução de molibdato de amónia

Dissolver 20 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ em 500 ml de água destilada.

Procedimento

O ensaio deve ser realizado em duplicado para a amostra e em duplicado para o branco.

Preparação da amostra

- Pesar 0,4 g de persulfato de amónia sólido e colocar em matrizes de 100 ml.
- Fazer as diluições necessárias da amostra e adicionar 50 ml de cada uma delas aos matrizes.
- Adicionar 1 ml de solução de ácido sulfúrico.
- Ferver levemente a mistura até o volume ficar reduzido a metade.
- Deixar arrefecer e adicionar 1 ou 2 gotas de fenolftaleína.
- Neutralizar o pH:
 - Adicionar hidróxido de sódio (NaOH) até obter uma coloração rosa leve.
 - Adicionar ácido sulfúrico até desaparecer a cor.
- Filtrar a amostra se esta tiver turvação.
- Diluir a 50 ml com água destilada.

Determinação do fósforo

- Preparar o reagente combinado:

Misturar 50 ml de solução de ácido sulfúrico 5N, 5 ml de solução de tartarato antimonial de potássio, 15 ml de solução de molibdato de amónia e 30 ml de solução de ácido ascórbico.

- Adicionar à amostra preparada 10 ml de reagente combinado.
- Depois de pelo menos 10 minutos mas antes de 30 minutos medir a absorvância da amostra num espectrofotômetro a 880 nm [28].

A concentração de fósforo na amostra é obtida através de uma curva de calibração.

Dados da curva de calibração:

Tabela 20. Dados da curva de calibração utilizada na determinação do Fósforo Total.

Concentração (mg P/L)	Absorvância
0,05	0,030
0,1	0,065
0,2	0,140
0,3	0,191
0,4	0,249
0,5	0,304

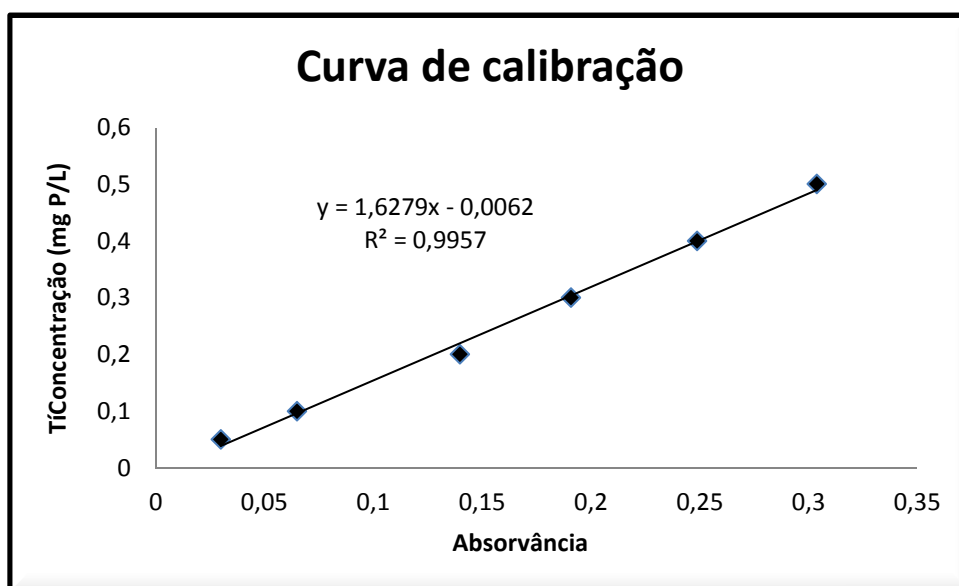


Figura 42. Curva de calibração para determinação do Fósforo Total.

Curva de calibração: Concentração (mg P/L) = 1,6279 x Absorvância – 0,0062

• Óleos e Gorduras – Método da extração Soxhlet

Princípio do método

O parâmetro “Óleos e Gorduras” é definido como sendo todo o material recuperado como uma substância solúvel num solvente orgânico de extração específico. Deste

modo, na determinação deste parâmetro não é medida uma quantidade absoluta de uma substância específica, mas sim a quantidade de substâncias com características físicas semelhantes, com base na sua solubilidade no solvente.

O método consiste então na separação de todos os óleos e gorduras sólidas ou viscosas da amostra por filtração, seguida da sua extração com um solvente num aparelho de extração *Soxhlet* e posterior evaporação do solvente, permitindo a determinação da massa de óleos e gorduras extraída.

Reagentes

- n-Hexano
- Éter metil terciário butílico (MTBE)
- Suspensão auxiliar de filtração de terra de diatomáceas com concentração de 10 g/L em água destilada

Diluir 10 g de terra de diatomáceas em 1 L de água destilada.

Procedimento

- Preparar o filtro, que consiste num disco de esfregão verde sobreposto por papel de filtro com poros de dimensão entre 3 e 5 μm .
- Colocar o filtro num funil de Buchner.
- Passar pelo filtro 120 ml da suspensão auxiliar de filtração seguido de 1 L de água destilada.
- Filtrar a amostra e guardar o filtrado para posterior determinação do volume.
- Embrulhar o filtro contendo o material filtrado noutra folha de papel de filtro de modo a fazer um cartucho.
- Colocar o cartucho no tubo de extração.
- Preparar o solvente com 80% de n-hexano e 20% de MTBE (v/v)
- Montar o *Soxhlet*, utilizando um balão de 100 ml previamente pesado, e adicionar pelo condensador o solvente necessário.
- Efetuar a extração durante 4 horas a uma taxa de 20 ciclos/hora.
- Quando a extração acabar, deixar o solvente arrefecer.
- Destilar o solvente num rotoevaporador, de modo a recuperar o solvente e deixar no balão apenas os óleos e gorduras.

- Pesar o balão.

A concentração de óleos e gorduras, em mg/L, é dada pela seguinte equação:

$$\text{óleos_gorduras} = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{V_{\text{amostra}}}$$

Sendo m_{final} a massa do balão de extração em mg depois da extração e remoção do solvente, m_{inicial} a massa do balão de extração em mg antes do processo de extração e V_{amostra} o volume da amostra em L [28].

- **SST – Filtração e secagem**

Princípio do método

Toda a matéria, exceto a água, contida nos materiais líquidos é classificada como matéria sólida. No entanto, a definição usual de “sólidos” refere-se à matéria que se obtém depois de evaporação e secagem a 103-105°C. Existem três categorias de sólidos: Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) e sólidos sedimentáveis, sendo estes últimos uma fração dos SST. Assim, o total de sólidos existente num material líquido corresponde à soma dos SST e dos SDT.

O método de determinação dos SST consiste na filtração de uma amostra numa membrana filtrante que é posteriormente seca a 103°C para determinação da massa de sólidos nela contida.

Procedimento

Preparação da membrana filtrante

- Colocar a membrana filtrante no sistema de filtração (funil, recipiente e bomba de vácuo).
- Aplicar vácuo e lavar a membrana filtrante com três porções de 20 ml de água destilada, mantendo o vácuo até remoção de toda a água.
- Retirar a membrana do sistema de filtração para um vidro de relógio e secá-la numa estufa a 103°C durante 1 hora.
- Colocar a membrana num exsiccador a arrefecer.
- Pesar a membrana filtrante.

Análise da amostra

- Colocar a membrana filtrante previamente preparada no sistema de filtração e aplicar vácuo.
- Passar um pequeno volume de água destilada pela membrana.
- Agitar a amostra num agitador magnético e, sem parar a agitação, pipetar um determinado volume para o sistema de filtração.
- Depois de filtrado o volume desejado de amostra, passar três porções de 10 ml de água destilada pelo sistema de filtração, de modo a não deixar nenhum material sólido aderido às paredes.
- Manter o vácuo durante mais três minutos depois de a filtração estar completa.
- Remover cuidadosamente a membrana para um vidro de relógio, colocando-a numa estufa a 103°C durante pelo menos 1 hora.
- Retirar a membrana da estufa e coloca-la num exsicador a arrefecer.
- Pesar a membrana.

A concentração de SST da amostra em mg/L é dada pela seguinte equação:

$$SST = \frac{m_{final} - m_{inicial}}{V_{amostra}}$$

sendo m_{final} a massa da membrana filtrante em mg depois da filtração e secagem, $m_{inicial}$ a massa da membrana filtrante em mg depois da preparação e $V_{amostra}$ o volume de amostra filtrado em L [28].

- **FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier**

Princípio do método

Este tipo de espectroscopia consiste na incidência de um feixe de luz numa amostra, sendo determinada a quantidade de luz absorvida pela amostra. O feixe de luz incidente é constituído por um conjunto de comprimentos de onda, variando as combinações de comprimentos de onda de cada feixe e sendo registada a quantidade de luz absorvida pela amostra para cada uma das combinações. Os resultados obtidos são posteriormente processados por um computador que, através da aplicação de um

algoritmo matemático chamado Transformada de Fourier, determina a quantidade de luz absorvida pela amostra em cada comprimento de onda, construindo um espectro de absorção da amostra. O espectro de absorção é característico de cada substância, permitindo assim a identificação dos constituintes da amostra.

Procedimento

Depois de ligar o equipamento e abrir o respectivo programa no computador:

- Fazer um espectro de referência, certificando-se que não existe nenhuma amostra no equipamento.
- Com uma micropipeta, introduzir no local apropriado do equipamento 20 µl de amostra.
- Fazer um espectro da amostra.
- Repetir o procedimento até obter três espectros coincidentes.

• Teor de água – Método de Karl-Fisher

Princípio do método

O procedimento para determinação do teor de água consiste numa titulação, inserindo a amostra que se pretende analisar num colómetro. Uma vez no colómetro a água presente na amostra reage com uma solução titulante, cujo consumo na reação é controlado pelo equipamento. A quantidade de solução titulante consumida é proporcional à quantidade de água existente na amostra.

Procedimento

- Preparar uma seringa com 1 a 2 g de amostra e coloca-la numa balança.
- Efetuar a tara da seringa contendo a amostra.
- Inserir uma porção da amostra no colómetro.
- Pesar a seringa depois da injeção, mantendo a tara da balança, de modo a determinar a massa de amostra introduzida no equipamento.
- Introduzir no equipamento o valor da massa de amostra registado.

- Aguardar até que termine a titulação e que o equipamento indique a quantidade de água existente na amostra, expressa em ppm.

- **Teor de sabão**

Princípio do método

O sabão é formado pela reação que ocorre entre o catalisador e os FFA's. No caso de o catalisador ser um composto de sódio, por exemplo metilato de sódio, o sabão é formado pela combinação do ião sódio (Na) com um FFA e tem o nome de oleato de sódio. O método baseia-se no facto de na presença de um ácido os sabões serem desintegrados.

O procedimento para determinação do sabão consiste numa titulação, adicionando ácido clorídrico (HCl) à amostra, na presença de um indicador. O HCl reage com os sabões através da combinação do ião cloreto (Cl) com o ião sódio, levando à formação de NaCl. O protão H^+ libertado do ácido combina-se com a cadeia de ácido gordo, convertendo-a num ácido gordo livre. Quando todos os sabões reagirem o pH da solução decresce até ao ponto de viragem de cor do indicador. A quantidade de HCl adicionada até ao ponto de viragem é proporcional à quantidade de sabões existente na amostra.

Reagentes

- Solução de ácido clorídrico 0,01N
- Solução indicadora de fenolftaleína 1,0% em ácido isopropílico
- Solução indicadora de azul de bromofenol 0,4% em água

Procedimento

- Determinar a quantidade de amostra a analisar em função do tipo de amostra, através da Tabela 21.

Tabela 21. Quantidade de amostra a utilizar na determinação do teor de sabão em função do tipo de amostra.

Tipo de amostra	Massa de amostra (g)
Glicerol bruto	0,5
Ésteres metílicos brutos	5
Ésteres metílicos purificados	100

- Pesar a massa apropriada de amostra num matraz de 250 ml e dissolve-la em 100 ml de acetona.
- Adicionar 1 ml de solução indicadora de azul de bromofenol.
- Titular com a solução de ácido clorídrico até viragem de cor de azul esverdeado para amarelo.

O teor de sabão existente na amostra é determinado através da seguinte equação:

$$Teor_{sabão} = \frac{V \times [HCl] \times M}{1000 \times w}$$

Sendo V o volume de solução de ácido clorídrico gasto na titulação em ml, $[HCl]$ a concentração da solução de ácido clorídrico em mol/L, M a massa molar do oleato de sódio (304,4 g/mol) e w a massa da amostra em g.

7.2 Anexo B

- **Determinação dos caudais médios dos efluentes gerados nas operações de limpeza**

Na Tabela 22 podem observar-se os registos, ao longo do mês de março, dos volumes de água utilizados nas lavagens do chão da unidade de produção e da unidade das glicerinas, bem como do volume de água retirada do barrilete.

Tabela 22. Registo dos volumes de água utilizados nas operações de limpeza.

Dia	Lavagem	Turnos		
		00h – 08h	08h – 16h	16h – 24h
		Total	Total	Total
01-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
02-03-2012	Unidade de produção	100		
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
03-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			150
	Unidade de glicerinas		100	
04-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
05-03-2012	Unidade de produção	500		
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
06-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			100
07-03-2012	Unidade de produção			250
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
08-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
09-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			180
	Unidade de glicerinas			

10-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
11-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
12-03-2012	Unidade de produção		1000	
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
13-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete		20	
	Unidade de glicerinas			
14-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			90
	Unidade de glicerinas			
15-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
16-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
17-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
18-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
19-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
20-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
21-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
22-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
23-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			

24-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
25-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
26-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
27-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
28-03-2012	Unidade de produção			200
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
29-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
30-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			
31-03-2012	Unidade de produção			
	Barrilete			
	Unidade de glicerinas			

A fração do total dos efluentes gerados nas operações de limpeza a que corresponde cada um dos efluentes foi determinada através da seguinte equação:

$$fração_i = \frac{V_{total,i}}{V_{total}}$$

Sendo o índice i referente a cada um dos três efluentes em questão, $V_{total,i}$ a soma de todos os volumes pontuais do efluente i e V_{total} a soma de todos os volumes pontuais de todos os efluentes.

Na Tabela 23 apresentam-se as quantidades de efluente enviadas para tratamento no exterior, desde agosto de 2011 até fevereiro de 2012.

Tabela 23. Quantidade de efluente enviada para tratamento externo.

Quantidade enviada		Data
Toneladas	m ³	
29,76	30,8	22-08-2011
12,72	13,1	24-08-2011
21,8	22,5	01-09-2011
14,28	14,8	08-09-2011
19,88	20,5	20-09-2011
13,16	13,6	22-09-2011
13,92	14,4	26-09-2011
12,76	13,2	27-09-2011
13,54	14,0	21-10-2011
14,1	14,6	10-11-2011
14,64	15,1	25-11-2011
14,62	15,1	16-12-2011
13,26	13,7	13-02-2012

Os registos da quantidade enviada existentes encontravam-se expressos em toneladas de efluente. Para proceder à sua conversão para unidades volumétricas foi simulado um efluente global composto pelos três efluentes em questão de acordo com as frações anteriormente determinadas, de modo a determinar a sua massa volúmica, para a qual se obteve um valor de 967,8 kg/m³. Conhecendo o volume total de efluente enviado durante um determinado período de tempo foi possível determinar o caudal médio do efluente global e, posteriormente, com base nas mesmas frações, o caudal de cada um dos efluentes.

- **Determinação dos caudais médios dos efluentes gerados pela pluviosidade**

Na Tabela 24 podem observar-se os valores relativos à média da quantidade total de precipitação utilizados no cálculo dos caudais médios dos efluentes gerados pela pluviosidade. Na Tabela 25 encontram-se as áreas das zonas que estão sujeitas a essa pluviosidade e onde ocorre a geração dos referidos efluentes.

Tabela 24. Valores de precipitação utilizados na determinação dos caudais dos efluentes gerados pela pluviosidade.

Mês	Média da quantidade total de precipitação (mm)
janeiro	147,1
fevereiro	110,5
março	95,6
abril	117,6
maio	89,6
junho	39,9
julho	20,4
agosto	32,9
setembro	71,9
outubro	158,3
novembro	172
dezembro	181
anual	1236,8

Tabela 25. Áreas das zonas expostas à pluviosidade.

Zona	Área (m ²)
Zonas de receção/expedição e da báscula	49
Zona de armazenamento de biodiesel	105
Zona de armazenamento de óleos e glicerina	460

O caudal médio dos efluentes gerados pela pluviosidade é foi calculado através da seguinte equação:

$$Caudal_{médio} \left(\frac{L}{d} \right) = \frac{precipitação_anual(m) \times área(m^2) \times \frac{1000L}{m^3}}{365d}$$

7.3 Anexo C

- **Determinação da CBO₅**

Para determinar a CBO₅ dos efluentes foi medida a concentração de oxigénio dissolvido das amostras preparadas antes e depois de estas serem incubadas. Para cada efluente foram preparadas várias amostras com diferentes diluições, sempre em

duplicado para cada diluição. Foram também preparados dois brancos em cada ensaio com a água de diluição utilizada na análise de cada efluente. É importante referir que as amostras em que foi registada uma concentração final de oxigénio dissolvido inferior a 1 mg/L foram desprezadas. Valores inferiores a 1 mg/L não podem ser considerados uma vez que existe a possibilidade de alguma matéria orgânica existente nas amostras não ter sido degradada devido à pouca disponibilidade de oxigénio, não representando assim a realidade.

Nas Figuras 43 e 44 podem observar-se as garrafas utilizadas na realização do ensaio e o equipamento utilizado na medição do oxigénio dissolvido.



Figura 43. Garrafas para determinação da CBO₅.

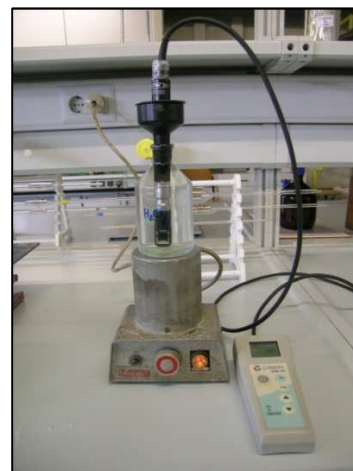


Figura 44. Medidor de oxigénio dissolvido pelo método de Winkler.

Na Tabela 26 estão descritos os valores das concentrações de oxigénio dissolvido registados antes e depois de incubação em todas as amostras preparadas para o efluente da unidade de produção. Os números utilizados na identificação das amostras correspondem ao número de vezes que estas foram diluídas.

Tabela 26. Concentrações de oxigénio dissolvido registadas no ensaio para determinação da CBO_5 do efluente da unidade de produção.

Efluente da Unidade de Produção		
Identificação da amostra	Oxigénio dissolvido inicial (mg/L)	Oxigénio dissolvido final (mg/L)
Branco 1	8,36	7,99
Branco 2	8,38	8,06
UP ₁ 50 000	8,29	0,71
UP ₂ 50 000	8,33	0,72
UP ₁ 100 000	8,33	0,75
UP ₂ 100 000	8,36	0,73
UP ₁ 200 000	8,33	3,75
UP ₂ 200 000	8,39	3,92

Cálculo da CBO_5 do efluente da unidade de produção:

Como nas amostras UP 50 000 e UP 100 000 a concentração final de oxigénio dissolvido foi menor que 1 mg/L, estes valores não foram utilizados no cálculo.

$$\text{Branco 1: } B_i - B_f = 8,36 \frac{mg}{L} - 7,99 \frac{mg}{L} = 0,37 \frac{mg}{L}$$

$$\text{Branco 2: } B_i - B_f = 8,38 \frac{mg}{L} - 8,06 \frac{mg}{L} = 0,32 \frac{mg}{L}$$

$$\text{Média} = \frac{0,37 \frac{mg}{L} + 0,32 \frac{mg}{L}}{2} = 0,345 \frac{mg}{L}$$

$$\text{Amostra UP}_1 \text{ 200 000: } p = 200000 \quad f = \frac{199999}{200000} = 0,999995$$

$$CBO_5 = 200000 \times \left[\left(8,33 \frac{mg}{L} - 3,75 \frac{mg}{L} \right) - 0,345 \frac{mg}{L} \times 0,999995 \right] = 847000 \frac{mg}{L}$$

$$\text{Amostra UP}_2 \text{ 200 000: } p = 200000 \quad f = \frac{199999}{200000} = 0,999995$$

$$CBO_5 = 200000 \times \left[\left(8,39 \frac{mg}{L} - 3,92 \frac{mg}{L} \right) - 0,345 \frac{mg}{L} \times 0,999995 \right] = 825000 \frac{mg}{L}$$

$$CBO_{5,média} = \frac{847000 \frac{mg}{L} + 825000 \frac{mg}{L}}{2} = 836000 \frac{mg}{L}$$

$$Incerteza = \frac{847000 \frac{mg}{L} - 825000 \frac{mg}{L}}{2} = 1100 \frac{mg}{L}$$

$$CBO_5 = 836,0 \pm 1,1 \frac{g}{L}$$

• Determinação da CQO

Para a determinação da CQO dos efluentes foram preparadas várias amostras com uma determinada diluição, pelo menos em duplicado, e dois brancos. Durante os ensaios realizados para a determinação da CQO foram registados os volumes de solução titulante gastos na titulação de uma solução de dicromato de potássio com concentração conhecida em duplicado para determinar o título da solução titulante. Foram também registados os volumes gastos na titulação das amostras e dos dois brancos preparados.

Nas Figuras 45, 46, 47 e 48 encontram-se algumas fotografias retiradas durante a realização do procedimento para determinação da CQO, onde se pode observar as amostras no digestor, após digestão e antes e após titulação.



Figura 45. Amostras para determinação da CQO no digestor.



Figura 46. Amostras para determinação da CQO nos tubos digestores após digestão.

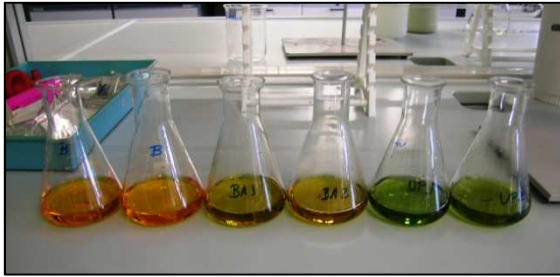


Figura 47. Amostras para determinação da CQO antes da titulação.



Figura 48. Amostras para determinação da CQO após a titulação.

Na Tabela 27 estão descritos os volumes de solução titulante registrados no ensaio realizado para o efluente da unidade de produção.

Tabela 27. Volumes de solução titulante registrados no ensaio para determinação da CQO do efluente da unidade de produção.

	Efluente da Unidade de Produção	
	Identificação	Volume de solução titulante gasto (ml)
Determinação do título	Título 1	10,45
	Título 2	10,50
Amostras	Branco 1	10,35
	Branco 2	10,40
	UP ₁ 2 000	5,75
	UP ₂ 2 000	5,70
	UP ₃ 2 000	5,65

Cálculo da CQO do efluente da unidade de produção:

Determinação do título:

$$Média_{V_{SFA}} = \frac{10,45ml + 10,30ml}{2} = 10,475ml$$

$$N_{SFA} = \frac{10ml \times 0,250N}{10,475ml} = 0,239N$$

Cálculo da CQO:

$$\text{Amostra UP}_1 \text{ 2 000: } CQO = \frac{(10,375ml - 5,75) \times 0,239N \times 8000 \times 2000}{20ml} = 884300 \frac{mg}{L}$$

$$\text{Amostra UP}_2 \text{ 2 000: } CQO = \frac{(10,375ml - 5,70) \times 0,239N \times 8000 \times 2000}{20ml} = 893860 \frac{mg}{L}$$

$$\text{Amostra UP}_3 \text{ 2 000: } CQO = \frac{(10,375\text{ml} - 5,65) \times 0,239N \times 8000 \times 2000}{20\text{ml}} = 903420 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$CQO_{\text{média}} = \frac{884300 \frac{\text{mg}}{\text{L}} + 893860 \frac{\text{mg}}{\text{L}} + 903420 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{3} = 893860 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$\text{Incerteza} = \frac{903420 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 884300 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{2} = 9560 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$CQO = 893,9 \pm 9,6 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

• Determinação do Fósforo Total

Para a determinação do Fósforo Total foram preparadas várias amostras com diferentes concentrações sempre em duplicado e dois brancos. Foi medida a absorvância das amostras e dos brancos. Algumas das diluições preparadas não puderam ser utilizadas uma vez que se encontravam muito concentradas e como tal a sua absorvância encontrava-se fora da gama abrangida pela curva de calibração.

Nas Figuras 49 e 50 podem observar-se algumas amostras na placa de aquecimento e após formação de cor.



Figura 49. Amostras para determinação do Fósforo Total na placa de aquecimento.



Figura 50. Amostras para determinação do Fósforo Total após formação de cor.

Na Tabela 28 encontram-se descritas as absorvâncias registadas durante o ensaio realizado para o efluente da unidade de produção.

Tabela 28. Absorvâncias registradas no ensaio para determinação do Fósforo Total do efluente da unidade de produção.

Efluente da Unidade de Produção	
Identificação	Absorvância
Branco 1	0,002
Branco 2	0,003
UP ₁ 3 000	0,263
UP ₂ 3 000	0,242
UP ₃ 3 000	0,241

Cálculo do Fósforo Total do efluente da unidade de produção:

$$Média_brancos = \frac{0,002 + 0,003}{2} = 0,0025$$

Amostra UP₁ 3 000:

$$Fósforo_Total = [1,6279 \times (0,263 - 0,0025) - 0,0062] \times 3000 = 1253 \frac{mg}{L}$$

Amostra UP₂ 3 000:

$$Fósforo_Total = [1,6279 \times (0,242 - 0,0025) - 0,0062] \times 3000 = 1151 \frac{mg}{L}$$

Amostra UP₃ 3 000:

$$Fósforo_Total = [1,6279 \times (0,241 - 0,0025) - 0,0062] \times 3000 = 1146 \frac{mg}{L}$$

$$Fósforo_Total_{médio} = \frac{1253 \frac{mg}{L} + 1151 \frac{mg}{L} + 1146 \frac{mg}{L}}{3} = 1184 \frac{mg}{L}$$

$$Incerteza = \frac{1253 \frac{mg}{L} - 1146 \frac{mg}{L}}{2} = 54 \frac{mg}{L}$$

$$Fósforo_Total = 1184 \pm 54 \frac{mg}{L}$$

- **Determinação dos Óleos e Gorduras**

Nos ensaios para determinação dos Óleos e Gorduras foi registada a massa do balão de extração antes e depois de realizar a extração com o solvente e a sua posterior destilação. Foi também registado o volume de amostra filtrado.

Nas Figuras 51, 52, 53 e 54 encontram-se alguns dos equipamentos utilizados na determinação dos Óleos e Gorduras, bem como o filtro preparado para filtração de uma amostra e os Óleos e Gorduras retidos no balão de extração após evaporação do solvente.



Figura 51. Filtro utilizado na determinação dos Óleos e Gorduras preparado para a filtração de uma amostra.



Figura 52. Extrator Soxhlet.



Figura 53. Rotoevaporador.



Figura 54. Óleos e Gorduras extraídos de uma amostra.

Na Tabela 29 são descritos os valores registrados no ensaio para determinação dos Óleos e Gorduras do efluente da unidade de produção, relativamente ao volume de amostra filtrado e à massa do balão de extração antes e depois da extração e destilação do solvente.

Tabela 29. Valores registrados no ensaio para determinação dos Óleos e Gorduras do efluente da unidade de produção.

Massa do balão antes da extração (g)	Massa do balão depois da extração e destilação do solvente (g)	Volume de amostra (L)
53,2290	103,3993	0,112

Cálculo dos Óleos e Gorduras do efluente da unidade de produção:

$$\text{Óleos _ Gorduras} = \frac{103,3993g - 53,2290g}{0,112L} = 706,9 \frac{g}{L}$$

- **Determinação dos SST**

Nos ensaios realizados para determinar os SST foram registadas as massas das membranas filtrantes antes e depois da filtração, bem como os volumes de amostra filtrados em cada membrana. O ensaio foi realizado em duplicado para todos os efluentes à exceção do efluente das zonas de receção/expedição e da báscula, para o qual foi realizado em triplicado na tentativa de minimizar o erro, uma vez que apenas se conseguiu filtrar volumes muito pequenos de amostra devido à grande quantidade de sólidos existente neste efluente.

Nas Figuras 55 e 56 podem observar-se o sistema de filtração e os filtros, após filtração das amostras e secagem.



Figura 55. Sistema de filtração utilizado na determinação de SST.



Figura 56. Filtros utilizados na determinação dos SST após filtração das amostras e secagem.

Na Tabela 30 encontram-se descritos os valores registrados para a massa das membranas e volume de amostra relativos ao efluente da unidade de produção.

Tabela 30. Massas e volumes registrados no ensaio para determinação dos SST do efluente da unidade de produção.

Efluente da Unidade de Produção			
Amostra	Massa da membrana antes da filtração (g)	Massa da membrana depois da filtração (g)	Volume de amostra (ml)
UP ₁	1,6711	1,7554	9
UP ₂	1,5997	1,6804	9

Cálculo dos SST do efluente da unidade de produção:

$$\text{Amostra UP}_1: SST = \frac{1755,4mg - 1671,1mg}{0,009L} = 9422 \frac{mg}{L}$$

$$\text{Amostra UP}_2: SST = \frac{1680,4mg - 1599,7mg}{0,009L} = 8967 \frac{mg}{L}$$

$$SST_{\text{médio}} = \frac{9422 \frac{mg}{L} + 8967 \frac{mg}{L}}{2} = 9195 \frac{mg}{L}$$

$$Incerteza = \frac{9422 \frac{mg}{L} - 8967 \frac{mg}{L}}{2} = 228 \frac{mg}{L}$$

$$SST = 9,19 \pm 0,23 \frac{g}{L}$$

7.4 Anexo D

- **Cálculo do teor de água máximo admissível do biodiesel a reprocessar**

Considerando uma corrente de entrada no processo de 5% de biodiesel a reprocessar e 95% de óleo, 1 000 000 L da mistura constituinte dessa corrente de entrada, será composta por:

- 950 000 L de óleo
- 50 000 L de biodiesel

Sendo o teor de água do óleo 400 ppm, em 1 000 000 L de óleo existem 400 L de água, logo:

$$\frac{1000000L_{\text{óleo}}}{400L_{\text{água}}} = \frac{950000L_{\text{óleo}}}{x} \Leftrightarrow x = 380L_{\text{água}}$$

Em 1 000 000 L de corrente de entrada são introduzidos 380 L de água contidos no óleo. Para que o teor de água dessa corrente não seja superior a 600 ppm, não podem ser introduzidos mais de 600 L de água em 1 000 000 L de corrente. Deste modo, a quantidade máxima de água que pode existir nos 50 000 L de biodiesel a reprocessar é de:

$$600L - 380L = 220L$$

Logo:

$$\frac{50000L_{\text{biodiesel}}}{220L_{\text{água}}} = \frac{1000000L_{\text{biodiesel}}}{x} \Leftrightarrow x = 4400L_{\text{água}}$$

Para que possa ser reprocessada uma quantidade de biodiesel correspondente a 5% da corrente de entrada no processo é necessário que em 1 000 000 L de biodiesel não

existam mais de 4400 L de água, ou seja, é necessário que o teor de água do biodiesel a reprocessar não exceda os 4400 ppm.

7.5 Anexo E

- **Cálculo da composição teórica da glicerina após adição da fase aquosa do efluente acidificado e decantado**

Para calcular a composição teórica da glicerina após a adição da fase aquosa do efluente, foi desenvolvido um sistema de equações, com base na composição típica da glicerina. Para desenvolver esse sistema foi considerada como unidade base 100 g de glicerina. De acordo com a composição típica, 100 g de glicerina contêm:

- 88,8 g de glicerina
- 3,05 g de água
- 4,42 g de sais de ácidos orgânicos
- 2,86 g de MONG
- 0,87 g de metanol

Aos 100 g de glicerina serão adicionados x g de água, y g de MONG e z g de sais que estão contidos na fase aquosa. Assim, a massa total depois da adição, T , é dada por:

$$T = 100 + x + y + z$$

A soma da massa de água adicionada e da massa de água já existente na glicerina tem de corresponder a 10% da massa total depois da adição, ou seja:

$$\frac{x + 3,05}{T} = 0,10$$

A fração de MONG adicionada juntamente com a água é dada pela fração a que corresponde a quantidade de Óleos e Gorduras existente na fase aquosa. Sabendo que a fase aquosa tem 505 mg/L de Óleos e Gorduras, ou seja, 0,505 g/L e que a sua massa volúmica é de 997,2 g/L (valor calculado através da determinação da massa de um volume conhecido de amostra), a fração de Óleos e Gorduras é dada por:

$$\frac{997,2g}{1} = \frac{0,505g}{f} \Leftrightarrow f = 0,0005$$

Assim, a massa de MONG adicionada à glicerina, y , é dada por:

$$y = 0,0005x$$

Do mesmo modo, considerando que todos os SST existentes na fase aquosa são sais, a fração de sais adicionada juntamente com a água é dada pela fração a que corresponde a quantidade de SST existentes na água. Sabendo que a fase aquosa tem 13,3 mg/L de SST, ou seja, 0,0133 g/L, a fração de SST é dada por:

$$\frac{997,2g}{1} = \frac{0,0133g}{f} \Leftrightarrow f = 0,00001$$

Assim, a massa de sais adicionada à glicerina, z , é dada por:

$$z = 0,00001x$$

É então possível construir um sistema de quatro equações a quatro incógnitas:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = 100 + x + y + z \\ \frac{x + 3,05}{T} = 0,10 \\ y = 0,0005x \\ z = 0,00001x \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} 100 + x + (0,0005x) + (0,00001x) = 100 + 1,00051x = T \\ \frac{x + 3,05}{100 + 1,00051x} = 0,10 \\ y = 0,0005x \\ z = 0,00001x \end{array} \right\} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} 100 + 1,00051x \times 7,723 = T \\ x = 7,723 \\ y = 0,0005 \times 7,723 \\ z = 0,00001 \times 7,723 \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} T = 107,727 \\ x = 7,723 \\ y = 0,004 \\ z = 0 \end{array} \right\}$$

Depois da adição da fase aquosa, 107,727 g de glicerina contêm:

- 88,80 g de glicerina
- $7,723 + 3,05 = 10,773$ g de água
- $0 + 4,42$ g de sais de ácidos orgânicos
- $0,004 + 2,86 = 2,864$ g de MONG
- 0,87 g de metanol

Por fim, a fração de cada um dos componentes na glicerina é dada por:

$$\frac{107,727g}{100\%} = \frac{88,80g}{f} \Leftrightarrow f = 82,43\%$$

$$\frac{107,727g}{100\%} = \frac{4,42g}{f} \Leftrightarrow f = 4,10\%$$

$$\frac{107,727g}{100\%} = \frac{2,864g}{f} \Leftrightarrow f = 2,66\%$$

$$\frac{107,727g}{100\%} = \frac{0,87g}{f} \Leftrightarrow f = 0,81\%$$

- **Cálculo da composição teórica da glicerina após adição da fase aquosa do efluente decantado**

No caso da adição da fase aquosa não acidificada o cálculo foi realizado do mesmo modo que para a acidificada. No entanto, a massa volúmica da fase aquosa é diferente, bem como a fração de Óleos e Gorduras e SST nela existentes.

Neste caso, a fase aquosa tem 2334 mg/L de Óleos e Gorduras, ou seja, aproximadamente 2,33 g/L e uma massa volúmica de 981,0 g/L (valor calculado através da determinação da massa de um volume conhecido de amostra). A fração de Óleos e Gorduras presente na fase aquosa é então dada por:

$$\frac{981,0g}{1} = \frac{2,33g}{f} \Leftrightarrow f = 0,002$$

Sendo 0,002 o valor da fração de Óleos e Gorduras, a terceira equação do sistema de equações a resolver é escrita da seguinte forma:

$$y = 0,002x$$

Relativamente aos SST, a fase aquosa não acidificada tem uma concentração de 210 mg/L, ou seja, 0,21 g/L. Deste modo, a fração de SST presente na fase aquosa é dada por:

$$\frac{981,0g}{1} = \frac{0,21g}{f} \Leftrightarrow f = 0,0002$$

A quarta equação do sistema de equações a resolver é a seguinte:

$$z = 0,0002x$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = 100 + x + y + z \\ \frac{x + 3,05}{T} = 0,10 \\ y = 0,002x \\ z = 0,0002x \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} 100 + x + (0,002x) + (0,0002x) = 100 + 1,0022x = T \\ \frac{x + 3,05}{100 + 1,0022x} = 0,10 \\ y = 0,002x \\ z = 0,0002x \end{array} \right\} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} 100 + 1,0022 \times 7,724 = T \\ x = 7,724 \\ y = 0,002 \times 7,724 \\ z = 0,0002 \times 7,724 \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} T = 107,741 \\ x = 7,724 \\ y = 0,015 \\ z = 0,002 \end{array} \right\}$$

Depois da adição da fase aquosa, 107,741 g de glicerina contêm:

- 88,80 g de glicerina
- $7,724 + 3,05 = 10,774$ g de água
- $0,002 + 4,42 = 4,422$ g de sais de ácidos orgânicos
- $0,015 + 2,86 = 2,875$ g de MONG
- 0,87 g de metanol

Por fim, a fração de cada um dos componentes na glicerina é dada por:

$$\frac{107,741g}{100\%} = \frac{88,80g}{f} \Leftrightarrow f = 82,42\%$$

$$\frac{107,741g}{100\%} = \frac{4,422g}{f} \Leftrightarrow f = 4,10\%$$

$$\frac{107,741g}{100\%} = \frac{2,875g}{f} \Leftrightarrow f = 2,67\%$$

$$\frac{107,741g}{100\%} = \frac{0,87g}{f} \Leftrightarrow f = 0,81\%$$

7.6 Anexo F

- **Dimensionamento da unidade de separação do efluente global das operações de limpeza e acidificação do biodiesel a ser reprocessado**

Como o caudal de efluente a tratar é relativamente pequeno e irregular foi dimensionada uma unidade que funcionará em *batch*, na qual serão realizados ciclos de tratamento. Para definir o período do ciclo foi tido em consideração o facto de ser necessário um período que permita acumular algum efluente mas que também não exija que a unidade seja de grandes dimensões. Sendo o caudal de efluente dado pela soma dos caudais do efluente da unidade de produção (900,3 L/d) e da unidade das glicerinas (87,8 L/d), o valor médio de caudal a tratar é dado por:

$$Q_{\text{médio}} = \left(900,3 \frac{L}{d} + 87,8 \frac{L}{d} \right) \times \frac{1m^3}{1000L} = 0,988 \frac{m^3}{d}$$

Assim, definiu-se que o período dos ciclos de tratamento seria de 3 dias, uma vez que com este período o volume máximo dos equipamentos que constituírem a unidade será de aproximadamente 3 m³, não sendo, por isso, de grandes dimensões tal como pretendido. É provável que ocorram períodos em que o caudal de efluente produzido seja menor ou maior que o caudal médio, no entanto, o efluente armazenado que não possa ser tratado nos períodos de maior caudal, poderá ser tratado nos períodos em que se verifique um menor caudal.

A primeira fase do tratamento a realizar na unidade consiste numa decantação que tem como objetivo a separação dos sólidos existentes no efluente e das duas fases que o constituem. Deste modo, definiu-se que o primeiro equipamento da unidade seria um decantador, com uma forma cilíndrico-cónica, permitindo a recolha e separação dos vários constituintes do efluente pelo fundo. Sendo o caudal de efluente a tratar de 0,988 m³/dia e uma vez que se pretende que o tempo de retenção do efluente no decantador seja de 3 dias, o volume útil do decantador será então:

$$V_{\text{útil}} = 0,988 \frac{m^3}{d} \times 3d \approx 3,0m^3$$

Depois de decantado o efluente, serão recolhidos os sólidos e cada uma das fases que o constituem será encaminhada para um depósito. Para determinar o volume necessário dos depósitos de recolha da fase aquosa e da fase rica em gorduras foi necessário determinar a quantidade de cada uma destas fases existente no efluente. A observação ao longo do tempo da composição do efluente em questão permitiu verificar que, em média, o volume de gorduras corresponde a cerca de 20% do volume total de efluente. Assim, os caudais da fase aquosa e da fase rica em gorduras são os seguintes:

$$Q_{\text{fase_aquosa}} = 0,988 \frac{m^3}{d} \times 0,8 = 0,791 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{\text{fase_gorduras}} = 0,988 \frac{m^3}{d} \times 0,2 = 0,198 \frac{m^3}{d}$$

Pretende-se que os depósitos tenham capacidade para recolher quantidades correspondentes ao efluente gerado em três dias. Por uma questão de segurança, devido ao facto de a composição do efluente poder ser variável, foi considerado um fator de segurança de 1,2 na determinação do volume dos depósitos. Assim, no caso de o efluente conter uma maior ou menor quantidade de gorduras, os depósitos terão a capacidade de armazenar mais 20% de volume do que aquele que será recolhido normalmente. Deste modo, os volumes necessários para os depósitos são os seguintes:

$$V_{\text{depósito_fase_aquosa}} = 0,791 \frac{m^3}{d} \times 1,2 \times 3d \approx 2,8m^3$$

$$V_{\text{depósito_fase_gorduras}} = 0,198 \frac{m^3}{d} \times 1,2 \times 3d \approx 0,7m^3$$

Como se pretende que o encaminhamento das duas fases para os respetivos depósitos ocorra por gravidade, é necessário garantir que a altura útil destes, ou seja, a altura a que efetivamente ficará a superfície livre do líquido armazenado, seja inferior à altura de saída do decantador. Como a separação das fases será feita manualmente é necessário que seja possível observar a descarga nos depósitos e, como tal, é necessário que a saída da conduta que liga o decantador a cada depósito se encontre a uma cota superior à da altura útil destes. Como tal, definiu-se que a altura útil nos

depósitos deverá ser igual ou inferior a 1 m, estando o fundo do decantador a uma distância do solo superior a essa altura, tanto quanto necessário para permitir a colocação das condutas de descarga nos depósitos a uma cota também superior a essa.

Depois de separadas as duas fases constituintes do efluente, a fase rica em gorduras, ou seja, o biodiesel recuperado do efluente, tem de ser acidificado para que possa ser reprocessado. Assim, definiu-se que depois de separado, o biodiesel será encaminhado para um segundo decantador equipado com um sistema de agitação, onde será acidificado e posteriormente decantado para remover alguns sólidos e alguma porção de fase aquosa cuja separação tenha sido melhorada pela adição do ácido. Nos ensaios de acidificação realizados foi necessário um volume de 8,0 ml de ácido fosfórico a 80% para acidificar 1 L de efluente. Deste modo, o consumo unitário de ácido no processo de acidificação é de 8,0 ml/L, ou seja, 8,0 L/m³. Como foi descrito anteriormente, o caudal médio de biodiesel separado será de 0,198 m³/d. Considerando o mesmo fator de segurança de 1,2 para o caso de existir uma maior percentagem de gorduras no efluente, o caudal de ácido a adicionar ao decantador é de:

$$Q_{\text{ácido}} = 0,198 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \times 1,2 \times 8,0 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} = 1,89 \frac{\text{L}}{\text{d}}$$

Assim, o caudal total que será introduzido no decantador será a soma do caudal de biodiesel e do caudal de ácido.

$$Q_{\text{total}} = 0,198 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \times 1,2 + 1,89 \frac{\text{L}}{\text{d}} \times \frac{1 \text{m}^3}{1000 \text{L}} = 0,239 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

Sendo 3 dias o tempo de retenção pretendido no decantador, o volume útil deste será o seguinte:

$$V_{\text{útil}} = 0,239 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \times 3 \text{d} \approx 0,7 \text{m}^3$$

Depois de acidificado o biodiesel permanecerá em repouso no decantador durante o tempo de retenção definido. Uma vez decantado, os sólidos acumulados no fundo serão recolhidos e a porção de fase aquosa separada será encaminhada para o mesmo depósito que recebe esta fase proveniente do primeiro decantador. Por fim, o

biodiesel acidificado será encaminhado para um terceiro depósito. Para determinar o volume útil do depósito que receberá o biodiesel, considerou-se que o volume de biodiesel separado será o mesmo que o existente no decantador, uma vez que o volume de fase aquosa separada neste decantador deve ser muito pequeno. Assim, o volume útil do depósito de biodiesel acidificado será o mesmo do segundo decantador, ou seja, $0,7 \text{ m}^3$.

À semelhança do primeiro decantador, é necessário garantir a mesma relação entre a altura útil do depósito de biodiesel acidificado e a cota do fundo do decantador. Como a fase aquosa separada neste decantador será encaminhada para o mesmo depósito que a fase aquosa separada no primeiro decantador, a altura do fundo do segundo decantador terá de ser igual à do primeiro decantador. Consequentemente, a altura útil do depósito de biodiesel acidificado deverá ser também igual ou inferior a 1,0 m.

No que diz respeito ao material dos decantadores e dos depósitos, todos eles deverão ser de PEAD (Polietileno de Alta Densidade) ou PPR (Polipropileno Reticulado), uma vez que estes materiais são resistentes à ação do óleo vegetal e do biodiesel e a valores de pH altos e baixos. Do mesmo modo, as condutas de toda a unidade deverão ser de PPR.

7.7 Anexo G

- **Orçamentação da opção de gestão A**

O saldo mensal da opção A é constituído por seis parcelas:

- O custo do ácido utilizado no processo de acidificação da fase rica em gorduras
- O custo do envio dos efluentes para a ETAR do parque industrial
- O custo do envio para tratamento no exterior
- O custo da eletricidade consumida na unidade de separação e acidificação
- O lucro obtido através da valorização da fase rica em gorduras
- O lucro obtido através da valorização da fase aquosa

Para determinar o custo do ácido utilizado no processo de acidificação da fase rica em gorduras foi necessário determinar o volume de ácido que será necessário para realizar a acidificação. Como foi descrito no Anexo F, o consumo unitário de ácido

fosfórico é de 8,0 L/m³. Sendo o caudal de gorduras a acidificar 0,198 m³/d, ou seja, um volume mensal de 5,9 m³, o volume mensal de ácido consumido é então dado por:

$$V_{\text{ácido}} = C_{\text{unitário}} \times V_{\text{gorduras}} = 8,0 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \times 5,9 \frac{\text{m}^3}{\text{mês}} \approx 47 \frac{\text{L}}{\text{mês}}$$

Sendo a massa volúmica do ácido fosfórico a 80% 1631 g/L, a massa mensal de ácido consumida é de:

$$M_{\text{ácido}} = 1631 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} \times \frac{1\text{t}}{1000\text{kg}} \times 47 \frac{\text{L}}{\text{mês}} \approx 0,1 \frac{\text{t}}{\text{mês}}$$

Assim, sendo o custo unitário do ácido 860 €/t, o custo mensal associado ao consumo de ácido no processo de acidificação é dado por:

$$\text{Custo}_{\text{ácido}} = 860 \frac{\text{€}}{\text{t}} \times 0,1 \frac{\text{t}}{\text{mês}} \approx 66,3 \frac{\text{€}}{\text{mês}}$$

Como os serviços prestados pela ETAR do parque são cobrados em função do consumo de água da empresa, o envio dos efluentes para a ETAR não traz nenhum acréscimo de custo e, por isso, a parcela de custo relacionada com esse envio é nula.

$$\text{Custo}_{\text{ETAR}} = 0 \frac{\text{€}}{\text{mês}}$$

No que diz respeito ao custo do envio para tratamento no exterior, este depende da massa de resíduo a enviar. O resíduo a enviar para tratamento será constituído pelos sólidos separados na unidade de separação e os sólidos e gorduras separados na ETAR.

Os sólidos separados na unidade de separação correspondem à diferença entre os sólidos existentes no efluente e os sólidos que permanecem na fase aquosa após decantação. O efluente em questão é constituído por uma porção do efluente da unidade de produção e uma porção do efluente da unidade das glicerinas. A fração de cada um dos efluentes no efluente global está relacionada com os caudais desses efluentes. Assim, sendo o caudal do efluente da unidade de produção 900,3 L/d e o caudal do efluente da unidade das glicerinas 87,8 L/d, a fração de cada um dos efluentes no efluente global é a seguinte:

$$f_{UP} = \frac{Q_{UP}}{Q_{UP} + Q_{UG}} = \frac{900,3 \text{ L/d}}{900,3 \text{ L/d} + 87,8 \text{ L/d}} = 0,91$$

$$f_{UG} = \frac{Q_{UG}}{Q_{UP} + Q_{UG}} = \frac{87,8 \text{ L/d}}{900,3 \text{ L/d} + 87,8 \text{ L/d}} = 0,09$$

Sendo a concentração de SST no efluente da unidade de produção 9195 mg/L e 9443 mg/L no efluente da unidade das glicerinas, a concentração de SST no efluente global é dada por:

$$SST_{global} = 0,91 \times 9105 \frac{mg}{L} + 0,09 \times 9443 \frac{mg}{L} = 9217 \frac{mg}{L}$$

A concentração de SST na fase aquosa após decantação é de 210 mg/L e o volume mensal de efluente enviado para a unidade de separação é 29,6 m³, logo a massa de sólidos separada mensalmente na unidade de separação é a seguinte:

$$M_{sólidos} = \left(9217 \frac{g}{m^3} - 210 \frac{g}{m^3} \right) \times \frac{1kg}{1000g} \times \frac{1t}{1000kg} \times 29,6 \frac{m^3}{mês} = 0,27 \frac{t}{mês}$$

Para determinar os sólidos e as gorduras separadas na ETAR consideraram-se os valores determinados na caracterização dos efluentes gerados pela pluviosidade, apesar de se esperar que os valores reais sejam muito menores. Considerou-se também que a percentagem de sólidos e gorduras separados nos dois equipamentos constituintes da ETAR corresponderiam ao maior valor da gama de eficiências de remoção indicadas pelo fabricante.

Sendo os caudais dos efluentes das zonas de receção/expedição e da báscula, da zona de armazenamento de biodiesel e da zona de armazenamento de óleo e glicerina 166,0 L/d, 355,8 l/d e 1558,7 L/d respetivamente, as frações de cada um dos efluentes existentes no efluente global enviado para a ETAR são as seguintes:

$$f_{expedição_receção_báscula} = \frac{166,0 \text{ L/d}}{166,0 \text{ L/d} + 355,8 \text{ L/d} + 1558,7 \text{ L/d}} = 0,08$$

$$f_{biodiesel} = \frac{355,8 \text{ L/d}}{166,0 \text{ L/d} + 355,8 \text{ L/d} + 1558,7 \text{ L/d}} = 0,17$$

$$f_{\text{óleo_glicerina}} = \frac{1558,7 \frac{L}{d}}{166,0 \frac{L}{d} + 355,8 \frac{L}{d} + 1558,7 \frac{L}{d}} = 0,75$$

Como as concentrações de SST nos três efluentes referidos são respectivamente 27 392 mg/L, 1453 mg/L e 1500 mg/L, a concentração no efluente global enviado para a ETAR é de:

$$SST_{\text{global}} = 0,08 \times 27392 \frac{mg}{L} + 0,17 \times 1453 \frac{mg}{L} + 0,75 \times 1500 \frac{mg}{L} = 3555 \frac{mg}{L}$$

Sendo a eficiência de remoção de SST 70% no decantador e 10% no separador de hidrocarbonetos, a concentração de SST no efluente à saída será de:

$$SST_{\text{global_saída}} = (1 - 0,10) \times \left((1 - 0,70) \times 3555 \frac{mg}{L} \right) = 960 \frac{mg}{L}$$

O caudal de efluente global enviado para a ETAR é dado pela soma dos caudais individuais dos três efluentes:

$$Q_{\text{global}} = \left(166,0 \frac{L}{d} + 355,8 \frac{L}{d} + 1558,7 \frac{L}{d} \right) \times \frac{1m^3}{1000L} \times \frac{30d}{mês} = 62,4 \frac{m^3}{mês}$$

Assim, a massa de sólidos separada na ETAR é dada por:

$$M_{\text{sólidos_ETAR}} = \left(3555 \frac{g}{m^3} - 960 \frac{g}{m^3} \right) \times \frac{1kg}{1000g} \times \frac{1t}{1000kg} \times 62,4 \frac{m^3}{mês} = 0,16 \frac{t}{mês}$$

Como as concentrações de Óleos e Gorduras nos três efluentes são respectivamente 82417 mg/L, 6892 mg/L e 2122 mg/L, a concentração no efluente global é de:

$$\text{Óleos_Gorduras}_{\text{global}} = 0,08 \times 82417 \frac{mg}{L} + 0,17 \times 6892 \frac{mg}{L} + 0,75 \times 2122 \frac{mg}{L} = 9346 \frac{mg}{L}$$

Sendo a eficiência de remoção de hidrocarbonetos 15% no decantador e 90% no separador de hidrocarbonetos, a concentração de Óleos e Gorduras no efluente à saída será de:

$$\text{Óleos_Gorduras}_{\text{global_saída}} = (1 - 0,90) \times \left((1 - 0,15) \times 9346 \frac{mg}{L} \right) = 794 \frac{mg}{L}$$

A massa de Óleos e Gorduras separada na ETAR é dada por:

$$M_{\text{Óleos_Gorduras}} = \left(9346 \frac{g}{m^3} - 794 \frac{g}{m^3} \right) \times \frac{1kg}{1000g} \times \frac{1t}{1000kg} \times 62,4 \frac{m^3}{mês} = 0,53 \frac{t}{mês}$$

Por fim, a massa total de resíduo enviado para tratamento no exterior é dada pela soma da massa de sólidos separados na unidade de separação, a massa de sólidos separados na ETAR e a massa de Óleos e Gorduras separados na ETAR.

$$M_{\text{resíduo}} = 0,27 \frac{t}{mês} + 0,17 \frac{t}{mês} + 0,53 \frac{t}{mês} \approx 1,0 \frac{t}{mês}$$

Como o custo do envio para tratamento no exterior é de 70 €/t, o custo mensal desta parcela é de:

$$Custo_{\text{tratamento_exterior}} = 1,0 \frac{t}{mês} \times 70 \frac{€}{t} = 67 \frac{€}{mês}$$

Para calcular o custo associado ao consumo de eletricidade, considerou-se que tanto o agitador como a bomba existentes na unidade de separação e acidificação teriam uma potência de 1,5 kW e estariam em funcionamento 1 hora em cada ciclo de tratamento, ou seja, em cada período de 3 dias. Assim, a eletricidade consumida mensalmente na referida unidade será de:

$$C_{\text{eletricidade}} = (1,5kW \times 1h) \times \left(\frac{30 \frac{d}{mês}}{3 \frac{d}{ciclo}} \right) + 1,5kW \times 1h \times \left(\frac{30 \frac{d}{mês}}{3 \frac{d}{ciclo}} \right) = 30 \frac{kWh}{mês}$$

Deste modo, sendo o custo unitário da eletricidade na empresa de 0,14 €/kWh, o custo mensal com eletricidade será de:

$$Custo_{\text{eletricidade}} = 30 \frac{kWh}{mês} \times 0,14 \frac{€}{kWh} \approx 4 \frac{€}{mês}$$

Relativamente ao lucro conseguido com a valorização da fase aquosa do efluente global das operações de lavagem, este será igual ao valor correspondente ao acréscimo da massa da glicerina vendida. Como foi descrito no Anexo E a massa de fase aquosa adicionada a 100 g de glicerina será de 7,741 g. Assim, a fração de fase aquosa na glicerina final será de:

$$f_{\text{fase_aquosa}} = \frac{7,741g}{107,741g} = 0,07$$

Sendo a massa volúmica da fase aquosa 981 kg/m^3 e a massa volúmica da glicerina antes da adição da fase aquosa aproximadamente 1010 kg/m^3 , a massa volúmica da glicerina após a adição da fase aquosa será de:

$$\rho_{\text{glicerina}} = (1 - 0,07) \times 1010 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} + 0,07 \times 981 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1008 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Como o volume mensal de fase aquosa que será adicionado à glicerina é de $23,7 \text{ m}^3/\text{mês}$, o acréscimo da massa de glicerina conseguido com a adição da fase aquosa é dado por:

$$M_{\text{glicerina}} = 23,7 \frac{\text{m}^3}{\text{mês}} \times 1008 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times \frac{1\text{t}}{1000\text{kg}} \approx 23,9 \frac{\text{t}}{\text{mês}}$$

O valor de venda da glicerina ronda os 100 €/t , deste modo, o lucro conseguido com a valorização da fase aquosa será de:

$$\text{Lucro}_{\text{fase_aquosa}} = 23,9 \frac{\text{t}}{\text{mês}} \times 100 \frac{\text{€}}{\text{t}} = 2390 \frac{\text{€}}{\text{mês}}$$

No que diz respeito ao lucro conseguido com o reprocessamento do biodiesel recuperado do efluente global das operações de lavagem, este será igual ao valor a que corresponde o volume de biodiesel reprocessado. Como o volume mensal de gorduras separadas é de $5,9 \text{ m}^3/\text{mês}$ e a massa volúmica do biodiesel é aproximadamente 883 kg/m^3 , a massa mensal de biodiesel recuperada será de:

$$M_{\text{biodiesel}} = 5,9 \frac{\text{m}^3}{\text{mês}} \times 883 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 5,2 \frac{\text{t}}{\text{mês}}$$

Assim, o lucro conseguido com a valorização da fase rica em gorduras será de:

$$\text{Lucro}_{\text{biodiesel}} = 5,2 \frac{\text{m}^3}{\text{mês}} \times 1240 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} = 6493 \frac{\text{€}}{\text{mês}}$$

O saldo mensal obtido com esta opção de gestão do efluente será:

$$\begin{aligned} \text{Saldo_mensal} &= \text{Lucro}_{\text{fase_aquosa}} + \text{Lucro}_{\text{biodiesel}} - \text{Custo}_{\text{ácido}} - \text{Custo}_{\text{ETAR}} - \\ &\quad - \text{Custo}_{\text{tratamento_exterior}} - \text{Custo}_{\text{eletricidade}} \\ \text{Saldo_mensal} &= 2390 \frac{\text{€}}{\text{mês}} + 6493 \frac{\text{€}}{\text{mês}} - 66 \frac{\text{€}}{\text{mês}} - 0 \frac{\text{€}}{\text{mês}} - 67 \frac{\text{€}}{\text{mês}} - 4 \frac{\text{€}}{\text{mês}} = 8746 \frac{\text{€}}{\text{mês}} \end{aligned}$$