

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

BÁRBARA REZENDE GONÇALVES

TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO  
PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E REAÇÕES DE FENTON

UBERLÂNDIA

2016

BÁRBARA REZENDE GONÇALVES

TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO  
PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E REAÇÕES DE FENTON

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

G635t      Gonçalves, Bárbara Rezende, 1990-  
2016      Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando  
processos físico-químicos e reações de Fenton / Bárbara Rezende  
Gonçalves. - 2016.  
98 f. : il.

Orientador: Alam Gustavo Trovó.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Química ambiental - Teses. 3. Oxidação -  
Teses. 4. Biodiesel - Aspectos ambientais - Teses. I. Trovó, Alam  
Gustavo, . II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-  
Graduação em Química. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 231/PPQUI.

DATA: 25/02/2016

DISCENTE: Bárbara Rezende Gonçalves

MATRÍCULA: 11412QMI001

TÍTULO DO TRABALHO: Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando processos físico-químicos e reações de Fenton.

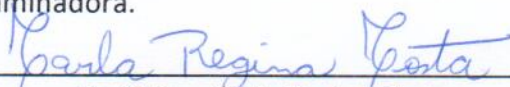
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Aplicação de tecnologias avançadas para degradação de poluentes orgânicos persistentes em chorume gerado no aterro sanitário de Uberlândia-MG: avaliação como tratamento único ou combinado com processo biológico.

Às quatorze horas do dia vinte e cinco de fevereiro do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carla Regina Costa, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Sheila Cristina Canobre e Alam Gustavo Trovó, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido


Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Profª Dra. Carla Regina Costa

UFTM

  
Profª Dra. Sheila Cristina Canobre

IQUFU

  
Orientador(a): Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó – IQUFU

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente à Deus, por me iluminar, conceder sabedoria e persistência para seguir em frente.

Aos meus pais, Helton e Teodora, e irmãos Thiago e Heder, que mesmo com a distância, sempre entenderam, apoiaram, incentivaram e acreditaram que eu seria capaz de realizar mais esse sonho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, pela compreensão, confiança, por sempre me orientar com muita dedicação e paciência, e principalmente pelos ensinamentos dados durante esses anos de pesquisa.

Aos integrantes do grupo: Arlene, Eduardo, Jader, Oswaldo, Valdislaine e Vinícius, que se tornaram verdadeiros amigos, pelo apoio nas horas difíceis, por sempre ouvirem minhas reclamações, por compartilharem sugestões e ideias, e por tornar esse período o mais proveitoso e alegre possível.

A todos os meus amigos, em especial ao Carioca e Fran, que sempre me apoiaram durante essa etapa, apesar da distância que nos separa fisicamente. E à minha prima Stephane, pelos ótimos momentos de convivência durante essa etapa.

Ao Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto, pela disponibilidade em realizar os planejamentos experimentais e auxílio nas interpretações dos resultados estatísticos.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, por disponibilizar o equipamento analisador de carbono.

Aos Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral e Dra. Sheila Cristina Canobre pelas contribuições que ofereceram no exame de qualificação. E às professoras Dra. Carla Regina Costa e Dra. Sheila Cristina Canobre por dedicarem parte de seu tempo na colaboração e avaliação final deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida, e a FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro.

Aos docentes e funcionários do Instituto de Química que muito contribuíram para minha formação acadêmica.

## RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o tratamento de efluente da produção de biodiesel por processos físico-químicos e reações de Fenton. Primeiramente foram avaliados processos físico-químicos, sendo comparado o uso de dois coagulantes inorgânicos  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , e determinado as condições ótimas dos parâmetros operacionais (dosagens dos íons coagulantes, pH inicial da solução, tempo de tratamento, aeração e agitação) pela metodologia da superfície de resposta, monitorando-se como fator resposta a remoção de turbidez. A condição otimizada para  $\text{Al}^{3+}$  foi  $243 \text{ mg L}^{-1}$  do íon coagulante  $\text{Al}^{3+}$ , pH inicial da solução 9,7 e 70 minutos de tratamento enquanto para  $\text{Fe}^{3+}$  a melhor condição foi empregando  $56 \text{ mg L}^{-1}$  do íon coagulante  $\text{Fe}^{3+}$ , pH inicial da solução 5,0 e 53 minutos de tratamento, ambos em presença de agitação e aeração. O tratamento utilizando o  $\text{Al}^{3+}$  foi aplicado em toda a matriz devido à remoção de toxicidade observada, além de não ser necessário o ajuste de pH inicial do efluente. Sob condição otimizada, avaliou-se a eficiência de ambos coagulantes na remoção de turbidez, cor, sólidos em suspensão e óleos & graxas, obtendo-se alta eficiência, entre 82 e 99%. Por outro lado, foi observada uma ineficiente remoção da carga orgânica, uma vez que 20 e 35% de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) e demanda química de oxigênio (DQO) foram obtidos, respectivamente. Estes resultados mostram a necessidade de acoplamento com outro tratamento para degradação da matéria orgânica. Neste contexto, processos avançados de oxidação foram combinados com o processo físico-químico para mineralização da matéria orgânica. Também foi avaliada a contribuição da redução da matéria orgânica pela volatilização de metanol e etanol. A eficiência do processo de degradação foi monitorada pela remoção da carga orgânica obtida pelo decaimento de COD, DQO, consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e determinação de ferro total dissolvido. Diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $500 - 4000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}$  ( $15, 25, 50$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram avaliadas, e, dentre as concentrações testadas, a melhor remoção da carga orgânica foi obtida com uma dose única de  $3500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Também foi monitorada a evolução da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* e biodegradabilidade com a finalidade de comparar a viabilidade dos processos. Houve um aumento na toxicidade durante a aplicação dos processos, no entanto, após 24h de experimento foto-Fenton a toxicidade se tornou semelhante à amostra inicial. Com base nos resultados obtidos, pode ser observado que o acoplamento entre os processos físico-químicos e foto-Fenton é uma boa alternativa para o tratamento desse efluente, uma vez que o processo físico-químico é eficaz para diminuição de turbidez, cor, sólidos suspensos e óleos & graxas, enquanto o processo foto-Fenton é eficiente para a degradação da matéria orgânica, ocorrendo simultaneamente degradação e volatilização.

**Palavras-chave:** quimiometria, processos avançados de oxidação, descontaminação, toxicidade, biodegradabilidade, reuso de água.

## ABSTRACT

In this work, the treatment of biodiesel wastewater by physical-chemical and Fenton reactions was evaluated. Firstly, the physical-chemical processes were evaluated, being compared the use of two inorganic coagulant  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , and determined the optimal conditions of the operational parameters (dosages of the coagulant ions, initial pH of solution, treatment time, aeration and stirring) by response surface methodology, monitoring the removal of turbidity as response factor. The optimized condition to  $\text{Al}^{3+}$  was  $243 \text{ mg L}^{-1}$  of the coagulant ion  $\text{Al}^{3+}$ , initial pH of solution 9.6, and 70 minutes of treatment time while for  $\text{Fe}^{3+}$  the best condition was  $56 \text{ mg L}^{-1}$  of the coagulant ion  $\text{Fe}^{3+}$ , initial pH of solution 5.0 and 53 minutes of treatment time, both in the presence of stirring and aeration. The treatment with  $\text{Al}^{3+}$  was applied in all the matrix due to the removal of observed toxicity, besides not being necessary the initial pH adjustment of the effluent. Under optimized conditions, the efficiency of both coagulants was evaluated in turbidity removal, color removal, suspended solids and oil & grease removal, being obtained high efficiency, between 82 and 99%. On the other hand, an inefficient removal of organic matter was observed, since there was 20 and 35% removal of dissolved organic carbon (DOC) and chemical oxygen demand (COD) removal were obtained, respectively. These results show the necessity of coupling with other treatment for degradation of the organic matter. In this context, advanced oxidation processes were combined with the physical-chemical process for the mineralization of organic matter. The contribution to the reduction of organic matter by evaporation of methanol and ethanol was also evaluated. The efficiency of the degradation process was monitored by removal of the organic matter given by decay of DOC, COD, consumption of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and total dissolved iron. Different  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations ( $500 - 4000 \text{ mg L}^{-1}$ ) and  $\text{Fe}^{2+}$  (15, 25, 50 and  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) were evaluated, and, among the concentrations evaluated, the best removal of organic matter was obtained using  $3500 \text{ mg L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  and  $25 \text{ mg L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ . The development of acute toxicity for *Vibrio fischeri* and biodegradability was also monitored in order to compare the viability of the process. There was an increase in toxicity during application processes, however, after 24 hours of photo-Fenton experiment the toxicity became similar to the initial sample. Based on these results, it can be observed that the coupling between the physical and chemical processes and photo-Fenton is a good alternative for the treatment of the effluent, since the physical-chemical process is effective for reduction of turbidity, color, suspended solids and oils & greases, while the photo-Fenton process is effective for the degradation of organic matter, occurring simultaneously degradation and volatilization.

**Keywords:** chemometrics, advanced oxidation processes, decontamination, toxicity, biodegradability, water reuse.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Reação de transesterificação do óleo para a produção de biodiesel. ....   | 17 |
| Figura 2 – (A) Produção anual de Biodiesel (B100) no Brasil nos anos de 2006 a 2014 e (B) produção e demanda do mês de Novembro/2015 nas diferentes regiões do Brasil. ....  | 18 |
| Figura 3 - Classificação dos PAO. ....   | 24 |
| Figura 4 - Especiação de ferro em solução aquosa em função do pH. As linhas tracejadas indicam a faixa de pH ótimo de trabalho (2,8-3,2) para a reação de Fenton.....  | 25 |
| Figura 5 - Estratégia para a escolha da melhor opção de tratamento para águas residuárias industriais tóxicas e/ou não-biodegradáveis.....   | 33 |
| Figura 6 - Fotobactéria <i>Vibrio fischeri</i> utilizada nos testes de toxicidade.....   | 47 |
| Figura 7 – Sistema para a determinação de DBO.....   | 48 |
| Figura 8 – Fotos do: (A) Sistema completo do reator fotoquímico, (B) interior da câmara utilizada durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.....   | 51 |
| Figura 9 - Gráfico de Pareto obtido por planejamento experimental fracionário ( $2^{5-2}$ ), para remoção de turbidez durante o tratamento de águas residuais de biodiesel utilizando $Al^{3+}$ como agente coagulante.....                | 58 |
| Figura 10 - Gráfico de Pareto obtido por planejamento experimental fracionário ( $2^{5-2}$ ), para remoção de turbidez durante o tratamento de águas residuais de biodiesel usando $Fe^{3+}$ como agente coagulante. ....                  | 58 |
| Figura 11 - Superfície de resposta de modelos quadráticas para remoção de turbidez durante o primeiro PCC para tratamento de águas residuais de biodiesel com $Al^{3+}$ .....  | 62 |
| Figura 12 - Superfície de resposta de modelos quadráticas para remoção de turbidez durante o segundo PCC para o tratamento de águas residuais de biodiesel com $Al^{3+}$ a pH natural da amostra (9,7), na presença de ar e agitação. .... | 65 |
| Figura 13 - Superfície de resposta de modelos quadráticas para remoção de turbidez durante o PCC para o tratamento de águas residuais de biodiesel com $Fe^{3+}$ na presença de ar e agitação. ....  | 67 |
| Figura 14 – Diagramas de solubilidade do (A) sulfato de alumínio e (B) cloreto férrico a 25 °C. ....   | 69 |
| Figura 15 - Curva dose-resposta de toxicidade aguda para <i>Vibrio fischeri</i> do efluente bruto em função da porcentagem do efluente obtida a partir da amostra do efluente diluída inicialmente 32 vezes. ....                          | 74 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 16 – Efeito da dosagem de $\text{H}_2\text{O}_2$ na remoção de COD e DQO, e evolução da concentração de ferro total dissolvido. Condições iniciais: $[\text{COD}] = 514 \text{ mg C L}^{-1}$ ; $[\text{DQO}] = 1685 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ; $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 2,6-2,9. ....  | 75 |
| Figura 17 - Espectro de emissão da lâmpada fluorescente de luz negra de 10 W, absorção do efluente de biodiesel diluído a 20% (v/v) na ausência e presença de $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ , e, solução de $\text{H}_2\text{O}_2$ a $100 \text{ mg L}^{-1}$ . ....  | 76 |
| Figura 18 - Efeito da concentração de $\text{Fe}^{2+}$ na: (A) velocidade de remoção de COD e consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (B) concentração de ferro total dissolvido. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3500 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{COD}] = 562 \pm 60 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 2,6-2,9. ....   | 78 |
| Figura 19 – Comparação da eficiência dos processos para: (A) remoção de COD; (B) consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$ e (C) ferro total dissolvido. Condição inicial: $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3500 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 2,5-2,9; COD = $365 \pm 28 \text{ mg C L}^{-1}$ . ....   | 81 |
| Figura 20 - Evolução da (A) toxicidade aguda para <i>Vibrio fischeri</i> e (B) biodegradabilidade durante os diferentes processos avaliados como alternativa para degradação da matéria orgânica presente no efluente de biodiesel pré-tratado com $\text{Al}^{3+}$ . Condições iniciais: $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3500 \text{ mg L}^{-1}$ . .... | 84 |
| Figura 21 – Fluxograma para as etapas de tratamento de efluente da produção de biodiesel..   | 86 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Consumo per capita de água em diferentes países no ano de 2010.....  | 14 |
| Tabela 2 - Distribuição dos recursos hídricos, superfície e população no país (em %). .....   | 15 |
| Tabela 3 - Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes. ....  | 22 |
| Tabela 4 - Principais parâmetros físico-químicos obtidos durante a caracterização do efluente bruto e após filtração em membranas com tamanho de poro de 0,45 µm. ....  | 54 |
| Tabela 5 - Planejamento fatorial fracionário e resultados experimentais da porcentagem de remoção da turbidez pelos processos convencionais utilizando $Al^{3+}$ como coagulante.....   | 56 |
| Tabela 6 - Planejamento fatorial fracionário e resultados experimentais da porcentagem de remoção da turbidez pelos processos convencionais utilizando $Fe^{3+}$ como coagulante.....   | 56 |
| Tabela 7 - ANOVA para o planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-2}$ ), para remoção de turbidez durante o tratamento das águas residuais biodiesel, utilizando $Al^{3+}$ como agente coagulante.  | 60 |
| Tabela 8 - ANOVA para o planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-2}$ ), para remoção de turbidez durante o tratamento das águas residuais biodiesel, utilizando $Fe^{3+}$ como agente coagulante.  | 60 |
| Tabela 9 – Primeiro planejamento composto central e os resultados experimentais para a remoção de turbidez com $Al^{3+}$ a pH inicial de 9,7, na presença de ar e agitação.....   | 61 |
| Tabela 10 – Segundo planejamento composto central e os resultados experimentais para a remoção de turbidez com $Al^{3+}$ a pH inicial 9,7, na presença de ar e agitação. ....   | 63 |
| Tabela 11 – Planejamento composto central e os resultados experimentais para a remoção de turbidez pelos processos convencionais utilizando o coagulante $Fe^{3+}$ .....  | 66 |
| Tabela 12 - Principais parâmetros físico-químicos avaliados antes e após aplicação do processo convencional otimizado utilizando $Al^{3+}$ e melhores condições para $Fe^{3+}$ .....  | 70 |
| Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos do efluente bruto, após tratamento convencional com $Al^{3+}$ na condição otimizada ( $Al^{3+} = 243 \text{ mg L}^{-1}$ e 70 minutos de reação), filtração em membrana 0,45 µm e diluição a 20 % (v/v). .... | 72 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ANA - Agência Nacional de Águas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CI – Carbono Inorgânico

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

DBO<sub>5</sub> – Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias

DQO – Demanda Química de Oxigênio

gl – graus de liberdade

MQ – Média dos Quadrados

PAO – Processos Avançados de Oxidação

PC – Ponto Central

PCC – Planejamento Composto Central

PFF – Planejamento Fatorial Fracionado

PNDU - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento

SD – Sólidos Dissolvidos

SQ – Soma dos quadrados

SS – Sólidos em Suspensão

ST – Sólidos Totais

UNESCO – Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>  | <b>13</b> |
| <b>1.1. Biodiesel.....</b>   | <b>16</b> |
| <b>1.2. Tecnologias convencionais empregadas para o tratamento de águas e efluentes.....</b> | <b>19</b> |
| <b>1.3. Processos Avançados de Oxidação (PAO).....</b>                                       | <b>22</b> |
| <i>1.3.1. Processos Fenton e foto-Fenton.....</i>  | <i>25</i> |
| <b>1.4. Combinações de processos para o tratamento de efluentes.....</b>                     | <b>30</b> |
| <b>1.5. Quimiometria.....</b>  | <b>34</b> |
| <b>2. OBJETIVOS .....</b>  | <b>36</b> |
| <b>2.1. Geral .....</b>  | <b>36</b> |
| <b>2.2. Específicos .....</b>  | <b>36</b> |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>3.1. Reagentes.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>3.2. Equipamentos .....</b>   | <b>37</b> |
| <b>3.3. Origem e caracterização do efluente.....</b>   | <b>38</b> |
| <b>3.4. Análises químicas e bioensaios .....</b>   | <b>39</b> |
| <i>3.4.1. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido - COD .....</i>                        | <i>39</i> |
| <i>3.4.2. Determinação da Demanda Química de Oxigênio - DQO.....</i>                         | <i>39</i> |
| <i>3.4.3. Determinação de peróxido de hidrogênio – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....</i>      | <i>40</i> |
| <i>3.4.4. Determinação de ferro total dissolvido .....</i>                                   | <i>41</i> |
| <i>3.4.5. Determinação de cloretos.....</i>  | <i>42</i> |
| <i>3.4.6. Determinação da turbidez .....</i>   | <i>42</i> |
| <i>3.4.7. Determinação da cor.....</i>   | <i>43</i> |
| <i>3.4.8. Determinação da condutividade.....</i>   | <i>43</i> |
| <i>3.4.9. Determinação de sólidos totais dissolvidos.....</i>                                | <i>43</i> |
| <i>3.4.10. Determinação de sólidos em suspensão .....</i>                                    | <i>44</i> |
| <i>3.4.11. Determinação de sólidos totais .....</i>  | <i>45</i> |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.4.12. Determinação de óleos & graxas .....   | 46        |
| 3.4.13. Determinação da toxicidade aguda para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> .....  | 46        |
| 3.4.14. Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO .....   | 48        |
| <b>3.5. Tratamento físico-químico .....</b>  | <b>49</b> |
| <b>3.6. Experimentos de degradação após tratamento físico-químico.....</b>   | <b>50</b> |
| 3.6.1. Reator fotoquímico .....  | 50        |
| 3.6.2. Influência da concentração de $H_2O_2$ .....  | 51        |
| 3.6.3. Influência da concentração de $Fe^{2+}$ .....   | 52        |
| 3.6.4. Eliminação de $H_2O_2$ por catalase bovina.....   | 53        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>54</b> |
| <b>4.1. Caracterização analítica do efluente bruto utilizado nos experimentos físico-químicos.....</b>   | <b>54</b> |
| <b>4.2. Planejamentos experimentais .....</b>  | <b>55</b> |
| 4.2.1. Planejamento Fatorial Fracionário – PFF.....  | 55        |
| 4.2.2. Planejamento Composto Central (PCC) .....   | 61        |
| 4.2.3. Aplicação do processo otimizado ( $Al^{3+}$ ) e na melhor condição experimental ( $Fe^{3+}$ ) ....                                      | 70        |
| <b>4.3. Experimentos de fotodegradação .....</b>   | <b>71</b> |
| 4.3.1. Influência da concentração de $H_2O_2$ .....  | 74        |
| 4.3.2. Avaliação da influência da concentração de $Fe^{2+}$ .....  | 77        |
| 4.3.3. Comparação de processos para a degradação da matéria orgânica presente em efluente de biodiesel após pré-tratamento com $Al^{3+}$ ..... | 79        |
| <b>5. CONCLUSÕES.....</b>  | <b>87</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>88</b> |

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A quantidade de água disponível para a vida humana é a grande preocupação para o mundo na atualidade. Cerca de 70% da superfície terrestre é coberta por água, porém, 98% deste montante é salgada e imprópria para o uso, a menos que seja dessalinizada. Contudo, o processo de dessalinização é praticamente inviável para sustentar grandes populações, em função do alto custo do processo. Dos 2% restantes de água doce, boa parte está retida no estado sólido em calotas polares, ou encontra-se em águas subterrâneas. Apenas 0,44% da água do planeta Terra está disponível para os seres vivos (Agência Nacional de Águas, 2013).

Além disso, segundo a Agência Nacional de Águas, no ano de 2013 no Brasil, 72% da água utilizada destinou-se à agricultura, 19% ao setor industrial e apenas 9% ao consumo doméstico. Estes índices mundiais variam muito de uma região a outra. Na África, por exemplo, a agricultura utiliza 88% de toda a água doce, enquanto o consumo doméstico representa 7% e a indústria 5%. Na Europa, a maior parte da água é utilizada para a indústria (54%), enquanto a agricultura representa 33% e o consumo doméstico 13% (Agência Nacional de Águas, 2013).

A Tabela 1 mostra o consumo *per capita* de água em diferentes países, segundo o Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD).

Tabela 1 - Consumo per capita de água em diferentes países no ano de 2010.

| País                                    | Consumo médio diário de água/habitante (L) |
|---|--|
| EUA                                     | 575  |
| Austrália                               | 495  |
| Itália                                  | 385  |
| Japão                                   | 375  |
| México                                  | 365  |
| Espanha                                 | 320  |
| Noruega                                 | 300  |
| França                                  | 285  |
| Austrália                               | 250  |
| Dinamarca                               | 210  |
| Alemanha                                | 195  |
| Brasil                                  | 185  |
| Peru                                    | 175  |
| Filipinas                               | 165  |
| Reino Unido                             | 150  |
| Índia                                   | 135  |
| China                                   | 85   |
| Bangladesh, Quênia                      | 45   |
| Gana, Nigéria                           | 35   |
| Burkina Fasso, Níger                    | 25   |
| Angola, Camboja, Etiópia, Haiti, Ruanda | 15   |

**Fonte:** Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento, 2010.

Apesar de o Brasil ser privilegiado em recursos hídricos, detendo em torno de 13% da água superficial do planeta, existe o problema da má distribuição no território. Aproximadamente 70% da água disponível para uso está localizada na região Norte, enquanto os 30% restantes distribuem-se desigualmente pelo país, para atender a 90% da população (Tabela 2).

Tabela 2 - Distribuição dos recursos hídricos, superfície e população no país (em %).

| <b>Região</b> | <b>Recursos hídricos</b> | <b>Superfície</b> | <b>População</b> |
|---------------|--------------------------|-------------------|------------------|
| Norte         | 68,50                    | 45,30             | 6,98             |
| Centro-oeste  | 15,70                    | 18,80             | 6,41             |
| Sul           | 6,50                     | 6,80              | 15,05            |
| Sudeste       | 6,00                     | 10,80             | 42,65            |
| Nordeste      | 3,30                     | 18,30             | 28,91            |

**Fonte:** Agência Nacional de Águas (2010).

A intensa urbanização tem contribuído na demanda por água, o que consequentemente aumenta a geração e descarga de efluentes em recursos hídricos, contaminando-os (MELO et al., 2009).

Uma vez poluída, a água não pode ser consumida, afetando a saúde humana, bem como as outras formas de vida. Estudos feitos pela Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO) mostram que, desde o começo do século XXI, o aumento no consumo d'água duplica proporcionalmente com o crescimento populacional. A previsão é de que, nos próximos 50 anos, seu consumo deverá superar a quantidade disponível para o uso.

Perante esta situação, o reuso da água e tratamentos de resíduos se tornam importantes parâmetros a serem analisados (MELO et al., 2009).

Os despejos de águas residuárias não tratadas além de contaminar e piorar a qualidade das águas superficiais, também deteriora águas subterrâneas. Os principais problemas gerados são (TUNDISI, 2006):

- Eutrofização: fenômeno desencadeado pelo aumento da concentração de nutrientes, principalmente fosfato e nitrato, aumentando a população de algas e outras plantas (floração), as quais impedem a penetração da energia luminosa nas camadas inferiores do corpo d'água. Além disso, após o respectivo ciclo de vida, pelo fato de serem constituídas por matéria orgânica, demandarão oxigênio dissolvido para sua decomposição, aumentando consequentemente o valor da demanda bioquímica de oxigênio;
- Contaminação por metais pesados e substâncias orgânicas (hidrocarbonetos, pesticidas e herbicidas);



- Acidificação: resultante de despejos agrícolas, como por exemplo, a utilização de fertilizantes de reação ácida, ou despejos industriais que afetam a poluição do ar e das águas superficiais e subterrâneas (CIOTTA et al., 2002).

Neste contexto, é importante avaliar novos processos de tratamento de água e efluentes, pois para cada dólar investido em saneamento básico são economizados cerca de quatro dólares em tratamentos de saúde (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

### **1.1. Biodiesel**

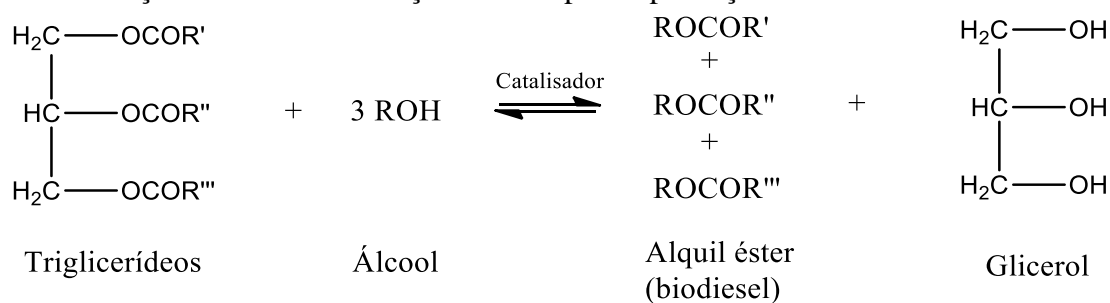
A poluição do ar, mudanças climáticas e a formação de resíduos tóxicos resultantes do uso de derivados de petróleo tem afetado a qualidade do ambiente (ÇETINKAYA, 2005). Portanto, o desenvolvimento de combustíveis alternativos oriundos de recursos renováveis como biomassa, tem recebido atenção em vários países, principalmente no Brasil (CUNHA; KRAUSE, 2009).

Biodiesel é um combustível alternativo produzido de recursos renováveis. Embora não possua o poder energético do petróleo, pode ser adicionado a ele formando uma mistura. É simples de ser usado, biodegradável, sendo essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos, que causam severos danos ao ambiente (PARENTE, 2003). Os aromáticos podem contribuir para o aumento das emissões de particulados e óxidos de nitrogênio e os compostos sulfurados causam prejuízos ao ambiente, devido à emissão de gases tóxicos ácidos, que podem causar a chuva ácida (KNOTHE et al., 2006; NUNTHAPRECHACHAN; PENGPNICH; HUNSOM, 2013).

Os primeiros relatos de produção de biodiesel por transesterificação datam de 1937. Desde então há um grande número de estudos sobre reações de transesterificação, empregando diferentes matérias-primas (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013).

O biodiesel é definido como um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com alcoóis de cadeia curta, tais como etanol e metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (Figura 1) (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013; RAMOS, 1999; SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; ZAGONEL; RAMOS, 2001).

Figura 1 - Reação de transesterificação do óleo para a produção de biodiesel.



Fonte: (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013)

Geralmente, utiliza-se o metanol devido ao maior rendimento da reação e por suas vantagens físicas e químicas, como a polaridade, facilitando a separação da glicerina. Etanol também pode ser utilizado, o qual apresenta como principal vantagem uma menor toxicidade quando comparado ao metanol (BATISTA; MAYNART; SUFFREDINI, 2008; KNOTHE et al., 2006).

A transesterificação pode ser realizada por catálise ácida ou básica. No entanto, em catálise homogênea, catalisadores alcalinos, proporcionam processos mais rápidos do que catalisadores ácidos. Os catalisadores comumente utilizados são o hidróxido de potássio e hidróxido de sódio (KNOTHE et al., 2006).

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas. São utilizados óleos vegetais, como por exemplo, óleos de soja, caroço de algodão, canola, girassol, coco, amendoim, palma, e gorduras de origem animal (usualmente sebo), bem como óleos de descarte. No Brasil, a escolha da matéria-prima varia principalmente de acordo com a região geográfica levando em conta o seu cultivo e utilização (KNOTHE et al., 2006; MOURAD, 2006).

O motivo da substituição do diesel por biodiesel é devido sua contribuição positiva na minimização da poluição ambiental, uma vez que seu uso implica em redução na emissão de CO<sub>2</sub>, e, conseqüentemente, contribui para minimizar o efeito estufa. Segundo estudos realizados pela Agência de Proteção Ambiental Americana, a substituição total do diesel pelo biodiesel tem como resultado a diminuição de 48% de monóxido de carbono, 67% de hidrocarbonetos não-queimados e 47% de material particulado (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008).

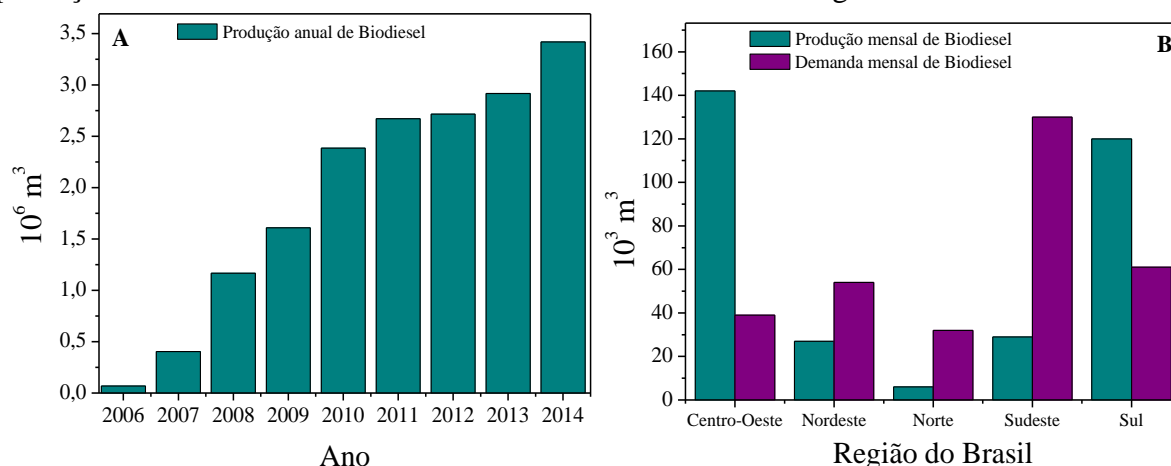
O biodiesel apresenta várias vantagens quando comparado com o diesel de petróleo. Dentre elas, pode-se citar: (i) biodegradabilidade; (ii) maior ponto de fulgor, o que lhe confere um manuseio e armazenamento mais seguro, uma vez que o ponto de fulgor indica a

temperatura mínima na qual o óleo forma com o ar uma mistura inflamável; (iii) redução nas emissões dos gases de exaustão (KNOTHE et al., 2006).

Alguns dos problemas do biodiesel estão relacionados com seu alto custo, que pode ser compensado pelo uso de matérias-primas de menor valor agregado e a sua baixa estabilidade quando exposto ao ar (KNOTHE et al., 2006).

Com base nos dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), atualmente o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo com uma produção anual, em 2014, de cerca de  $3,4 \times 10^6 \text{ m}^3$  (Figura 2A). É importante destacar que a produção e demanda de biodiesel variam de acordo com as regiões do Brasil (Figura 2B), sendo estas, praticamente constantes durante o último semestre de 2015.

Figura 2 – (A) Produção anual de Biodiesel (B100) no Brasil nos anos de 2006 a 2014 e (B) produção e demanda do mês de Novembro/2015 nas diferentes regiões do Brasil.



Fonte: ANP, 2016.

Para ser aceito como combustível, o biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas no Brasil, pela resolução 14/2012 da ANP, definindo a especificação do biodiesel (B100) a ser utilizado em mistura com óleo diesel em até 20% (B20). Assim, é necessária a limpeza do produto final para garantir a remoção total de contaminantes gerados em sua produção. Esses contaminantes podem ser os triacilgliceróis que não reagiram, metanol, catalisador, mono e diacilgliceróis, sabão, glicerina e água (FACCINI, 2008).

As principais características a serem analisadas, são: a reação de transesterificação deve ser a mais completa possível, acarretando ausência quase total de reagentes e intermediários reacionais, alta pureza, não conter traços de glicerina, de catalisador residual, e de álcool excedente da reação.

A qualidade do biodiesel é um fator fundamental que define o modo de funcionamento e o tempo de vida de um motor a diesel. Sua qualidade pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo a qualidade da matéria-prima, a composição em ácidos graxos do óleo vegetal ou gordura animal, o processo de produção e parâmetros posteriores à produção (KNOTHE et al., 2006).

Em média, é utilizado para o refinamento do biodiesel, um volume três vezes maior de água para cada litro de biodiesel produzido (GOLDANI et al., 2008). Esta água resultante do processo de lavagem do biodiesel apresenta-se quimicamente inadequada para ser lançada em qualquer corpo hídrico (DE BONI et al., 2007). De maneira geral, esses efluentes contém um alto teor de sabões, impurezas orgânicas (ésteres metílicos, acilglicerois, metanol e glicerol), sais (cloreto e sulfato), resíduos de catalisador, além de teores elevados de óleos que não reagiram, sendo necessária a adoção de técnicas de tratamento para este tipo de efluente (SUEHARA, et al. 2005; VELJKOVIC; STAMENKOVIC; TASIC, 2014).

É importante lembrar que um litro de óleo pode chegar a poluir um milhão de litros de água (ORSSATTO; HERMES; VILAS BOAS, 2010). O resíduo de purificação do biodiesel, não é óleo propriamente dito, mas contém um alto teor de óleo e graxas e, mesmo que não venha a poluir esta grande quantidade de água, o volume de resíduo é muito grande para que seu descarte correto não seja considerado.

Como descrito previamente, a etapa de refinamento do biodiesel utilizando água é de extrema importância para garantir a qualidade do biodiesel (OLIVEIRA et al., 2004). Por outro lado, um grande volume de água é contaminado por compostos orgânicos. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias que possam ser utilizadas para degradar a matéria orgânica presente neste efluente, e, que contribuam para o reaproveitamento da água é de suma importância.

## **1.2. Tecnologias convencionais empregadas para o tratamento de águas e efluentes**

Segundo a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Existem diversos métodos para o tratamento de água e efluentes, entre eles os processos físico-químicos, que são empregados com a finalidade de remover partículas coloidais, e, sólidos em suspensão (EL-GOHARY; TAWFIK; MAHMOUD, 2009). Os mais

utilizados são: coagulação, separação por membranas, adsorção e oxidação química (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

A coagulação promove a interação das partículas em suspensão para formarem agregados maiores. Essa técnica é muito útil em tratamento de água ou esgoto, por facilitar a remoção de partículas indesejáveis (AWWA, 1999). Em geral são utilizados sais de alumínio e ferro, os quais formam hidróxidos que desestabilizam os colóides (PAWLOWSKY, 1981).

Os métodos baseados no princípio de coagulação podem ser divididos em duas classes quanto ao tipo de lodo gerado: coagulação com sedimentação e coagulação com flotação.

A coagulação seguida de sedimentação consiste na remoção dos sólidos presentes no efluente por meio da separação das fases sólida e líquida, sendo a fase sólida (impureza do efluente) sedimentada na parte inferior da estação de tratamento de efluente, enquanto a fase líquida (efluente tratado) é removida da estação pela parte superior (STUMM; MORGAN, 1981; CHEN; CHEN; YUE, 2000). Na coagulação seguida de flotação, ocorre uma inversão quanto à separação das fases, ou seja, as impurezas (fase sólida flotada) são removidas da estação pela parte superior e o efluente tratado é removido pela parte inferior (WATRAS; HUCKABEE, 1994).

A seleção do método a ser utilizado, é realizada em função das características do efluente. Fatores operacionais como tempo de retenção, natureza do efluente, temperatura e tamanho de partículas devem ser considerados (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

A floculação é um processo físico que ocorre após a coagulação. As partículas formadas na etapa anterior sofrem choques entre elas e produzem outras partículas de maior volume e densidade, chamadas de flocos (GUIMARÃES; NOUR, 2001). Os flocos formados podem ser separados da fase aquosa por meio de sedimentação (força gravitacional sobre as partículas) em um decantador. Outra opção para a remoção destes flocos da solução pode ser feita pela inserção de ar dissolvido (flotação), processo baseado na adsorção de partículas à superfície de microbolhas de ar, diminuindo sua densidade, o que conseqüentemente facilita seu transporte até a superfície, de onde são removidas (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

Os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, pois ambos estão relacionados com o processo de aglomeração das partículas. A coagulação é responsável por reduzir as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão, e a floculação é responsável por aglomerá-las, formando partículas maiores que possam sedimentar (VAZ et al., 2010).

Nos processos de separação por membranas, o fluido é transportado através da membrana pela ação de uma força motriz, que pode ser provocada por vários tipos de gradientes: de concentração, de potencial elétrico, de pressão de vapor e de pressão hidráulica (MOTTA et al., 2013).

A adsorção consiste de um fenômeno relacionado com a área superficial disponível do adsorvente, a relação entre massa do adsorbato e massa do adsorvente, pH, temperatura, força iônica e natureza química do adsorvente e do adsorbato. Os principais adsorventes utilizados são o carvão ativado, aluminas, argilas, resinas orgânicas e adsorventes silicosos. Esse processo pode ser reversível ou irreversível (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

O processo reversível é a adsorção física, o qual ocorre por fracas forças de ligação entre as moléculas, ligações de van der Waals e ligações eletrostáticas de polarização. Esse tipo de adsorção é reversível, pouco específico e geralmente limitado pelos processos de difusão. Já no processo irreversível, a adesão do adsorvido à superfície do adsorvente se estabelece por ligações químicas, em geral, covalentes (MURANAKA, 2010).

De maneira geral, os processos físico-químicos não degradam os compostos orgânicos, consistindo apenas em transferência de fase (a qual demanda tratamento posterior para degradar o contaminante orgânico), ou não são capazes de eliminar compostos orgânicos em sua totalidade, principalmente compostos persistentes, necessitando de acoplamento com outros processos para a degradação da matéria orgânica.

No processo de oxidação química, elétrons são removidos de uma substância ou elemento, resultando no aumento do seu estado de oxidação. Esta técnica não gera subprodutos sólidos (lodo), como ocorre em um processo biológico. Durante esse processo a oxidação da matéria orgânica pode ocorrer de forma parcial ou completa. No primeiro caso, produtos de degradação de maior toxicidade podem ser formados, o que é uma desvantagem, enquanto no segundo caso a matéria orgânica é totalmente convertida a dióxido de carbono e água (GUIMARÃES; NOUR, 2001). Neste processo, também é possível ocorrer a formação de triclorometanos, devido às reações entre o cloro e matéria orgânica (MEYER, 1994).

Os processos biológicos são subdivididos em aeróbios e anaeróbios. Nos processos aeróbios de tratamento de efluentes são empregados microorganismos que utilizam oxigênio molecular como receptor de elétron para biooxidar a matéria orgânica, enquanto em processos anaeróbios, a biodegradação ocorre por microorganismos que não necessitam de oxigênio molecular (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

### 1.3. Processos Avançados de Oxidação (PAO)

Os PAO, também conhecidos na literatura como processos oxidativos avançados (POAs), se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila (HO•), os quais possuem elevado potencial de redução (Equação 1) (NOGUEIRA et al., 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



Dentre as espécies oxidantes, após o flúor, o radical livre HO• é o oxidante que possui o maior potencial de redução (Tabela 3).

Tabela 3 - Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.

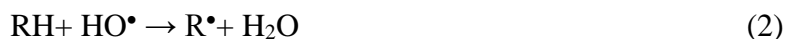
| Espécie  | E° (V) |
|--|--------|
| $\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$  | 3,03   |
| $\text{HO}^\bullet + e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                  | 2,80   |
| $\text{O}_{(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$            | 2,42   |
| $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$          | 2,07   |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$            | 1,78   |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,68   |
| $\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HClO}_2$                            | 1,57   |
| $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$  | 1,36   |
| $\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$  | 0,54   |

Fonte: TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

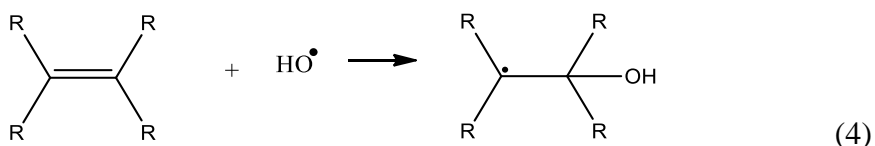
Os radicais hidroxilas podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de zinco (ZnO), ou irradiação ultravioleta (UV) (STRATMANN et al., 2013). Estes radicais reagem não seletivamente, sendo capazes de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos com constantes cinéticas de reação entre 10<sup>6</sup> e 10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo os radicais hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição

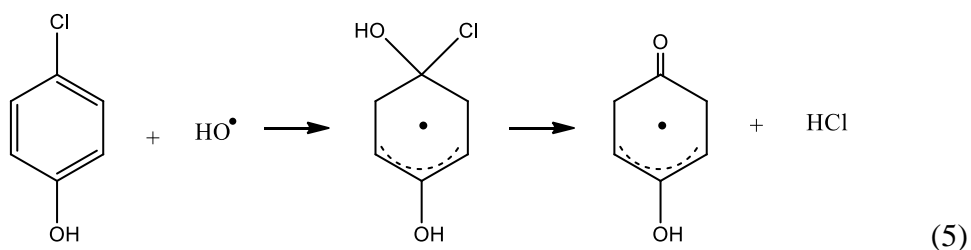
eletrofílica e transferência eletrônica (NOGUEIRA et al., 2007). Na reação por abstração de hidrogênio, os radicais hidroxilas geram radicais orgânicos (Equação 2) e em seguida, ocorre adição de oxigênio molecular, formando os peróxidos (Equação 3). Geralmente, essa reação ocorre com hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA et al., 2007).



A adição eletrofílica de radicais hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$ , resultam na formação de radicais orgânicos (Equação 4). Essa reação, geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (NOGUEIRA et al., 2007):



A descoloração de clorofenóis também é explicada pela adição eletrofílica, gerando íons cloreto (Equação 5).



Quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio não são favorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados, ocorre a reação de transferência eletrônica (Equação 6) (NOGUEIRA et al., 2007).



Existem inúmeras aplicações dos PAOs para tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes, promovendo, em muitos casos, a completa mineralização dos

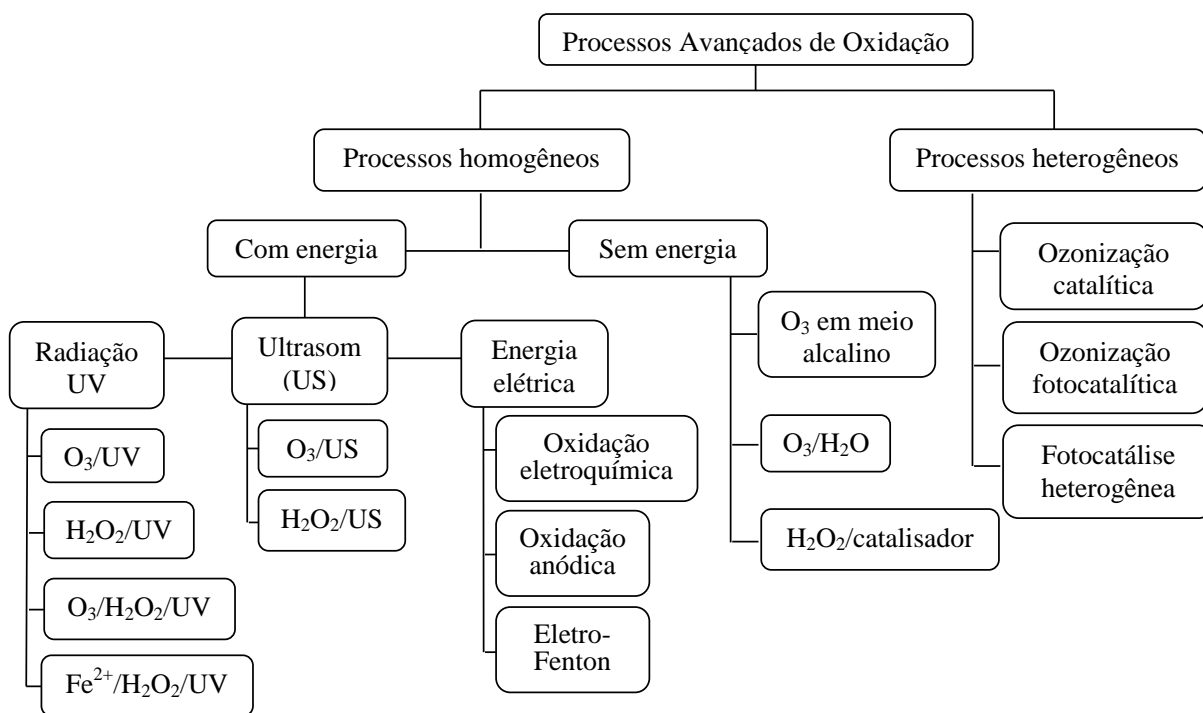


contaminantes (MUNTER, 2001; MARMITT; FREIBERGER; STULP, 2009; ROSA; KIST; MACHADO, 2013; STRATMANN et al., 2013).

Os PAO são geralmente utilizados para efluentes contendo compostos de baixa biodegradabilidade e alta toxicidade, sendo aplicados como alternativa de tratamento isolado ou combinado com outros tratamentos convencionais (DE MORAIS; PERALTA-ZAMORA, 2005; LIPCSYNSKA-KOCHANY; KOCHANY, 2009; SALAZAR; IZÁRIO FILHO, 2010).

São divididos em duas classes: sistemas homogêneos e heterogêneos, sendo o segundo na presença de um catalisador sólido (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Sistemas homogêneos podem ser subdivididos em processos que utilizam ou não energia (Figura 3).

Figura 3 - Classificação dos PAO.



**Fonte:** POYATOS et al., 2010.

### 1.3.1. Processos Fenton e foto-Fenton

O processo Fenton consiste na geração de radicais hidroxila pela decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por íons ferrosos em meio ácido (Equação 7) (MELO et al., 2009):



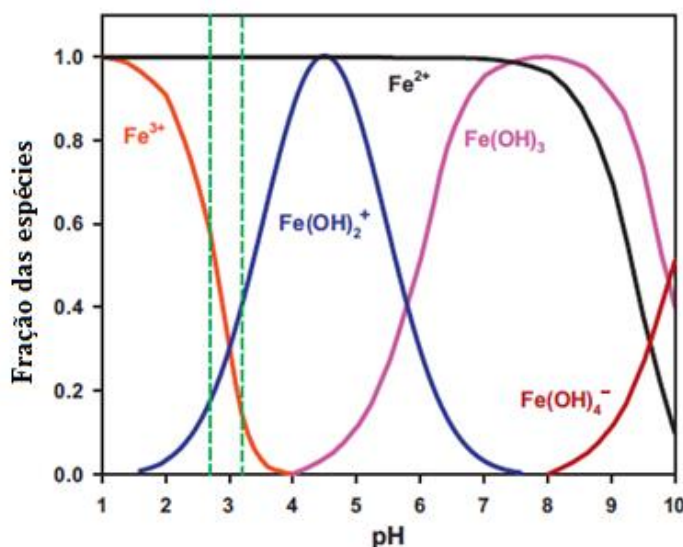
A reação de Fenton é eficiente na degradação de compostos orgânicos, porém é influenciada por vários parâmetros operacionais, tais como: pH, temperatura, concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ferro e matéria orgânica, fonte de radiação, e, presença de íons inorgânicos.

Em excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  há formação do radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), afetando o processo de degradação (Equação 8), visto que esse radical possui um menor potencial padrão de redução se comparado ao radical  $\text{HO}^\bullet$ . Esse excesso também favorece reações de auto-decomposição em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  (Equação 9) (VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007).



O pH influencia a espécie química do ferro predominante, bem como a fração de tais espécies (Figura 4).

Figura 4 - Especiação de ferro em solução aquosa em função do pH. As linhas tracejadas indicam a faixa de pH ótimo de trabalho (2,8-3,2) para a reação de Fenton.



Fonte: BOKARE; CHOI, 2014.

Para obter uma boa eficiência da reação de Fenton, o valor de pH do meio deve ser mantido em torno de 3,0, onde o  $\text{Fe}^{3+}$  forma um complexo com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 10), que se decompõe formando o radical hidroperoxila e  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 11).



Em pH acima de 3,0, ocorre a formação do hidróxido insolúvel -  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , diminuindo sua interação com peróxido de hidrogênio e aumentando a turbidez da solução. Em pH abaixo de 2,5, altas concentrações de íons hidrogênio podem sequestrar radicais hidroxila (Equação 12), diminuindo a velocidade de degradação (SPINKS; WOODS, 1990).



Para superar a limitação com relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos da neutralidade (APLIN; FEITZ; WAITE, 2001; SUN; PIGNATELLO, 1992; NOGUEIRA et al., 2007)

A concentração de ferro na solução também é outro importante parâmetro a ser analisado. Normalmente a velocidade de degradação aumenta com o aumento de sua concentração (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014), entretanto isso ocorre apenas até um determinado limite máximo de concentração. Em determinada concentração de ferro, toda a radiação incidente no meio é absorvida. A partir deste ponto, o aumento da concentração não provoca mais o aumento proporcional na velocidade de degradação (ZAPATA et al., 2009; RIVAS et al., 2001).

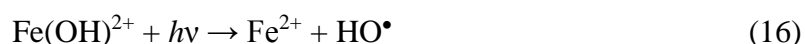
Em altas concentrações de ferro também há um aumento na tendência de ocorrer precipitação do mesmo, o que dificulta a penetração de radiação na solução devido à turbidez provocada pelo precipitado (TROVÓ; PATERLINI; NOGUEIRA, 2006; GALVÃO et al., 2006). Além disso, em alta concentração, os íons ferrosos competem com a matéria orgânica pelos radicais hidroxila, sendo oxidados a íons férricos,  $\text{Fe}^{3+}$  (Equação 13) (TORRADES et al., 2003).



O  $\text{Fe}^{3+}$  pode reagir com radicais hidroperoxila formando mais  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 14), assim como íons ferrosos também reagem com radicais hidroperoxila (Equação 15), tendo assim, uma reação autocatalítica.



Em solução aquosa, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  existem na forma de aquo-hidroxo-complexos, cuja proporção depende do pH. A irradiação destes complexos com radiação UV-Vis pode promover um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal (transferência de carga ligante metal), resultando na redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e oxidação do ligante (Equação 16).



Com isso há aumento na velocidade de degradação de poluentes orgânicos, uma vez que a radiação regenera  $\text{Fe}^{2+}$  para a reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação 7). Este processo é denominado foto-Fenton.

Neste processo, energia solar pode ser utilizada como fonte de radiação, o que é extremamente importante pelo fato de reduzir os custos energéticos do processo, por ser abundante, bem como ser utilizada o ano todo em boa parte do Brasil e mundo (DE LAAT; GALLARD, 1999; NOGUEIRA; TROVÓ; VILLA, 2005; TROVÓ; SILVA; NOGUEIRA, 2005).

Quando a reação ocorre na ausência de luz, haverá um retardamento após a completa conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  visto que a constante de velocidade da reação de  $\text{Fe}^{3+}$  com peróxido é aproximadamente 1000 vezes menor quando comparada a reação com  $\text{Fe}^{2+}$  (Equações 7 e 10).

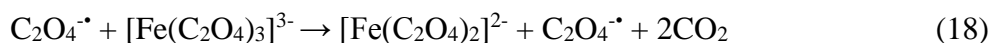
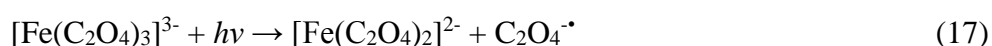
Segundo Nogueira e colaboradores (2007), a presença de sequestradores de radicais hidroxila em altas concentrações, como alguns álcoois, íons carbonato, sulfato, cloreto e brometo, podem diminuir a eficiência da reação de Fenton.

O uso de complexos orgânicos de ferro, como oxalato, malonato e citrato pode ser vantajoso em relação à utilização de ferro livre (sulfato ferroso, cloreto ou nitrato férrico), por permitirem a aplicação do processo foto-Fenton em uma faixa mais ampla de pH, além de

proporcionar um aumento da eficiência de absorção de luz, visto que estendem a banda de absorção para a região do visível (APLIN; FEITZ; WAITE, 2001; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007). Vários trabalhos foram feitos utilizando complexos orgânicos para a fotodegradação de contaminantes aplicando o processo foto-Fenton (LEE et al., 2003; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007; TRIPATHI; CHAUDHURI, 2004; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005).

O aumento na carga orgânica resultante da adição de complexos orgânicos tem sido considerado desvantajoso por alguns pesquisadores. Entretanto, estudos mostram que os ligantes são totalmente mineralizados durante o processo (LEE et al., 2003, NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005).

O ferrioxalato de potássio (FeOx) é um complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  bastante estudado em reações foto-Fenton (LEE et al., 2003; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996; HISLOP; BOLTON, 1999; TRIPATHI, CHAUDHURI, 2004; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005). Esse complexo é sensível à irradiação para comprimentos de onda entre 200 e 500 nm, gerando  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{CO}_2$  em meio ácido (Equações 17-19) com um conhecido rendimento quântico ( $\Phi$ ). O rendimento quântico de uma reação é definido como o número de mols de um produto formado, ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos. Isso permite sua utilização como actinômetro químico para medidas da intensidade da irradiação absorvida em um sistema (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007).



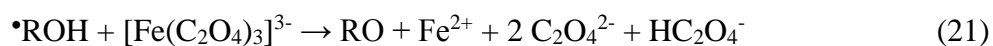
A redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  obtida a partir de sais de ferro (Equação 16) tem um rendimento quântico em torno de 0,14 em 313 nm. Por outro lado, o uso de complexos de ferro, como é o caso do FeOx, proporciona um rendimento quântico de 1,24 em 300 nm. Estes dados mostram o maior rendimento quântico do FeOx em relação aos sais de ferro, ou seja, há uma maior geração de íons ferrosos por fótons absorvidos com FeOx, o que consequentemente contribui para uma maior eficiência de degradação, uma vez que mais radicais hidroxila são formados.

A presença de FeOx na reação suprime a absorção de irradiação UV-Vis por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos. Na ausência

de ferrioxalato estes intermediários diminuem a fotoredução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e a fotólise do peróxido de hidrogênio. A fotólise do ferrioxalato também gera  $\text{Fe(II)-oxalatos}$  que reagem rapidamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando radicais hidroxila (Equação 20)(NOGUEIRA et al., 2007).



Em altas concentrações de sulfato, fosfato e *terc*-butanol, a degradação é mais rápida quando se utiliza o sistema  $\text{FeOx/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  que quando se utiliza  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Isso ocorre porque em presença de ferrioxalato há geração contínua de  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 21), que reage rapidamente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e impede a formação de outros radicais menos oxidantes.



Zeep e colaboradores (1992) utilizaram citrato de ferro (III) em reações foto-Fenton para degradação da matéria orgânica presente em efluentes. Quando comparado ao oxalato, suas principais vantagens estão no fato de ser menos tóxico, permitir que a reação ocorra em altos valores de pH (até  $\text{pH} = 9$ ) e por ser um ácido bastante disponível (encontrado por exemplo, em altas concentrações em suco de limão) (NOGUEIRA et al., 2007).

Dependendo da concentração de alguns íons inorgânicos como o fosfato, sulfato, nitrato, cloreto, fluoreto, pode ocorrer a complexação com íons ferro ou podem atuar como sequestradores de radicais hidroxila (Equações 22 a 26) (DE LAAT; LE; LEGUBE, 2004; DE LAAT; LE, 2006; KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000).



É importante remover o ferro em solução, quando sua concentração exceder o limite de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  permitido pela legislação brasileira para o descarte de efluentes tratados (NOGUEIRA et al., 2007). A remoção pode ser feita pela elevação do pH acima de 3, visto que favorece a formação de oxi-hidróxidos de ferro de baixa solubilidade, os quais podem ser

removidos por sedimentação ou flotação. Também podem ser utilizados sistemas que empregam a troca iônica, microfiltração ou nanofiltração (MORUZZI; REALI, 2012).

A velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, não é adequado tratar o efluente a temperaturas superiores a 40-50 °C, dado que ocorre a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 9). Assim, o ideal é manter a temperatura de trabalho entre 20 e 30 °C.



A concentração de matéria orgânica também é uma característica a ser considerada, visto que influencia diretamente no consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bem como na eficiência do processo. Além disso, efluentes com alto teor de matéria orgânica (municipais, hospitais e indústrias farmacêuticas), diminuem a eficiência do processo devido à alta turbidez que apresentam, pois limitam a penetração de radiação UV (HOMEM; SANTOS, 2011).

#### **1.4. Combinações de processos para o tratamento de efluentes**

Devido à complexidade de algumas matrizes, nem sempre é possível aplicar um único processo de tratamento, sendo necessário combinar dois ou mais processos a fim de obter melhores resultados na análise.

Assim, estudos da literatura mostram cada vez mais a tendência da combinação de diferentes processos, como por exemplo, físico-químicos e PAOs para o tratamento de águas e efluentes, buscando obter melhores resultados (CAVALCANTI et al., 2013; GASPARINI, 2011; SALAZAR; IZÁRIO FILHO, 2010).

Farah (2007), por exemplo, avaliou o tratamento de efluentes contendo formol (proveniente de aplicações industriais, da área de saúde, e, de instituições de ensino e pesquisa) combinando processos físico-químicos (processos fotolíticos utilizando lâmpadas UV e oxidação química com peróxido de hidrogênio), PAO (Fenton e foto-Fenton) e biológicos (tratamento biológico com lodos ativados). Após combinação de tais processos, houve 99% de redução na concentração do formaldeído.

Outro estudo da literatura relata a combinação de acidificação com foto-Fenton para o tratamento de efluentes de fábrica de tintas de construção. Neste estudo foi verificado que a etapa de acidificação contribuiu para a coagulação e decantação dos sólidos em suspensão, sendo essencial para remoção da maior parte do material particulado em suspensão. Por outro

lado, houve necessidade de aplicar o processo foto-Fenton para remoção da fração orgânica solúvel ( $\text{COD} = 237 \text{ mg C L}^{-1}$  e  $\text{DQO} = 672 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), bem como toxicidade, alcançando 90% de remoção de COD e DQO e completa remoção da toxicidade para *A. salina* (TROVÓ; GOMES; MACHADO, 2013).

Para efluentes de biodiesel, os tratamentos que vem sendo amplamente estudados são: a eletrocoagulação (BRITO; FERREIRA; SILVA 2012; NGAMLERDPOKIN et al., 2011; SILES et al., 2011); POA (RIZZO et al., 2008); processos biológicos, (SUEHARA et al., 2005) e processos físico-químicos tradicionais (AL-SHAMRANI; JAMES; XIAO, 2002; NGAMLERDPOKIN et al., 2011).

A eletrocoagulação é eficiente para tratamento primário, necessitando de um tratamento secundário para remoção de matéria orgânica dissolvida ainda presentes no meio (SRIRANGSAN; ONGWANDEE; CHAVALPARIT, 2009).

Goldani e colaboradores (2008) avaliaram métodos físico-químicos para o tratamento de efluentes proveniente da lavagem do biodiesel. Para isso, adotaram-se os seguintes procedimentos: adição de ácido acético (solução 0,01% v/v), lavagem com água quente, utilização de filtros constituídos de areia grossa, areia fina e britas de diferentes tamanhos, além da utilização de papel filtro entre as camadas. Outro procedimento adotado na realização do tratamento da água de lavagem foi o emprego de agentes coagulantes (sulfato de alumínio e sulfato ferroso). Essa metodologia possibilitou o descarte adequado de água e/ou seu reaproveitamento no processo.

Siles e colaboradores (2010) propuseram um pré-tratamento para os efluentes obtidos durante a produção do biodiesel. O glicerol foi acidificado a fim de recuperar o catalisador alcalino utilizado na reação de transesterificação, sendo os catalisadores mais amplamente utilizados o KOH e NaOH. Nas águas residuais foi aplicado o processo de eletrocoagulação a fim de reduzir o seu teor em óleo. Esse processo consiste na desestabilização de suspensão, emulsão ou contaminantes dissolvidos em meio aquoso através da introdução de uma corrente elétrica no meio. Após esses pré-tratamentos, a co-digestão anaeróbia foi utilizada como tratamento final. Estes tratamentos reduziram o volume de água limpa utilizada para diluir o glicerol e proporcionaram 100% de biodegradabilidade dos contaminantes presentes.

Pacheco e Peralta-Zamora (2004) propuseram a associação de processos físico-químicos para precipitação de substâncias húmicas presentes no chorume, seguido de PAO. Primeiramente, realizou-se precipitação em meio ácido, permitindo uma eficiente remoção de substâncias húmicas, carboidratos e outros compostos orgânicos, o que contribuiu para reduzir



a cor do efluente. Em seguida, realizou-se o tratamento fotoquímico com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proporcionando reduções de até 75% da demanda química de oxigênio (DQO).

Souza e colaboradores (2012) avaliaram o tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar utilizando-se os processos de coagulação/floculação/sedimentação seguido de oxidação empregando peróxido de hidrogênio combinado à radiação UV. Para avaliação da eficiência dos sistemas de tratamento, os parâmetros analisados foram: DQO, cor, turbidez, pH e concentração de surfactantes aniônicos. Essa combinação de processos reduziu cerca de 60% da matéria orgânica, 98% de surfactantes, e, em mais de 90% da remoção de cor e turbidez.

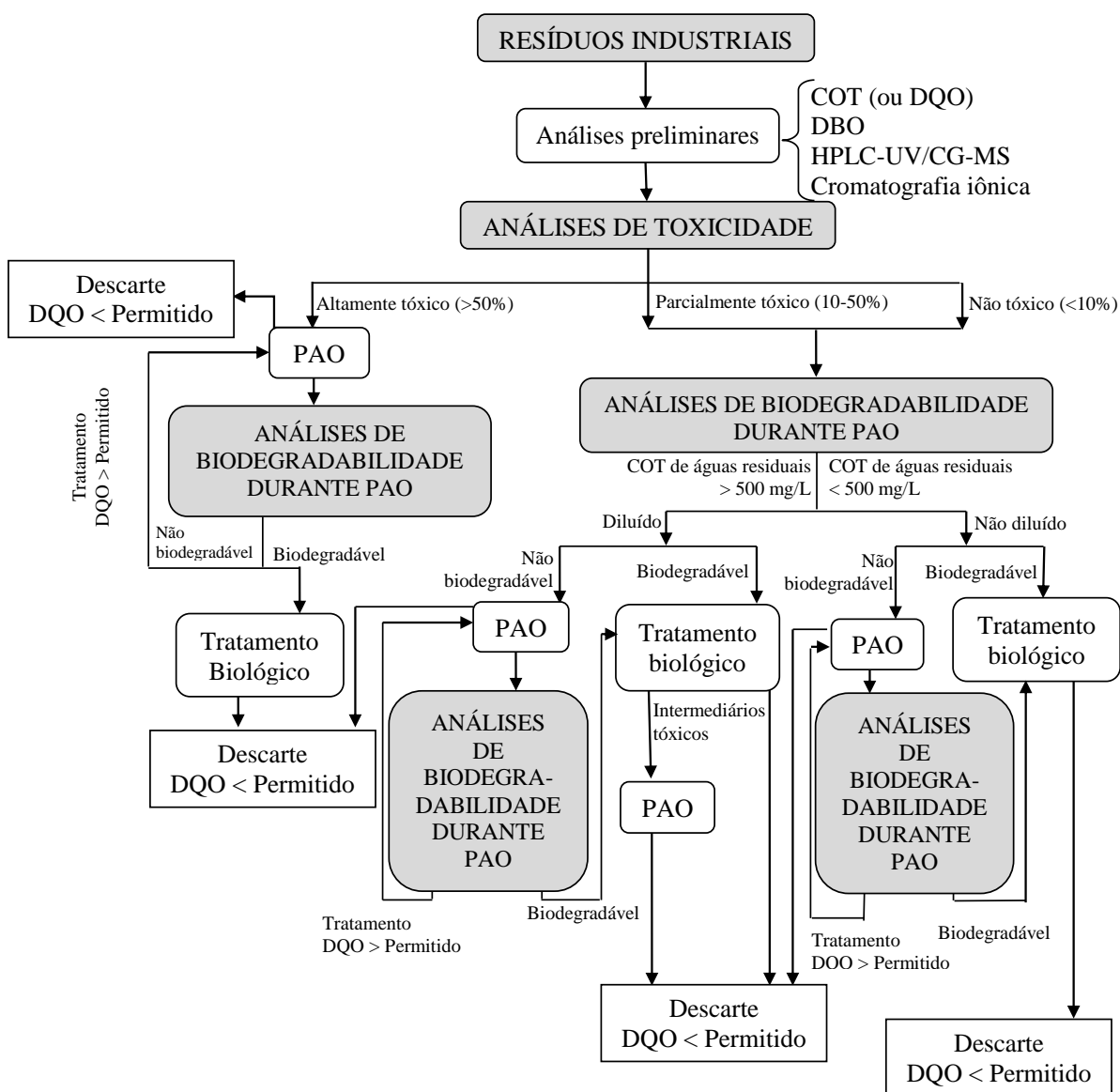
Como observado anteriormente, é muito importante avaliar a combinação de processos para o tratamento de efluentes, considerando os riscos que todos estes produtos podem apresentar à saúde humana e ao ambiente.

Em geral, é necessária a combinação de diferentes tecnologias para uma melhor eficiência no processo de descontaminação ou reutilização de águas residuais. A Figura 5 esquematiza diferentes situações para aplicação de PAO juntamente com processos biológicos para o tratamento de água contendo resíduos industriais (tóxicos e/ou não-biodegradáveis). Pode ser observado nesta figura, que as variáveis geralmente utilizadas para descrever a oxidação química são as concentrações de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Os valores permitidos de DQO e DBO variam de acordo com as normas de cada país. No Brasil, as Resoluções do CONAMA 357/2005 e 430/2011 são as responsáveis pelo estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. Contudo, o parâmetro DBO é considerado, com o limite máximo de 120 mg L<sup>-1</sup>. Este valor pode ser maior somente quando para um determinado efluente, o processo de tratamento aplicado apresentar uma eficiência de remoção de DBO mínima de 60% de sua concentração inicial

Estudos avaliando tecnologias de tratamento para a matriz de efluente de biodiesel são de suma importância, uma vez que há uma tendência crescente pela demanda de biodiesel, gerando maior quantidade de efluente, o qual necessita de tratamento prévio antes de ser descartado em compartimentos aquáticos.

Figura 5 - Estratégia para a escolha da melhor opção de tratamento para águas residuárias industriais tóxicas e/ou não-biodegradáveis.



Fonte: OLLER; MALATO S; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011.

## 1.5. Quimiometria

A quimiometria consiste no uso de modelos matemáticos, estatísticos e gráficos que, combinados com técnicas químicas, geram algoritmos capazes de prever certas características de interesse ou modelos de calibração. Atualmente, a quimiometria tem sido amplamente usada e representa uma importante ferramenta de trabalho para os químicos (FERREIRA et al., 1999).

No planejamento de um experimento, a primeira coisa a se fazer é decidir quais os fatores e respostas que serão avaliados. Em geral, os fatores são as variáveis que podem ser controladas e as respostas são as variáveis de saída do sistema, que serão ou não, afetados pela modificação dos fatores (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003). O planejamento permite variar de uma só vez, todos os níveis de todas as variáveis, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a serem analisados (PEIXOTO et al., 2008)

Quando um número de fatores relativamente grande é avaliado, deve-se realizar uma triagem, separando assim, os fatores realmente significativos daqueles que não têm devida importância. Após selecionar os fatores importantes, avalia-se sua influência sobre a resposta de interesse, assim como as possíveis interações de uma variável com as outras através do planejamento fatorial completo ou fracionário, que consiste em especificar os níveis em que cada fator deve ser avaliado e depois, variar os experimentos em todas as possíveis combinações dos fatores.

Com a modelagem do experimento pronta, realiza-se o deslocamento na superfície de resposta com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada.

A fim de otimizar o processo, realiza-se o planejamento composto central (PCC), que consiste em avaliar diferentes pontos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003):

1. Uma parte chamada de fatorial, contendo um total de  $n_{\text{fat}}$  pontos de coordenadas, com todas as combinações possíveis dos valores codificados entre +1,0 e -1,0;
2. Uma parte axial formada por  $n_{\text{ax}} = 2k$  pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual a um certo valor  $\alpha$  (ou  $-\alpha$ );
3. Um total de  $n_{\text{centr}}$  ensaios realizados no ponto central;

Onde  $n_{\text{fat}}$ ,  $n_{\text{ax}}$  e  $n_{\text{centr}}$  são referentes a quantidades de pontos do planejamento realizado.

Para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, os ensaios são realizados em ordem aleatória e em replicatas, evitando que fatores indesejáveis contaminem os efeitos a serem analisados.

Vários estudos foram feitos utilizando métodos quimiométricos para a avaliação da influência dos parâmetros em tratamentos convencionais e avançados. Enriquez e colaboradores (2004) utilizaram o planejamento fatorial para analisar a influência dos parâmetros na degradação do 2,4-xilidino por meio do processo foto-Fenton solar.

Raj e Quen (2005) empregaram o planejamento de experimentos para análise, avaliação e otimização de um sistema composto de um pré-tratamento com PAO (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), considerando quatro variáveis para a otimização: pH inicial, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, velocidade magnética de rotação e dosagem de oxidante. A segunda parte do trabalho foi baseada em tratamento biológico para a degradação de águas residuárias contendo tetrahidrofurano.

Rehman e colaboradores (2013) otimizaram, através de técnicas quimiométricas, vários PAOs (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, UV, O<sub>3</sub>/UV, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub>) para a degradação de quatorze compostos farmacêuticos comumente utilizados.

Platikanov e colaboradores (2014) utilizaram modelos estatísticos para analisar diferentes parâmetros físico-químicos com acompanhamento espectrofotométrico para o tratamento de águas residuais em estações de tratamento.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

Avaliar a combinação de tecnologias convencionais (processos físico-químicos) e avançadas (baseadas nas reações de Fenton) como alternativas isoladas ou combinadas para o tratamento de efluentes provenientes do refinamento do biodiesel.

### 2.2. Específicos

Para o tratamento físico-químico:

1. Avaliar as interações das variáveis (pH inicial, dose do coagulante, tempo de experimento, agitação e aeração) e otimizar as melhores condições experimentais por métodos quimiométricos, a fim de maximizar a eficiência de remoção da turbidez;
2. Avaliar a influência de diferentes coagulantes ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) na eficiência de remoção da turbidez;

Para o tratamento baseado nas reações de Fenton:

3. Avaliar a influência das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ferro na eficiência de remoção da carga orgânica;
4. Avaliar a influência do modo de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na velocidade e eficiência da degradação;
5. Avaliar a evolução da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* e a biodegradabilidade das soluções antes e durante a aplicação dos processos físico-químicos e baseados nas reações de Fenton;

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reagentes

1. Cloreto férrico hexahidratado -  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (F. Marques de Sa): preparo de solução estoque 500 mmol  $\text{L}^{-1}$ ;
2. Sulfato de alumínio -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Proquímicos): preparo de solução estoque 500 mmol  $\text{L}^{-1}$ ;
3. Dicromato de potássio -  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Vetec): preparo de soluções estoque 0,167 mol  $\text{L}^{-1}$  para análise de DQO;
4. Sulfato de mercúrio (II) -  $\text{HgSO}_4$  (Synth);
5. Sulfato de prata -  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (Synth): preparo de solução estoque em ácido sulfúrico (5,5g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ /Kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
6. Biftalato de potássio -  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$  (Synth): solução estoque 1200 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ ;
7. Nitrato de prata -  $\text{AgNO}_3$  (Synth): preparo de solução estoque 0,0141 mol  $\text{L}^{-1}$ ;
8. Sulfito de sódio -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Synth): preparo de solução estoque 2 mol  $\text{L}^{-1}$ ;
9. Ácido sulfúrico -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Synth): solução estoque 3 mol  $\text{L}^{-1}$ ;
10. Hidróxido de sódio -  $\text{NaOH}$  (Synth): solução estoque 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;
11. Sulfato ferrosoheptahidratado -  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Vetec);
12. Peróxido de hidrogênio 30 % (m/m) -  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Synth);
13. Éter de petróleo - (Vetec);
14. Cloridrato de hidroxilamina -  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (Vetec): solução estoque 10% m/v;
15. Acetato de sódio anidro -  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Panreac): solução estoque 10% m/v;
16. 1,10 fenantrolina -  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Synth): solução estoque 0,1% m/v;
17. Metavanadato de amônio -  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Vetec) - 0,06 mol  $\text{L}^{-1}$  em 0,36 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
18. Cloreto de sódio -  $\text{NaCl}$  (Isifar).
19. Cromato de potássio -  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Reagen): solução estoque 5% m/v para determinação de cloreto

#### 3.2. Equipamentos

1. Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
2. Bloco digestor para DQO (HACH);

3. Analisador de carbono TOC-VCPH/CPN equipado com injetor automático ASI-V (SHIMADZU);
4. Turbidímetro 2100Q(HACH);
5. Balança analítica AUY 220(SHIMADZU):  $\pm 0,0001$  g;
6. Bomba de vácuo (PRISMATEC);
7. pHmetro (BEL ENGINEERING);
8. Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
9. Estufa TE-396/1 (TECNAL);
10. Luminômetro EasyTox ET-400 para as análises ecotoxicológicas;
11. Dessecador;
12. Incubadora TE-391 (TECNAL);
13. BioFix<sup>®</sup> Lumi-10.

### 3.3. Origem e caracterização do efluente

O efluente foi gerado por alunos do programa de pós-graduação em Biocombustíveis, durante a etapa de produção de biodiesel, em escala laboratorial na Universidade Federal de Uberlândia. O biodiesel foi produzido por reação de transesterificação a partir de diversas rotas e fontes de oleaginosas: como a rota metílica e etílica de crambe, metílica e etílica de dendê, etílica de macaúba e etílica de algodão. Os resíduos gerados foram homogeneizados e guardados em frascos âmbar para posterior utilização.

A caracterização analítica foi feita analisando-se diferentes parâmetros físico-químicos no efluente bruto, tais como: pH, turbidez, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos dissolvidos totais, sólidos suspensos totais, sólidos totais, cor, cloreto, óleos e graxas.

De maneira geral, efluentes de biodiesel são emulsões altamente estáveis com uma cor branca opaca. Além disso, são alcalinos e contêm resíduos de óleos ou gorduras e de catalisadores, sais (cloreto e sulfato), sabões e impurezas inorgânicas (ésteres metílicos, acilgliceróis, metanol e glicerol) (VELJKOVIC; STAMENKOVIC; TASIC, 2014).

### 3.4. Análises químicas e bioensaios

#### 3.4.1. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido - COD

A concentração de COD foi determinada utilizando-se um analisador de carbono (TOC-V/CPH Shimadzu). Esse equipamento faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), o COT é determinado pela subtração entre CT e CI. Como as amostras foram previamente filtradas em membrana de poro 0,45  $\mu\text{m}$ , COD foi determinado.

A determinação de CT está baseada na combustão das amostras a 680 °C catalisada por platina adsorvida em alumina e posterior análise do gás resultante ( $\text{CO}_2$ ) por absorção no infravermelho não dispersivo. O sinal analógico da saída do detector de infravermelho gera um pico e o processador de dados calcula sua área. A área deste pico é proporcional à concentração de CT.

Para a determinação de CI, o sistema adiciona automaticamente ácido fosfórico 25% (v/v) às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. Com a adição do ácido, o pH das amostras é reduzido e com o borbulhamento de ar produz-se o  $\text{CO}_2$ , a partir de carbonatos e bicarbonatos provenientes do CI, o qual é conduzido ao detector do infravermelho, sendo o princípio da medida igual ao do CT.

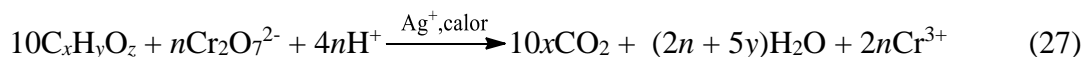
O cálculo das concentrações é realizado mediante curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoques de CT (Biftalato de potássio) e CI (Hidrogeno carbonato de sódio e carbonato de sódio). Em cada determinação são feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso do coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas injeções.

A porcentagem de mineralização, conversão de COD a dióxido de carbono e água, durante os experimentos envolvendo reações de Fenton para um determinado tempo foi calculada em relação à concentração de COD inicial presente na amostra.

#### 3.4.2. Determinação da Demanda Química de Oxigênio - DQO

A estimativa da quantidade de matéria orgânica ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) foi determinada fazendo uso de um agente químico oxidante forte ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) sob aquecimento em bloco digestor a 150 °C em meio ácido e na presença de catalisador ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) durante 2 h. A reação principal pode ser representada como mostra a Equação 27 (ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005).





onde:  $n = 4x + y - 2z$

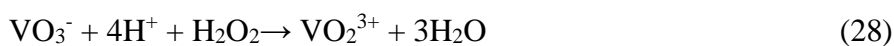
Para a DQO realizada na faixa alta (100 a 1200 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>) a concentração de Cr<sup>3+</sup> é proporcional à quantidade de matéria orgânica oxidada na reação, visto que ao oxidar os componentes da amostra, todo o Cr(VI) é reduzido a Cr<sup>3+</sup>. A medida é realizada espectrofotometricamente no comprimento de onda de 600 nm, onde é refletido somente a absorção do Cr<sup>3+</sup>, enquanto o íon dicromato tem absorção praticamente zero (GRANER; ZUCCARI; PINHO, 1998). Foi obtido um R<sup>2</sup> = 0,99556 para a curva de calibração.

Para a faixa de DQO baixa, entre 40 a 100 mg L<sup>-1</sup> é medido o excesso de íons Cr<sup>6+</sup> ainda presente no meio após a oxidação. Sua concentração é determinada pela absorbância em 420 nm, devido à maior absorção de Cr(VI) nessa faixa quando comparados com os íons Cr<sup>3+</sup>. Foi obtido um R<sup>2</sup> = 0,9940 para a curva de calibração.

### 3.4.3. Determinação de peróxido de hidrogênio – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A quantificação de peróxido de hidrogênio residual durante a degradação de efluentes envolvendo reações de Fenton é de fundamental importância, visto que, quando consumido, a reação cessa, sendo necessária sua reposição.

Seu consumo foi monitorado espectrofotometricamente, com o máximo de absorção em 450 nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) pela geração de peroxovanádio (VO<sub>2</sub><sup>3+</sup>) de cor castanho, formado pela reação de peróxido de hidrogênio e metavanadato de amônio (Equação 28):



A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser calculada segundo a equação 29:

$$A_{450} = \varepsilon [H_2O_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (29)$$

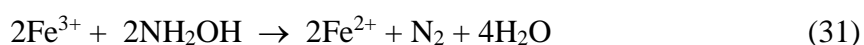
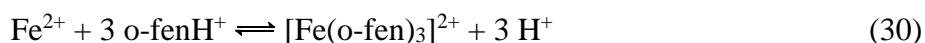
onde  $A_{450}$  é o valor da absorbância lida,  $V_1$  é o volume em mL da amostra tomada para análise,  $V_2$  é o volume final após a diluição e  $\varepsilon$  é a absorvidade do cátion peroxovanádio igual a  $277 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , obtida pela curva analítica do peróxido de hidrogênio na faixa de 0,150 a 6,00 mmol  $\text{L}^{-1}$ , com  $R^2 = 0,99717$ .

Para a realização da leitura, alíquotas de diferentes volumes (a fim de garantir que a concentração final fique dentro do intervalo da curva de 0,025 a 6,00 mmol  $\text{L}^{-1}$ ) da amostra foram retiradas em tempos pré-determinados e imediatamente adicionadas em balão volumétrico de 10,00 mL contendo 1,0 mL de metavanadato (62 mmol  $\text{L}^{-1}$ ).

#### 3.4.4. Determinação de ferro total dissolvido

Essa análise é baseada na formação e detecção de um complexo de ferro formado pela reação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  com a 1,10-fenantrolina (Equação 30). Esse complexo, de cor vermelha, é detectado espectrofotometricamente na região do espectro visível ( $\lambda = 510 \text{ nm}$ ). A intensidade da cor produzida independe do pH do meio, no intervalo de 2,0 a 9,0.

Para a formação do complexo, através da adição a 1,10-fenantrolina, o ferro deve estar presente na forma  $\text{Fe}^{2+}$ , por isso, antes da adição do complexante, foi adicionado o agente redutor (hidroxilamina), com a finalidade de reduzir os íons  $\text{Fe}^{3+}$  existentes a  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 31).



Em um balão volumétrico de 10 mL, foi adicionado: 300  $\mu\text{L}$  de hidroxilamina 100,0 g  $\text{L}^{-1}$ ; 2,0 mL do complexante 1,10-fenantrolina 1,0 g  $\text{L}^{-1}$ ; 1,6 mL de solução de acetato de sódio 100,0 g  $\text{L}^{-1}$  e 1,0 mL da amostra. O balão foi agitado e a solução foi submetida à leitura de absorbância em um espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 510 nm. Os valores de absorbância foram comparados com uma curva de calibração previamente construída com faixa linear entre 0,2 e 10 mg  $\text{L}^{-1}$  e  $R^2 = 0,99948$ .

### 3.4.5. Determinação de cloreto

A determinação de íons cloreto foi feita pelo método argentométrico, conhecido como Método de Mohr, no qual os íons  $\text{Cl}^-$  são titulados com uma solução padrão de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$  0,0141 mol  $\text{L}^{-1}$ ) (Equação 32) usando-se cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5% m/v) como indicador (Equação 33) (BACCAN et al., 2001).



No ponto final, quando a precipitação do cloreto for completa, o primeiro excesso de  $\text{Ag}^+$  reagirá com o indicador ocasionando a precipitação do cromato de prata, caracterizado pela cor vermelha, indicando o ponto final da titulação.

Esse método requer que uma titulação em branco (água) seja realizada, para que se possa corrigir o erro cometido na detecção do ponto final. A concentração de íons cloretos pode ser calculada através da Equação 34:

$$\text{Cl}^- (\text{mg L}^{-1}) = \frac{(V_A - V_B) \times M \times 35,450}{A} \quad (34)$$

Onde:

$V_A$  = Volume gasto da solução titulante para a amostra;

$V_B$  = Volume gasto da solução titulante para o branco;

$M$  = Molaridade da solução titulante ( $\text{AgNO}_3$ );

$A$  = Volume da amostra titulada.

### 3.4.6. Determinação da turbidez

Para monitorar o tratamento convencional do efluente, foram realizadas medidas de turbidez logo após a retirada das amostras com o auxílio de um turbidímetro 2100Q (HACH).

A curva de calibração para o equipamento foi realizada com os padrões de 10, 20, 100 e 800 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

#### 3.4.7. Determinação da cor

A remoção da cor durante o tratamento físico-químico, assim como da turbidez, é um parâmetro importante a ser monitorado, uma vez que soluções turvas inibem a penetração da radiação durante os experimentos de fotodegradação, diminuindo a eficiência da remoção da matéria orgânica.

A medida foi realizada utilizando o método padrão de cor APHA 500. Esse padrão é composto por solução aquosa contendo hexacloroplatinato de potássio ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), cloreto cobaltoso hexahidratado ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) e ácido clorídrico 3,6% (v/v).

A concentração da amostra foi determinada pela absorbância em  $\lambda = 455 \text{ nm}$ . O valor de absorbância da amostra obtido foi confrontado com a curva de calibração previamente construída.

#### 3.4.8. Determinação da condutividade

A condutividade elétrica é a propriedade expressa pela quantidade de eletricidade transferida através de uma área unitária, num gradiente de potencial e intervalo de tempo definido. A condutividade de uma solução é um fenômeno acumulativo sendo resultado da somatória das condutividades dos diferentes íons presentes.

O condutivímetro foi calibrado com padrão  $146,9 \mu \text{ Scm}^{-1}$  a  $25^\circ \text{C}$  e em seguida foi medida a condutividade das amostras.

#### 3.4.9. Determinação de sólidos totais dissolvidos

Os sólidos totais dissolvidos consistem de todas as substâncias que não ficam retidas na filtração e permanecem após total secagem da amostra a  $180^\circ \text{C}$ .

Para determinar a quantidade de sólidos dissolvidos totais na amostra, uma cápsula de porcelana foi seca em estufa a  $180^\circ \text{C}$  durante 1 hora, levada ao dessecador por 30 minutos para resfriamento e posteriormente pesada em uma balança analítica.

A amostra foi vigorosamente agitada e uma quantidade capaz de proporcionar entre 2,5 e 200 mg de sólidos suspensos foi filtrada por sistema a vácuo previamente montado e umedecido com uma pequena porção de água destilada. Após passagem da amostra, o filtro de fibra de vidro foi lavado com duas porções de 10 mL de água destilada. A sucção a vácuo foi mantida por aproximadamente 3 minutos após a lavagem.

O filtrado foi transferido para a cápsula de porcelana a qual foi mantida em estufa a 180 °C até completa secagem da amostra, seguida de repouso em dessecador por 30 minutos e pesagem. O ciclo de secagem, resfriamento e pesagem foi repetido até a obtenção de massa constante ou até que a massa da cápsula não sofresse variação maior que 4% da massa pesada anteriormente.

Cálculos:

$$SD = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (35)$$

Onde:

$SD$  = sólidos dissolvidos (mg L<sup>-1</sup>);

$M_1$  = massa da cápsula seca;

$M_2$  = massa da cápsula com resíduo, em gramas;

$V$  = volume da amostra utilizada na filtração em mL.

Para efeito comparativo, o mesmo procedimento foi realizado com outra alíquota, contudo utilizando 103-105 °C ao invés de 180 °C.

#### 3.4.10. Determinação de sólidos em suspensão

Sólidos suspensos são todas as substâncias que após filtração e secagem, permanecem retidas no filtro de fibra de vidro.

Sua quantificação foi realizada utilizando-se um filtro de fibra de vidro de porosidade de 0,7 µm previamente seco em estufa a 103-105 °C juntamente com um vidro de relógio por 1 hora e posteriormente foi levado ao dessecador por 30 minutos para resfriamento e pesagem. Em seguida, o filtro foi colocado em um sistema de filtração a vácuo e umedecido com uma pequena porção de água destilada.

A amostra foi vigorosamente agitada, filtrando-se 25,00 mL da mesma, seguido de duas lavagens com porções de 10 mL de água destilada. A sucção a vácuo foi mantida por aproximadamente 3 minutos após a lavagem.

O filtro foi retirado do sistema de filtração a vácuo e, com o auxílio de um vidro de relógio, foi novamente colocado em estufa para secagem a 103-105 °C. Medidas de massa

foram feitas a cada 1 hora de secagem até que a massa do filtro não sofresse variação maior que 4 % da massa pesada anteriormente.

A quantidade de sólidos suspensos foi calculada segundo a fórmula 36:

$$SS = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (36)$$

Onde:

$SS$  = sólidos em suspensão ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$M_1$  = massa do filtro seco antes da filtração da amostra, em gramas;

$M_2$  = massa do filtro com resíduo, após filtração da amostra e secagem, em gramas;

$V$  = volume da amostra utilizada na filtração em mL.

#### 3.4.11. Determinação de sólidos totais

Para a determinação de sólidos totais presentes na amostra, uma cápsula de porcelana foi seca em estufa a 103-105 °C por 1 hora. Em seguida, foi armazenada em dessecador para resfriamento e pesagem.

Após agitação da amostra, uma alíquota de 25,00 mL foi transferida para a cápsula de porcelana previamente pesada, levando-a novamente em estufa a 103-105 °C até completa evaporação. Em seguida, a cápsula de porcelana foi levada ao dessecador para resfriamento e pesagem. O ciclo de secagem, resfriamento e pesagem foi repetido até a obtenção de massa constante.

Cálculo:

$$ST = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (37)$$

Onde:

$ST$  = sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$M_1$  = massa da cápsula, em gramas;

$M_2$  = massa da cápsula com resíduo, após filtração da amostra e secagem, em gramas;

$V$  = volume da amostra utilizada em mL.

Para efeito comparativo, o mesmo procedimento foi realizado com outra alíquota, contudo utilizando 180 °C ao invés de 103-105°C.

#### 3.4.12. Determinação de óleos & graxas

Esse método determina óleos, graxas e outras substâncias orgânicas, pois não se conhece nenhum solvente que dissolva seletivamente somente óleos e graxas.

Inicialmente, 100,00 mL da amostra acidificada foi adicionada em um funil de separação contendo 40 mL de éter de petróleo. Após a separação, a fase orgânica foi filtrada em papel de filtro contendo 1 g de sulfato de sódio (agente dessecante), e o filtrado foi coletado num béquer previamente seco e pesado. O procedimento de extração foi repetido utilizando a fase aquosa e mais 40 mL de éter de petróleo, seguido de separação de fases, filtração em papel de filtro e sulfato de sódio. Em seguida o funil e o papel de filtro foram lavados com 30 mL do solvente orgânico.

Após a extração, todo o solvente contido no béquer foi evaporado a 70 °C para determinação do teor de óleos e graxas, o qual corresponde à massa residual remanescente após evaporação do solvente (Equação 38).

$$\text{Óleos \& graxas (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000}{V} \quad (38)$$

Onde:

$M_1$  = massa do béquer, em mg;

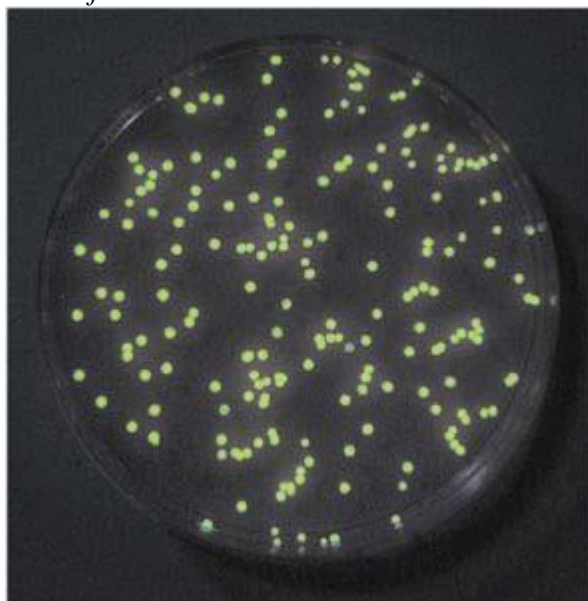
$M_2$  = massa do béquer com resíduo, em mg;

$V$  = volume da amostra utilizada em mL.

#### 3.4.13. Determinação da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*

Os testes de toxicidade aguda das amostras antes e durante o processo de fotodegradação foram feitos utilizando a fotobactéria *Vibrio fischeri* (Figura 6). Em termos microbiológicos, estas bactérias são gram-negativa, anaeróbias facultativas, pertencente à família *Vibrionaceae* (MENDONÇA et al., 2005).

Figura 6 - Fotobactéria *Vibrio fischeri* utilizada nos testes de toxicidade.



Fonte: MENDONÇA et al., 2005

Nesse teste é medida a redução da luminescência emitida naturalmente pela bactéria quando em contato com um agente tóxico, o qual inibe a atividade da enzima luciferase (COSTA et al., 2008). Os frascos contendo a biomassa liofilizada foram armazenados sob congelamento a cerca de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo previamente ativada pelo tampão de reativação antes de sua utilização.

Para realização dos testes, inicialmente, o equipamento BioFix<sup>®</sup>Lumi-10 juntamente com a incubadora foram ligados, visando a estabilização da temperatura dos mesmos ( $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

O pH das amostras foi ajustado entre 6,0 a 8,5 com solução de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH)  $1\text{ mol L}^{-1}$  e a salinidade foi ajustada entre  $20\text{ g L}^{-1}$  e  $50\text{ g L}^{-1}$  de equivalentes de NaCl. A alteração na luz foi medida após 30 minutos de exposição da bactéria à amostra, por meio de um luminômetro.

Para esse teste, amostras foram retiradas a cada duas horas durante a realização dos processos Fenton, foto-Fenton e dos experimentos controle (UV,  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) na melhor condição experimental:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3500\text{ mg L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 25\text{ mg L}^{-1}$ . O monitoramento da toxicidade antes, durante e após a aplicação do processo de degradação é um importante parâmetro a ser avaliado, uma vez que intermediários mais tóxicos que o composto original podem ser formados (GOMEZ et. al., 2007; MELO et. al., 2009; TROVÓ et. al., 2009; LI; NIU; WANG, 2011).



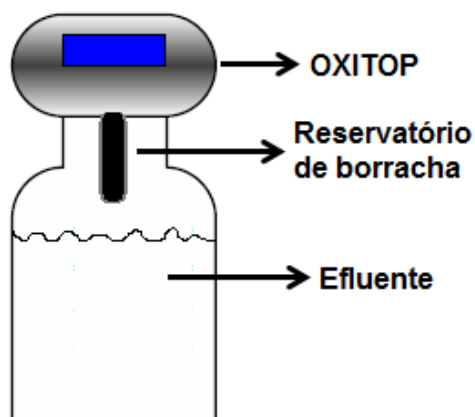
#### 3.4.14. Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO

A medida foi realizada utilizando o método padrão 5210 B (APHA 2000). A DBO é a quantidade de oxigênio consumido em uma amostra, como resultado da oxidação da matéria orgânica pelos microorganismos presentes no meio. É avaliada experimentalmente determinando-se a concentração de oxigênio dissolvido após cinco dias, mantendo-se a amostra em uma incubadora termostatzada a 20 °C, segundo o método APHA 5210B (APHA, 2000).

Os microorganismos utilizam o oxigênio dissolvido para transformar o carbono em  $\text{CO}_2$  e depois para transformar os compostos nitrogenados em nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ). Essas transformações são essenciais na determinação da DBO, que se divide em demanda carbonácea (presença de  $\text{CO}_2$ ) e demanda nitrogenada (nitratos e nitritos).

O pH das amostras deve ser ajustado em  $7,0 \pm 0,2$  e o fator de diluição depende da quantidade de matéria orgânica presente, determinada previamente pela DQO. A determinação baseia-se em transferir a amostra para um frasco âmbar contendo quantidade suficiente de microorganismos e nutrientes, sendo monitorado o  $\text{CO}_2$  liberado pelos microorganismos durante o processo de degradação da matéria orgânica. Para esse procedimento foram utilizadas bactérias liofilizadas como fonte de microorganismos. Todos os frascos contem pastilhas de NaOH no reservatório de borracha, localizado no topo do frasco e sem contato com a amostra (Figura 7). As pastilhas de NaOH absorvem o  $\text{CO}_2$  produzindo uma diferença de pressão na garrafa, que por sua vez, é medido pelo sensor OXITOP e lido após 5 dias de incubação. A formação de  $\text{NH}_3$  é eliminada com a presença de um inibidor de nitrificação.

Figura 7 – Sistema para a determinação de DBO



**Fonte:** Adaptado de Tardivo, 2009.

As análises de DQO e DBO são utilizadas para avaliar o grau de degradação da matéria orgânica por oxidação química e bioquímica, respectivamente. A biodegradabilidade do efluente durante os processos avançados de oxidação foram analisados pela razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  (KJITVICHYANUKUL; SUNTROVIPART, 2006; TRUJILLO; FONT; SÁNCHEZ, 2006).

### 3.5. Tratamento físico-químico

O tratamento físico-químico foi realizado em béquer contendo 50,00 mL do efluente bruto, em presença de agitação (350 RPM) e borbulhamento de ar ( $70 \text{ mL m}^{-1}$ ). Primeiramente a influência de todas as variáveis do processo físico-químico (concentração dos coagulantes  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , pH inicial, tempo de experimento, bem como presença ou ausência de agitação e aeração) foi avaliada efetuando-se um planejamento fatorial, considerando como fator resposta a porcentagem de remoção de turbidez.

Para isto, realizou-se um planejamento fatorial fracionado (PFF)  $2^{k-2}$ , onde  $k = 5$  variáveis, totalizando 8 experimentos para cada coagulante, efetuados em triplicata. As variáveis: concentração do coagulante, pH e tempo foram avaliadas em termos quantitativos, enquanto as variáveis presença ou ausência de agitação e aeração foram avaliadas apenas qualitativamente. Para concentração do coagulante, pH inicial e tempo de experimento foram codificados dois níveis, sendo: concentração do coagulante  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  (para  $\text{Fe}^{3+}$ : 56 e 560  $\text{mg L}^{-1}$  e para o  $\text{Al}^{3+}$ : 54 e 540  $\text{mg L}^{-1}$ ), pH inicial da solução (5,0 e 9,7), sendo o pH 9,7 natural do efluente bruto de biodiesel, e tempo de experimento (30 e 120 min) (DAUD et al., 2015; VELJKOVIC; STAMENKOVIC; TASIC, 2014).

Após verificar a influência de todas as variáveis no fator resposta, e a tendência de nível que proporcionou a melhor resposta, foi feito um planejamento composto central - PCC para otimizar as melhores condições experimentais que proporcionam a máxima remoção da turbidez. O PCC é um tipo de projeto estrela que consiste em três séries de experimentos:

- Para  $\text{Fe}^{+3}$ :

i ) um desenho fatorial  $2^k$  (todas as combinações possíveis de valores codificados entre 1,0 e -1,0) para  $k=3$  variáveis, totalizando oito experimentos;

ii) pontos axial ou estrela (+1,7 e -1,7) e 0 para três variáveis, totalizando seis experimentos;

iii) cinco repetições do ponto central (0).

Assim, para este planejamento, foi necessário realizar 19 experimentos, em que as três variáveis foram codificadas no programa Statistica, em cinco níveis:  $\text{Fe}^{3+}$  (39 a 73  $\text{mg L}^{-1}$  correspondentes à 0,7 e 1,3  $\text{mmol L}^{-1}$ ); tempo (53 a 187 min) e pH (2,5 a 7,5).

*-Para  $\text{Al}^{3+}$ :*

- i) um desenho fatorial  $2^k$ , (todas as combinações possíveis de valores codificados entre 1,0 e -1,0) para  $k=2$  variáveis, totalizando quatro experimentos;
- ii) pontos axial ou estrela (+1,4 e -1,4) e 0 para duas variáveis (quatro experimentos);
- iii) cinco repetições do ponto central (0).

Assim, para este planejamento, realizou-se 13 experimentos, em que as duas variáveis foram codificadas em cinco níveis:  $\text{Al}^{3+}$  (200 a 879  $\text{mg L}^{-1}$  equivalentes à 7,4 e 32,6  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e tempo (18 a 102 min).

Um segundo PCC foi realizado com o  $\text{Al}^{3+}$  avaliando-se os mesmos parâmetros em diferentes níveis:  $\text{Al}^{3+}$  (159 a 441  $\text{mg L}^{-1}$  equivalente à 5,9 e 16,3  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e tempo (22 a 78 min), visto que não foi obtida uma condição otimizada para o primeiro PCC.

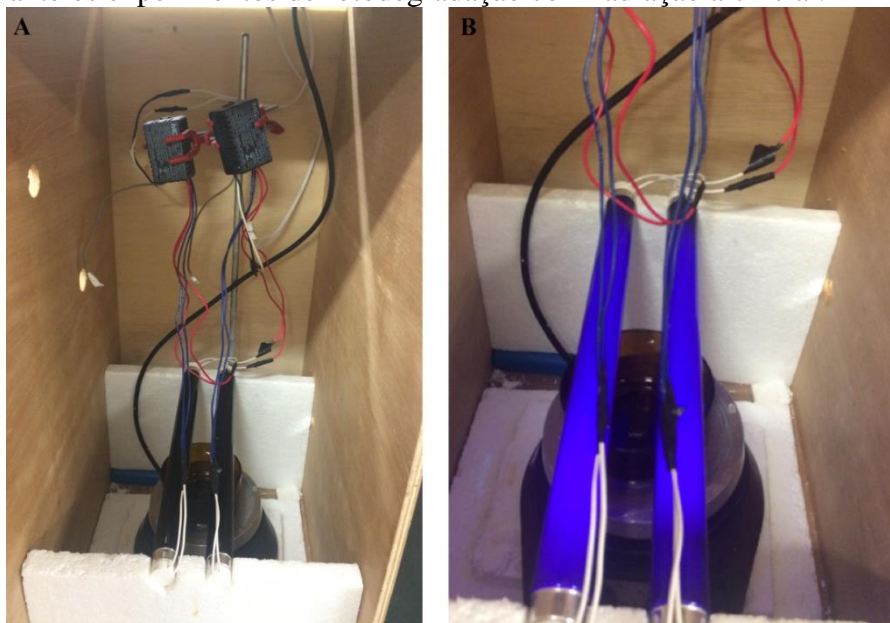
A eficiência dos processos envolvendo os processos convencionais foi monitorada avaliando a porcentagem de remoção de turbidez.

### **3.6. Experimentos de degradação após tratamento físico-químico**

#### *3.6.1. Reator fotoquímico*

Após o tratamento físico-químico do efluente, os experimentos de fotodegradação foram feitos em escala laboratorial, irradiando 300,00 mL do efluente com duas lâmpadas de luz negra de 10 W separadas entre si por 3,5 cm e posicionadas a 1 cm acima do topo da superfície do reator (5,9 cm de profundidade, 9,3 cm de diâmetro, 66,5  $\text{cm}^2$  de área superficial e volume de 300 mL), as quais apresentam uma irradiância UVA média de 35  $\text{Wm}^{-2}$  (Figura 8).

Figura 8 – Fotos do: (A) Sistema completo do reator fotoquímico, (B) interior da câmara utilizada durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.



Fonte: A autora.

Após aplicação do processo físico-químico, e antes do processo foto-Fenton, a amostra foi filtrada em filtro qualitativo para a remoção dos sólidos de maior granulometria seguido de filtração em membrana  $0,45\ \mu\text{m}$ . Devido à elevada carga orgânica da matriz, o efluente foi diluído a 20% (v/v) em água destilada, sendo feita uma nova caracterização da amostra antes de ser submetido à fotodegradação.

### 3.6.2. Influência da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

Para determinar qual a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é necessária para obter uma máxima eficiência de degradação da matéria orgânica, foi feito um experimento com 300 mL da amostra, na presença de  $100\ \text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  em pH inicial entre 2,6 e 2,9, sendo este último controlado durante a execução do experimento. Foram feitas dez adições de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $500\ \text{mg L}^{-1}$  cada. Essas adições foram feitas somente após o total consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (adição controlada). O experimento foi realizado sob agitação magnética e irradiação UV. Após consumo do peróxido de hidrogênio, foram feitas análises de COD, DQO e ferro total dissolvido.

Com base nos resultados deste experimento foi possível ter conhecimento da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  necessário para a mineralização da amostra.

Após determinar a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ser utilizada nos experimentos foto-Fenton, também foram feitos experimentos para avaliar a influência do modo de adição (única ou sequencial) na eficiência de mineralização. No experimento de dose única, foram adicionados inicialmente  $3500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentração que promoveu a maior degradação do efluente na adição controlada) monitorando-se a cinética do decaimento de COD e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para o experimento de dose contínua, foi adicionado  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e antes que ocorresse o total consumo, nova adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  foi adicionada. Esse procedimento foi repetido até obter uma concentração total de  $3500 \text{ mg L}^{-1}$ . Neste experimento também foi monitorado a cinética do decaimento de COD e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ambos os experimentos foram realizados com  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $300,00 \text{ mL}$  do efluente em presença de radiação UV.

### 3.6.3. *Influência da concentração de $\text{Fe}^{2+}$*

Para avaliar qual a melhor concentração de ferro utilizada para a degradação, a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi fixada em  $3500 \text{ mg L}^{-1}$  (adição única) e a concentração de ferro foi variada em 15, 25, 50 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . As soluções ficaram sob irradiação e agitação durante 11 h, retirando-se amostras a cada 2 h de experimento para análises de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ferro total dissolvido e COD.

Após os tempos pré-determinados, análises de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foram feitas logo após a retirada das amostras (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).

Para a análise de COD adicionou-se excesso de solução de sulfito de sódio ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) de acordo com o número de mols residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente na amostra (Equação 39). Para as análises de DQO e DBO, adicionou-se solução de sulfito de sódio equimolar ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual. Essa etapa teve por finalidade remover o  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, cessando assim a reação de Fenton, garantindo a confiabilidade da composição da amostra no momento da coleta até o dia em que forem efetuadas as análises.



Ao final dos experimentos, o pH das amostras foi ajustado entre 6 e 8 a fim de precipitar ao máximo o ferro presente. Após decantação, as amostras foram filtradas em membrana de poro  $0,45 \mu\text{m}$  antes das determinações de COD.

Para as análises de toxicidade aguda para *V. fischeri*, a eliminação do peróxido de hidrogênio residual foi feita pela adição de solução de catalase bovina 0,4 g L<sup>-1</sup>.

#### 3.6.4. Eliminação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por catalase bovina

A catalase tem sido utilizada para a eliminação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente em amostras de processos avançados de oxidação (TROVÓ et al., 2012; LUNA et al., 2014). Esse procedimento foi utilizado para a eliminação do peróxido de hidrogênio residual e consequentemente a interrupção das reações de Fenton e dos experimentos controle das amostras retiradas para as análises de toxicidade.

A catalase usada para a realização deste método é de fígado bovino (Sigma-Aldrich), de 2300 unidades mg<sup>-1</sup>. Uma unidade decompõe 1 μmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por minuto, convertendo-o a água e oxigênio molecular (Equação 40).



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização analítica do efluente bruto utilizado nos experimentos físico-químicos

A Tabela 4 apresenta os resultados de alguns parâmetros físico-químicos obtidos na caracterização do efluente de biodiesel bruto e filtrado.

Tabela 4 - Principais parâmetros físico-químicos obtidos durante a caracterização do efluente bruto e após filtração em membranas com tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

| Parâmetros analisados                             | Efluente bruto   |
|---|------------------|
| pH  | 9,7              |
| Turbidez (NTU)                                    | 1.752            |
| Cor ( $\text{mg L}^{-1}$ Pt/Co)                   | 20.497,3         |
| Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )           | 551              |
| COD ( $\text{mg L}^{-1}$ )                        | 3.943            |
| DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )                        | $26.376 \pm 774$ |
| DQO* ( $\text{mg L}^{-1}$ )                       | $20.724 \pm 563$ |
| DBO <sub>5</sub> ( $\text{mg L}^{-1}$ )           | 10.190           |
| DBO <sub>5</sub> /DQO                             | 0,38             |
| Cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )                    | $12,3 \pm 2,5$   |
| Sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )             | 5.004            |
| Sólidos totais dissolvidos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | 1.830            |
| Sólidos em suspensão ( $\text{mg L}^{-1}$ )       | 637              |
| Óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ )             | 2.166            |
| Inibição da bioluminescência* (%)                 | 100              |

\* Análise após filtração em membranas com tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$

Fonte: A autora.

A água residual de biodiesel é opaca com aparência leitosa, possui cor de 20.497  $\text{mg L}^{-1}$  Pt/Co, 1.752 NTU de turbidez, 5.004  $\text{mg L}^{-1}$  de sólidos totais, sendo 637  $\text{mg L}^{-1}$  de sólidos suspensos, 2.166  $\text{mg L}^{-1}$  de óleos e graxas, um pH igual a 9,7, além de uma elevada carga orgânica (COD = 3.943  $\text{mg L}^{-1}$  e DQO = 26.376  $\text{mg L}^{-1}$  de O<sub>2</sub>), a qual apresentou 100% de inibição para a bactéria *V. fischeri*. A razão DBO<sub>5</sub>/DQO reforça ainda mais a necessidade de

tratamento desse efluente, uma vez que uma relação DBO/DQO maior que 0,40, o efluente pode ser considerando facilmente biodegradável, enquanto para uma relação DBO/DQO entre 0,20 e 0,40 deve ser escolhido o processo biológico a ser utilizado, e para uma relação DBO/DQO menor que 0,20, o processo biológico tem pouca chance de sucesso, necessitando de processos alternativos (JARDIM; CANELA, 2004).

## **4.2. Planejamentos experimentais**

### *4.2.1. Planejamento Fatorial Fracionário – PFF*

O efluente de biodiesel contém sabões (presença de grupos polares aniônicos e não iônico) e óleos & graxa (presença de grupos carboxílicos), sendo o ciclo de emulsificação-desemulsificação fortemente dependente do pH. Baixos valores de pH favorecem a desemulsificação, por redução das forças elétricas ou quebra da dupla camada elétrica (SAWAIN et al, 2009; RATTANAPAN et al, 2011), enquanto que valores elevados de pH apresenta efeitos opostos. Neste contexto, a introdução do processo de acidificação, é importante para obter um precipitado com a camada elétrica positiva para aumentar a força eletrostática com os grupos carboxila ou grupos aniônicos dos sabões. Contudo, isto depende do tipo de coagulante e concentração do mesmo. Assim, é importante avaliar simultaneamente estas variáveis.

O PFF foi realizado com o intuito de verificar quais dentre as variáveis são significativas para a resposta monitorada, bem como verificar qual a tendência do nível de cada variável que proporcionou a máxima remoção de turbidez. As variáveis foram codificadas em dois níveis, um nível alto (+1) e um nível baixo (-1). As condições experimentais e resultados obtidos para os diferentes coagulantes ( $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) estão apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.



Tabela 5 - Planejamento fatorial fracionário e resultados experimentais da porcentagem de remoção da turbidez pelos processos convencionais utilizando  $\text{Al}^{3+}$  como coagulante.

| Exp. | $\text{Al}^{3+}$<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | pH<br>inicial | Tempo<br>(min) | Agitação | Aeração | Resposta<br>(% remoção turbidez) |
|------|---|---------------|----------------|----------|---------|----------------------------------|
| 1    | 54 (-1)                                   | 5,0 (-1)      | 30 (-1)        | +1       | +1      | 53,7 ± 6,2                       |
| 2    | 540 (+1)                                  | 5,0 (-1)      | 30 (-1)        | -1       | -1      | 29,3 ± 3,1                       |
| 3    | 54 (-1)                                   | 9,7 (+1)      | 30 (-1)        | -1       | +1      | 62,6 ± 3,5                       |
| 4    | 540 (+1)                                  | 9,7 (+1)      | 30 (-1)        | +1       | -1      | 97,9 ± 0,5                       |
| 5    | 54 (-1)                                   | 5,0 (-1)      | 120 (+1)       | +1       | -1      | 78,4 ± 4,2                       |
| 6    | 540 (+1)                                  | 5,0 (-1)      | 120 (+1)       | -1       | +1      | 82,1 ± 0,6                       |
| 7    | 54 (-1)                                   | 9,7 (+1)      | 120 (+1)       | -1       | -1      | 20,7 ± 7,7                       |
| 8    | 540 (+1)                                  | 9,7 (+1)      | 120 (+1)       | +1       | +1      | 91,2 ± 3,5                       |

-1: sem agitação ou aeração e +1: com agitação ou aeração

Fonte: A autora.

Tabela 6 - Planejamento fatorial fracionário e resultados experimentais da porcentagem de remoção da turbidez pelos processos convencionais utilizando  $\text{Fe}^{3+}$  como coagulante.

| Exp. | $\text{Fe}^{3+}$<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | pH<br>inicial | Tempo<br>(min) | Agitação | Aeração | Resposta<br>(% remoção turbidez) |
|------|---|---------------|----------------|----------|---------|----------------------------------|
| 1    | 56 (-1)                                   | 5,0 (-1)      | 30 (-1)        | +1       | +1      | 49,8 ± 3,5                       |
| 2    | 560 (+1)                                  | 5,0 (-1)      | 30 (-1)        | -1       | -1      | -121,1 ± 9,9                     |
| 3    | 56 (-1)                                   | 9,7 (+1)      | 30 (-1)        | -1       | +1      | -50,7 ± 1,0                      |
| 4    | 560 (+1)                                  | 9,7 (+1)      | 30 (-1)        | +1       | -1      | 2,8 ± 0,7                        |
| 5    | 56 (-1)                                   | 5,0 (-1)      | 120 (+1)       | +1       | -1      | 95,0 ± 1,9                       |
| 6    | 560 (+1)                                  | 5,0 (-1)      | 120 (+1)       | -1       | +1      | -60,1 ± 13,3                     |
| 7    | 56 (-1)                                   | 9,7 (+1)      | 120 (+1)       | -1       | -1      | -14,0 ± 8,7                      |
| 8    | 560 (+1)                                  | 9,7 (+1)      | 120 (+1)       | +1       | +1      | 31,3 ± 6,8                       |

-1: sem agitação ou aeração e +1: com agitação ou aeração

Fonte: A autora.

Após a realização dos experimentos 2, 3, 6 e 7 foram obtidos valores de respostas negativos, indicando que a combinação das variáveis desses experimentos resultaram em um efluente mais turvo que a solução inicial. Os resultados obtidos foram analisados no programa Statistica, sendo verificado que todas as variáveis influenciam a resposta, devido à intensidade dessas estarem acima do intervalo de confiança de 95%.

O gráfico de Pareto indica qual a tendência de cada variável para posterior realização do PCC. Os efeitos positivos (mais elevados do que o nível de significância) das variáveis isoladas indicam que a utilização de níveis elevados são necessários para atingir a melhor eficiência de resposta. Por outro lado, os valores negativos indicam que os níveis baixos podem ser usados para alcançar uma alta eficiência. Em relação aos efeitos estimados das variáveis combinadas, um valor negativo sugere a necessidade de inverter a tendência de uma das variáveis para obter um efeito positivo na resposta monitorada.

Observa-se no gráfico de Pareto para o  $\text{Al}^{3+}$  (Figura 9) e  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 10), pelos respectivos valores dos efeitos estimados, que a presença das variáveis qualitativas, agitação e aeração, contribuem positivamente para a remoção da turbidez. Isto pode ser explicado, visto que a agitação, até uma determinada velocidade, contribui para a colisão e aglomeração dos flocos (LETTERMANET; AMIRTHARAJAH; O'MELIA, 1999) enquanto que a introdução de ar favorece a separação do material oleaginoso disperso ou emulsionado (SILVA et al., 2012).

Portanto, para o PCC, a agitação e aeração foram mantidas fixas em todos os experimentos, avaliando-se quantitativamente as variáveis: concentração do coagulante, pH e tempo de experimento.

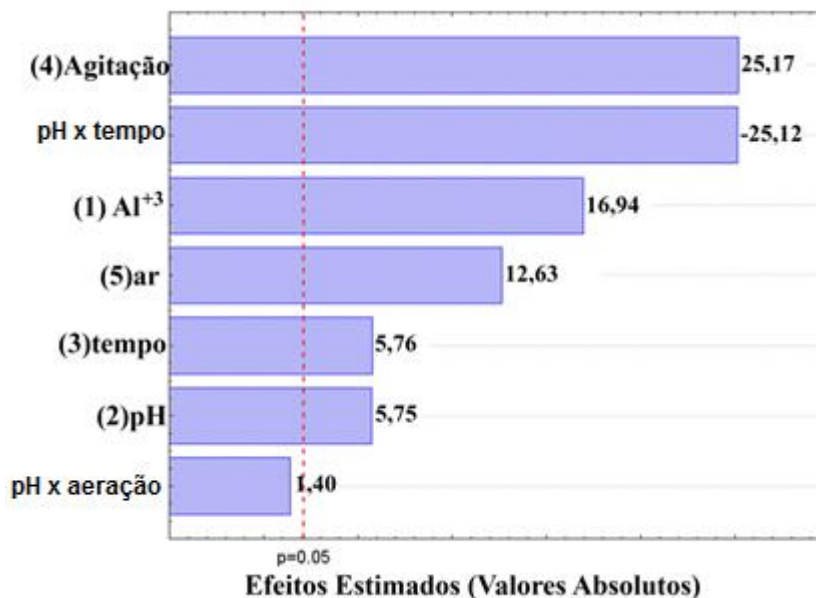
Observa-se no gráfico de Pareto para o  $\text{Al}^{3+}$  (Figura 9) que a combinação dos efeitos pH e tempo (-25,12) resulta em uma interferência destrutiva na resposta, devido ao valor negativo da combinação. Como os valores dos efeitos principais, tempo (5,76) e pH (5,75) são, em módulo, menores que sua combinação, há necessidade de alterar a tendência de uma das variáveis. Pelo fato destes dois parâmetros possuírem valores estimados próximos, e considerando-se o valor natural de pH da água residual de biodiesel (9,7), optou-se por inverter a variável tempo para o nível baixo (30 min) e manter o pH no nível alto.

Em relação à utilização de  $\text{Fe}^{3+}$  como agente coagulante e baseado no gráfico de Pareto, pode ser observado que uma remoção de turbidez mais elevada foi atingida quando o nível de tempo (120 min) foi mantido elevado, e os níveis de  $\text{Fe}^{3+}$  (56 mg L<sup>-1</sup>) e pH (5,0) foram mantidos baixos.

O gráfico de Pareto para o  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 10) mostra que a interação de pH com tempo influencia negativamente a resposta, devido ao seu valor negativo (-9,91). Portanto é indicado inverter uma das variáveis (pH ou tempo). Como o tempo possui maior valor estimado (14,89) do que a sua interação com pH, é aconselhável não inverter o nível dessa variável. Analisando a variável pH, o mais indicado seria invertê-la para o nível alto, porém, essa

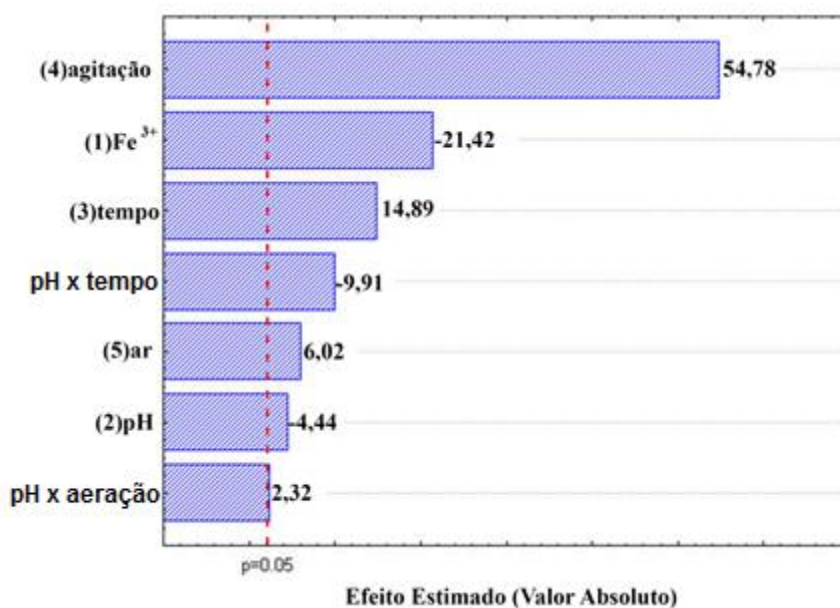
variável também tem influência na interação com aeração, sendo essa interação de valor positivo (2,32). Assim, foi decidido não alterar qualquer tendência dos principais efeitos.

Figura 9 - Gráfico de Pareto obtido por planejamento experimental fracionário ( $2^{5-2}$ ), para remoção de turbidez durante o tratamento de águas residuais de biodiesel utilizando  $Al^{3+}$  como agente coagulante.



Fonte: A autora.

Figura 10 - Gráfico de Pareto obtido por planejamento experimental fracionário ( $2^{5-2}$ ), para remoção de turbidez durante o tratamento de águas residuais de biodiesel usando  $Fe^{3+}$  como agente coagulante.



Fonte: A autora.

A significância dos efeitos principais e suas interações que influenciam a eficiência de remoção de turbidez foram avaliadas através da análise da variância (ANOVA) (Tabelas 7 e 8). A soma dos quadrados (SQ), média dos quadrados (MQ) e graus de liberdade (gl) para todos os fatores e suas interações foi utilizada para calcular o valor de F. Estes valores estão relacionados com a variância associada a efeitos adequados e ao erro experimental. Cada efeito principal e interação tem um grau de liberdade, uma vez que todos os fatores foram analisados em dois níveis. P é a probabilidade associada com o valor de F para um único fator ou uma interação de 2 fatores.

A correlação entre os fatores avaliados na remoção da turbidez durante o tratamento com  $\text{Al}^{3+}$  como agente coagulante, em ordem crescente de importância foi: agitação > interação pH:tempo >  $\text{Al}^{3+}$  > aeração > tempo > pH. A interação pH:aeração não foi estatisticamente significativa. Usando  $\text{Fe}^{3+}$ , a sequência foi: agitação >  $\text{Fe}^{3+}$  > tempo > interação pH:tempo > aeração > pH > interação pH:aeração. Os resultados da ANOVA estão de acordo com os dados dos gráficos de Pareto (Figuras 9 e 10), exibindo os valores t dos efeitos que são proporcionais ao grau de significância. Os resultados dos modelos fatoriais fracionários previram um R-quadrado de 0,9911 e 0,9959 e R-quadrado ajustado de 0,9872 e 0,9940, respectivamente para  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . O valor de R-quadrado previsto representa a qualidade do modelo, ou seja, é uma medida de quão perto o modelo prevê um valor de resposta. Um valor de precisão adequado compara a gama de valores previstos em pontos projetados com o erro médio de predição. Para os níveis estudados, os fatores foram considerados relevantes, uma vez que o valor de p foi menor do que 5%. Os valores de desvio-padrão são menores do que o valor real dos efeitos e suas interações, validando assim os modelos propostos (Tabelas 7 e 8).

Tabela 7 - ANOVA para o planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-2}$ ), para remoção de turbidez durante o tratamento das águas residuais biodiesel, utilizando  $Al^{3+}$  como agente coagulante.

| Fator         | SQ       | gl | MQ      | F      | P        |
|---------------|----------|----|---------|--------|----------|
| (1) $Al^{3+}$ | 2712,47  | 1  | 2712,47 | 286,98 | 0,000000 |
| (2)pH         | 312,86   | 1  | 312,86  | 33,10  | 0,000030 |
| (3)tempo      | 313,97   | 1  | 313,97  | 33,22  | 0,000029 |
| (4)agitação   | 5988,77  | 1  | 5988,77 | 633,62 | 0,000000 |
| (5)aeração    | 1507,83  | 1  | 1507,83 | 159,53 | 0,000000 |
| pH:tempo      | 5961,76  | 1  | 5961,76 | 630,76 | 0,000000 |
| pH:aeração    | 18,47    | 1  | 18,47   | 1,95   | 0,181242 |
| Erro          | 151,23   | 16 | 9,45    |        |          |
| SS total      | 16967,35 | 23 |         |        |          |

**Fonte:** A autora.

Tabela 8 - ANOVA para o planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-2}$ ), para remoção de turbidez durante o tratamento das águas residuais biodiesel, utilizando  $Fe^{3+}$  como agente coagulante.

| Fator         | SQ       | gl | MQ       | F       | P        |
|---------------|----------|----|----------|---------|----------|
| (1) $Fe^{3+}$ | 12590,8  | 1  | 12590,83 | 458,62  | 0,000000 |
| (2)pH         | 542,4    | 1  | 542,38   | 19,76   | 0,000408 |
| (3)tempo      | 6087,9   | 1  | 6087,91  | 221,75  | 0,000000 |
| (4)agitação   | 82373,4  | 1  | 82373,38 | 3000,43 | 0,000000 |
| (5)aeração    | 995,5    | 1  | 995,52   | 36,26   | 0,000018 |
| pH:tempo      | 2695,2   | 1  | 2695,20  | 98,17   | 0,000000 |
| pH:aeração    | 148,2    | 1  | 148,21   | 5,40    | 0,033655 |
| Erro          | 439,3    | 16 | 27,45    |         |          |
| SS Total      | 105872,7 | 23 |          |         |          |

**Fonte:** A autora.

A Tabela ANOVA também indica quais as variáveis são significativas. Os valores de SQ, MQ e gl são utilizados para determinar o valor de F, o qual é comparado com o valor tabelado obtido em estatística pelo Teste F ao nível de 5% de probabilidade. Para esses experimentos o valor tabelado de  $F_{7,16,5\%} = 2,66$  e valores acima desse, indicam que a variável é significativa para o processo. Assim, para o tratamento com  $Al^{3+}$  (Tabela 7) somente a interação pH:aeração proporcionou valor inferior ao F tabelado, indicando que essa variável não foi significativa para o processo. Essa observação também pode ser comprovada no

gráfico de Pareto (Figura 9), a qual essa interação permaneceu abaixo do nível de confiança avaliado.

Para o processo físico-químico, todas as variáveis, assim como as interações de pH:tempo e pH:aeração obtiveram valores de F acima do F calculado, sendo todas significativas para o processo.

#### 4.2.2. Planejamento Composto Central (PCC)

O PCC foi realizado com o intuito de otimizar os níveis de concentrações de cada variável que proporciona a máxima remoção da turbidez, e assim otimizar as condições experimentais.

No primeiro PCC realizado para o  $\text{Al}^{3+}$  (Tabela 9), optou-se por variar o nível alto de concentração do coagulante (200 – 879  $\text{mg L}^{-1}$  correspondentes à 7,4 e 32,5  $\text{mmol L}^{-1}$ ), manter o pH natural do efluente (nível alto) e inverter o tempo de agitação do experimento para o nível baixo (18 – 102 min).

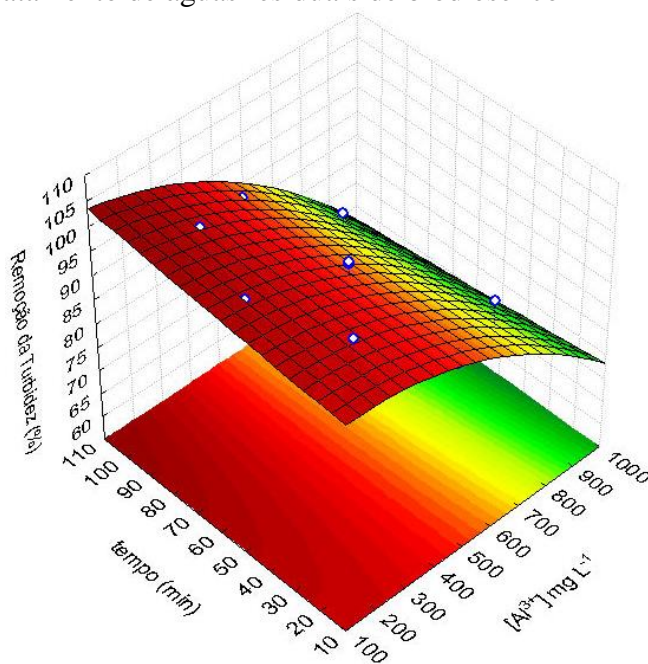
Tabela 9 – Primeiro planejamento composto central e os resultados experimentais para a remoção de turbidez com  $\text{Al}^{3+}$  a pH inicial de 9,7, na presença de ar e agitação.

| Exp.                                  | $\text{Al}^{3+}$<br>( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Tempo<br>(min) | Resposta<br>(% remoção da turbidez) |
|---------------------------------------|--|----------------|-------------------------------------|
| 1                                     | 300 (-1)                                   | 30 (-1)        | $99,5 \pm 0,4$                      |
| 2                                     | 300 (-1)                                   | 90 (+1)        | $99,2 \pm 0,1$                      |
| 3                                     | 780 (+1)                                   | 30 (-1)        | $87,7 \pm 3,5$                      |
| 4                                     | 780 (+1)                                   | 90 (+1)        | $83,9 \pm 5,6$                      |
| 5                                     | 200 (-1,4)                                 | 60 (0)         | $99,8 \pm 0,1$                      |
| 6                                     | 879 (+1,4)                                 | 60 (0)         | $73,5 \pm 0,8$                      |
| 7                                     | 540 (0)                                    | 18 (-1,4)      | $89,4 \pm 1,7$                      |
| 8                                     | 540 (0)                                    | 102 (+1,4)     | $91,6 \pm 4,6$                      |
| 9                                     | 540 (0)                                    | 60 (0)         | 90,7                                |
| 10                                    | 540 (0)                                    | 60 (0)         | 90,5                                |
| 11                                    | 540 (0)                                    | 60 (0)         | 93,4                                |
| 12                                    | 540 (0)                                    | 60 (0)         | 96,4                                |
| 13                                    | 540 (0)                                    | 60 (0)         | 93,9                                |
| Desvio padrão dos experimentos 9 a 13 |  |                | 2,5                                 |

Fonte: A autora.

Após tratamento estatístico, observou-se que a superfície de resposta não apresentou um ponto de ótimo (Figura 11), contudo, pode ser observado nessa figura, que há uma tendência a um ponto de máxima remoção de turbidez em concentrações de  $\text{Al}^{3+}$  entre 100 e 300  $\text{mg L}^{-1}$  (3,7 e 11,1  $\text{mmol L}^{-1}$ ). Esse fato também pode ser observado pelos experimentos 1, 2 e 5 (Tabela 9), onde as concentrações de 200 e 300  $\text{mg L}^{-1}$  (7,4 e 11,1  $\text{mmol L}^{-1}$ ) proporcionaram excelentes resultados de remoção de turbidez. Portanto, como a superfície de resposta é baseada na obtenção de uma região de máximo, um segundo PCC para o  $\text{Al}^{3+}$  foi construído para otimizar as condições experimentais, variando a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  e tempo de tratamento entre 159-441  $\text{mg L}^{-1}$  (5,9 – 16,3  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e 22-78 min, respectivamente (Tabela 10).

Figura 11 - Superfície de resposta de modelos quadráticas para remoção de turbidez durante o primeiro PCC para tratamento de águas residuais de biodiesel com  $\text{Al}^{3+}$ .



**Fonte:** A autora.

Tabela 10 – Segundo planejamento composto central e os resultados experimentais para a remoção de turbidez com  $\text{Al}^{3+}$  a pH inicial 9,7, na presença de ar e agitação.

| Exp.                                  | $\text{Al}^{3+}$<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | Tempo<br>(min) | Resposta<br>(% remoção turbidez) |
|---------------------------------------|---|----------------|----------------------------------|
| 1                                     | 200 (-1)                                  | 30 (-1)        | 99,2 ± 0,1                       |
| 2                                     | 200 (-1)                                  | 70 (+1)        | 99,8 ± 0,0                       |
| 3                                     | 400 (+1)                                  | 30 (-1)        | 98,2 ± 0,3                       |
| 4                                     | 400 (+1)                                  | 70 (+1)        | 98,7 ± 0,4                       |
| 5                                     | 159 (-1,4)                                | 50 (0)         | 99,3 ± 0,3                       |
| 6                                     | 441 (+1,4)                                | 50 (0)         | 97,5 ± 0,2                       |
| 7                                     | 300 (0)                                   | 22 (-1,4)      | 99,0 ± 0,1                       |
| 8                                     | 300 (0)                                   | 78 (+1,4)      | 99,5 ± 0,3                       |
| 9                                     | 300 (0)                                   | 50 (0)         | 99,4                             |
| 10                                    | 300 (0)                                   | 50 (0)         | 99,6                             |
| 11                                    | 300 (0)                                   | 50 (0)         | 99,6                             |
| 12                                    | 300 (0)                                   | 50 (0)         | 99,6                             |
| 13                                    | 300 (0)                                   | 50 (0)         | 99,6                             |
| Desvio padrão dos experimentos 9 a 13 |   |                | 0,1                              |

Fonte: A autora.

Após o tratamento dos resultados, a relação matemática entre a função de resposta e as variáveis independentes pode ser aproximada por um polinômio quadrático (Eq. 41):

$$\begin{aligned} \text{Remoção da turbidez (\%)} = & 94,79 (\pm 0,74) + 0,03 (\pm 0,003) [\text{Al}^{3+}] - 0,00006 \\ & (\pm 0,000005) [\text{Al}^{3+}]^2 + 0,05 (\pm 0,02) (\text{tempo}) - 0,0003 (\pm 0,0001) (\text{tempo})^2 - 0,00002 \\ & (\pm 0,00003) [\text{Al}^{3+}](\text{tempo}) \end{aligned} \quad (41)$$

Os coeficientes do modelo quadrático na Equação 41 foram calculados por análise de regressão linear múltipla dos mínimos quadrados. A importância de cada variável depende de seus sinais, valores e do erro relativo (valor absoluto) associado a cada valor. Assim, todos os coeficientes apresentam significância, uma vez que os erros relativos são mais baixos do que os valores dos coeficientes correspondentes.

Coeficientes positivos indicam que a remoção de turbidez é favorecida na presença de um nível elevado da respectiva variável dentro do intervalo estudado, enquanto os

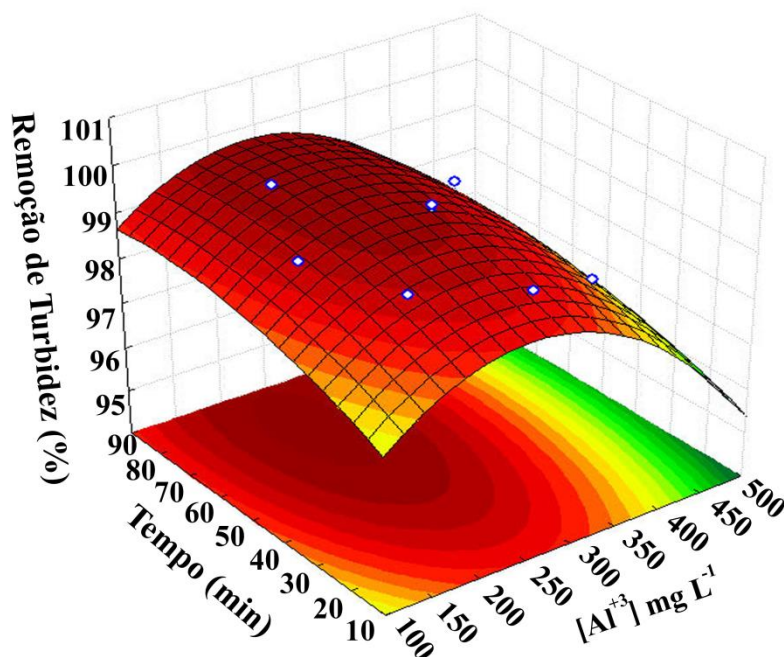


coeficientes negativos sugerem que a reação é favorecida na presença de níveis baixos. Coeficientes positivos da combinação da concentração das variáveis  $Al^{3+}$  e tempo indicam um efeito sinérgico, enquanto os coeficientes negativos, um efeito antagônico.

Analisando a equação 41, tem-se um coeficiente linear positivo igual a 0,03 para  $Al^{3+}$  indicando que altas concentrações deste coagulante facilitam a remoção de turbidez. O efeito quadrático para essa variável é negativo (-0,00006), porém, devido ao seu baixo valor, há apenas uma pequena influência no efeito final da variável. Comportamento semelhante foi obtido para a variável tempo: um maior coeficiente linear positivo (0,05) contra um pequeno e negativo coeficiente quadrático (-0,0003). Além disso, foi observado um efeito antagônico entre as variáveis, dentro da faixa analisada, uma vez que um valor negativo de coeficiente foi obtido (-0,00002), sugerindo a necessidade de alterar a tendência de uma das variáveis (concentração de  $Al^{3+}$  ou tempo). Considerando os elevados coeficientes lineares isolados e positivos obtidos para estas variáveis (+0,03 para  $Al^{3+}$  e +0,05 para tempo) em relação ao coeficiente de combinado (-0,00002), a tendência das variáveis isoladas foi mantida.

O efeito global pode ser observado na Figura 12, que representa um diagrama dos polinômios relacionado com o tratamento, construído a partir dos dados apresentados na Tabela 10. A análise da superfície de resposta (Figura 12), sugere que uma alta percentagem de remoção de turbidez pode ser alcançada utilizando uma concentração intermediária de  $Al^{3+}$  (243 mg L<sup>-1</sup> ou 9,0 mmol L<sup>-1</sup>) e um elevado tempo de tratamento de (70 minutos), dentro da faixa de valores avaliados.

Figura 12 - Superfície de resposta de modelos quadráticas para remoção de turbidez durante o segundo PCC para o tratamento de águas residuais de biodiesel com  $\text{Al}^{3+}$  a pH natural da amostra (9,7), na presença de ar e agitação.



Fonte: A autora.

O mesmo tratamento foi aplicado para o processo utilizando  $\text{Fe}^{3+}$  como coagulante. Para a realização do PCC utilizando o  $\text{Fe}^{3+}$  (Tabela 11), variou-se a concentração do coagulante e pH próximo dos níveis baixo ( $\text{Fe}^{3+}$  entre 39 e 73  $\text{mg L}^{-1}$  equivalentes à 0,7 e 1,3  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e pH (entre 2,5 e 7,5), e o tempo de tratamento próximo do nível alto (entre 53 e 187 min).

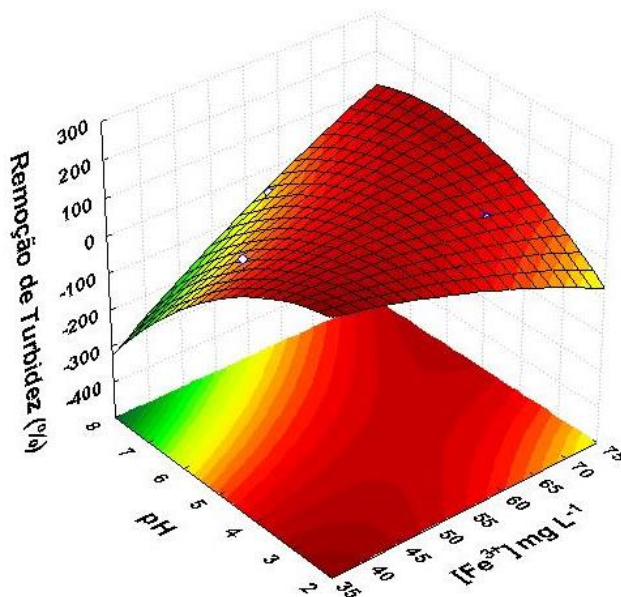
Tabela 11 – Planejamento composto central e os resultados experimentais para a remoção de turbidez pelos processos convencionais utilizando o coagulante  $\text{Fe}^{3+}$ .

| Exp.                                   | $\text{Fe}^{3+}$<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | Tempo<br>(min) | pH         | Resposta<br>(% remoção turbidez) |
|--|---|----------------|------------|----------------------------------|
| 1                                      | 46 (-1)                                   | 80 (-1)        | 3,5 (-1)   | 98,0 ± 1,2                       |
| 2                                      | 46 (-1)                                   | 80 (-1)        | 6,5 (+1)   | -75,7 ± 14,7                     |
| 3                                      | 46 (-1)                                   | 160 (+1)       | 3,5 (-1)   | 99,7 ± 0,1                       |
| 4                                      | 46 (-1)                                   | 160 (+1)       | 6,5 (+1)   | -48,8 ± 11,9                     |
| 5                                      | 66 (+1)                                   | 80 (-1)        | 3,5 (-1)   | 89,6 ± 0,1                       |
| 6                                      | 66 (+1)                                   | 80 (-1)        | 6,5 (+1)   | 98,9 ± 1,3                       |
| 7                                      | 66 (+1)                                   | 160 (+1)       | 3,5 (-1)   | 85,9 ± 1,7                       |
| 8                                      | 66 (+1)                                   | 160 (+1)       | 6,5 (+1)   | 99,6 ± 0,3                       |
| 9                                      | 39 (-1,7)                                 | 120 (0)        | 5,0 (0)    | 97,1 ± 1,8                       |
| 10                                     | 73 (+1,7)                                 | 120 (0)        | 5,0 (0)    | 87,7 ± 2,8                       |
| 11                                     | 56 (0)                                    | 53 (-1,7)      | 5,0 (0)    | 98,6 ± 0,7                       |
| 12                                     | 56 (0)                                    | 187 (+1,7)     | 5,0 (0)    | 99,6 ± 0,0                       |
| 13                                     | 56 (0)                                    | 120 (0)        | 2,5 (-1,7) | 98,5 ± 0,0                       |
| 14                                     | 56 (0)                                    | 120 (0)        | 7,5 (+1,7) | -17,1 ± 6,8                      |
| 15                                     | 56 (0)                                    | 120 (0)        | 5,0 (0)    | 99,5                             |
| 16                                     | 56 (0)                                    | 120 (0)        | 5,0 (0)    | 97,8                             |
| 17                                     | 56 (0)                                    | 120 (0)        | 5,0 (0)    | 99,5                             |
| 18                                     | 56 (0)                                    | 120 (0)        | 5,0 (0)    | 96,3                             |
| 19                                     | 56 (0)                                    | 120 (0)        | 5,0 (0)    | 99,6                             |
| Desvio padrão dos experimentos 15 a 19 |   |                |            | 1,5                              |

Fonte: A autora.

Realizou-se o mesmo tratamento estatístico para o  $\text{Fe}^{3+}$  de acordo com os resultados obtidos na Tabela 11. Após análise estatística, verificou-se que dentre todas as variáveis avaliadas, apenas o pH foi significativo, com um ponto de máximo de remoção de turbidez próximo ao ponto central (5,0). Porém, não foi obtida uma superfície de resposta com ponto de ótimo (Figura 13).

Figura 13 - Superfície de resposta de modelos quadráticas para remoção de turbidez durante o PCC para o tratamento de águas residuais de biodiesel com  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de ar e agitação.



**Fonte:** A autora.

Como o programa Statistica indicou uma região de ótimo em pH 5,0, e eficiências superiores a 87,7% foram obtidas nessa condição, optou-se por não realizar um segundo CCD. Entretanto, foi realizada uma análise química e crítica, considerando o tempo de tratamento e a concentração de reagente utilizado, visando reduzir o custo do tratamento físico-químico. Considerando a região de pH próximo a 5,0, as condições do experimento 11 (Tabela 11) ( $56 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ , 53 min de tempo de tratamento e pH 5,0) foi escolhida como a melhor condição, visto que foi alcançada uma eficiência de remoção de turbidez de  $98,6 \pm 0,7\%$ .

Para verificar os valores otimizados para  $\text{Al}^{3+}$  previstos pelo modelo matemático, um experimento foi realizado na condição ideal. O resultado teórico (100% de remoção de turbidez), calculado usando a Equação 41 e a concentração ótima de  $\text{Al}^{3+}$  e tempo, concorda com o resultado experimental (99,8% de remoção de turbidez), mesmo admitido um desvio padrão de  $\pm 0,1\%$  para a remoção de turbidez (valor obtido a partir de cinco repetições no ponto central do PCC). Isto demonstra que a metodologia da superfície de resposta pode ser útil como uma ferramenta para otimizar as condições experimentais do tratamento físico-químico.

Em quimiometria, as condições são otimizadas quando se obtém um ponto de ótimo na superfície de resposta com a relação matemática entre a função de resposta e as variáveis.

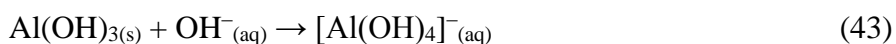
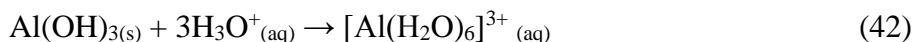
Como o processo físico-químico utilizando  $\text{Fe}^{3+}$  as condições experimentais não foram otimizadas (ou seja, não foi obtida uma superfície de resposta com ponto de máximo, mas sim escolhida uma condição experimental na qual uma boa eficiência foi obtida utilizando baixa concentração de  $\text{Fe}^{3+}$ , curto período de tempo e pH próximo ao valor dado após análise estatística), o termo a ser utilizado estatisticamente é melhor condição experimental e não condição otimizada.

Um teste de robustez foi feito para verificar a eficiência da condição escolhida. Para isso, foram feitos cinco replicatas, para comparar a média e desvio padrão dos resultados. Utilizando  $56 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , 53 minutos de tempo de reação, pH inicial igual a 5,0, na presença de ar e agitação, obteve-se  $98,1 \pm 1,2\%$  de remoção de turbidez, o que justifica as condições escolhidas.

Pelos resultados obtidos para os dois coagulantes avaliados ( $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), pode ser observado que as condições experimentais influenciam fortemente a eficiência de remoção da turbidez para cada um deles, principalmente em relação à concentração do coagulante e pH inicial da solução. Para  $\text{Al}^{3+}$ , foram necessárias altas concentrações de  $\text{Al}^{3+}$  e pH, enquanto para  $\text{Fe}^{3+}$ , baixas concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  e pH.

A característica fundamental para um coagulante ser empregado no tratamento de água e efluente consiste na capacidade de produzir espécies hidrolisadas e precipitados, capazes de desestabilizar as partículas suspensas e coloidais presentes.

Ao realizar a coagulação com sais de ferro e alumínio, o pH assume importante papel na prevalência das espécies hidrolisadas dos coagulantes. Em valores de pH acima de 7,0, para alumínio, a espécie predominante é o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , o qual é insolúvel e forma colóides de cargas positivas capaz de promover a coagulação dos colóides de carga negativa do efluente (DEZOTTI, 2008). A principal vantagem em se utilizar o alumínio é devido ao seu caráter anfótero, a espécie predominante em meio ácido é o  $\text{Al}^{3+}$  (Equação 42) e em meio alcalino predomina a espécie  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (Equação 43), ambas solúveis (LADEIRA et al., 2014).



Para o cloreto férrico, em pH próximo à 5,0 a espécie predominante em solução é o  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ , representado pela equação 44. Esse íon é responsável por formar precipitados de cargas positivas, os quais interagem com os colóides do efluente.



#### 4.2.3. Aplicação do processo otimizado ( $\text{Al}^{3+}$ ) e na melhor condição experimental ( $\text{Fe}^{3+}$ )

Após a determinação da condição ótima para  $\text{Al}^{3+}$  (243  $\text{mg L}^{-1}$  equivalente à 9,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , 70 minutos de reação, em pH natural do efluente - 9,7) e da melhor condição para  $\text{Fe}^{3+}$  (56  $\text{mg L}^{-1}$  ou 1  $\text{mmol L}^{-1}$  de coagulante, 53 minutos de reação, com pH inicial 5,0), ambos em presença de agitação e aeração, foi comparada a eficiência para ambos coagulantes, monitorando-se outros parâmetros físico-químicos (Tabela 12).

Tabela 12 - Principais parâmetros físico-químicos avaliados antes e após aplicação do processo convencional otimizado utilizando  $\text{Al}^{3+}$  e melhores condições para  $\text{Fe}^{3+}$ .

| Parâmetros  | Efluente<br>Bruto | Após<br>tratamento<br>com $\text{Al}^{3+}$ | Após<br>tratamento<br>com $\text{Fe}^{3+}$ | Eficiência de<br>remoção (%) |                  |
|---|-------------------|--|--|------------------------------|------------------|
|   |                   |  |  | $\text{Al}^{3+}$             | $\text{Fe}^{3+}$ |
| pH  | 9,7               | 4,3  | 3,3  | 44                           | 34               |
| Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )           | 551               | 860  | 1.290                                      | -56                          | -134             |
| Cor ( $\text{mg L}^{-1}\text{Pt/Co}$ )            | 20.497            | 100  | 557  | 99                           | 97               |
| Turbidez (NTU)                                    | 1.752             | 8,1  | 24,2                                       | 99                           | 99               |
| Sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )             | 5.004             | 4.052                                      | 2.596                                      | 19                           | 48               |
| Sólidos totais dissolvidos ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | 1.830             | 3116                                       | 556  | -70                          | 70               |
| Sólidos em suspensão ( $\text{mg L}^{-1}$ )       | 637               | 20   | 28   | 97                           | 96               |
| COD* ( $\text{mg L}^{-1}$ )                       | 3943              | 3.132                                      | 3.407                                      | 21                           | 14               |
| DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )                        | 26.376 $\pm$ 774  | 17.034                                     | 16.962                                     | 35                           | 36               |
| DQO* ( $\text{mg L}^{-1}$ )                       | 20.724 $\pm$ 563  | n.d.                                       | n.d.                                       | -                            | -                |
| DBO <sub>5</sub>                                  | 10.190            | n.d.                                       | n.d.                                       | -                            | -                |
| DBO <sub>5</sub> /DQO                             | 0,38              | n.d.                                       | n.d.                                       | -                            | -                |
| Cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )                    | 12,3 $\pm$ 2,5    | n.d.                                       | n.d.                                       | -                            | -                |
| Óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ )             | 2.166             | 321  | 388  | 85                           | 82               |
| Inibição da bioluminescência* (%)                 | 100               | 66   | 100  | 34                           | 0                |

\*OBS: após filtração em membranas com tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ ; n.d. = não determinado.

Fonte: A autora.

Conforme pode ser observado na Tabela 12, houve um aumento no valor da condutividade, o qual está relacionado com a presença de íons provenientes da dissolução do sal utilizado para gerar o íon coagulante e dos íons  $\text{H}^+$ . Após o tratamento utilizando o  $\text{Fe}^{3+}$  observa-se um valor de pH final menor do que ao utilizar o  $\text{Al}^{3+}$  como coagulante, esse fator influencia o valor da condutividade uma vez que há uma maior concentração de íons  $\text{H}^+$  presente no meio.

A maior concentração de sulfato de alumínio adicionada também influencia a diminuição da condutividade do efluente quando comparada à concentração de cloreto férrico adicionada. Um aumento na concentração do sal provoca um grande aumento na concentração de íons que interagem entre si formando pares iônicos ou agregados, os quais diminuem a mobilidade dos íons. Assim, uma menor quantidade de espécies efetivamente portadoras de carga ficaria disponível para promover a condução, diminuindo a condutividade (SILVA; CALIMAN; SILVA, 2005)

Pode ser observado que houve uma redução na concentração de sólidos totais após o tratamento com ambos os coagulantes, sendo que utilizando o  $\text{Fe}^{3+}$  houve uma redução mais acentuada. Isso pode ser explicado pela concentração dos sais utilizados ( $56 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $243 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Al}^{3+}$ ), tendo sido adicionada maior concentração molar de sulfato quando comparado ao cloreto ( $4,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Al}^{3+}$  e  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ ). Essa explicação também é válida para os sólidos dissolvidos, onde houve um aumento quando utilizado o sulfato de alumínio devido à maior massa de sulfato solubilizada em relação ao cloreto. Contudo, para ambos os coagulantes, foi observado elevada eficiência para a remoção de sólidos em suspensão.

Observa-se na Tabela 12 que o processo físico-químico é eficaz para diminuição de turbidez, cor, sólidos totais, sólidos suspensos e óleos & graxas, atingindo eficiências de remoção de até 99,5%. Porém, é ineficaz para a remoção da matéria orgânica, assim como para redução da toxicidade, sendo necessária a aplicação isolada de processos avançados de oxidação (HINCAPIÉ-MEJÍA et al., 2011), ou integração de PAO com tratamento biológico (RAMÍREZ et al., 2012) para um tratamento completo do efluente.

Utilizando o sulfato de alumínio como coagulante, houve uma menor porcentagem de inibição quando comparado ao processos empregando o cloreto férrico, o qual pode ser explicado pelo contra íon utilizado e também pela diferença na mobilidade iônica dos coagulantes. Devido à possibilidade de realizar o pré-tratamento em pH natural do efluente de biodiesel optou-se por utilizar o sulfato de alumínio como coagulante, uma vez que além de eliminar a etapa de ajuste de pH esse coagulante reduziu a toxicidade em 34%.

#### **4.3. Experimentos de fotodegradação**

Antes dos experimentos foto-Fenton, foi necessária a obtenção de mais matriz de efluente de biodiesel, visto que o obtido inicialmente foi consumido nos experimentos envolvendo os processos físico-químicos. De posse dos efluentes de biodiesel, provenientes



de diferentes rotas metflicas e etflicas e oleaginosas, efetuou-se a mistura e homogeneizaçaõ dos efluentes e em seguida foi realizada uma nova caracterizaçaõ. Posteriormente, aplicou-se o tratamento convencional na condiçaõ ótima do  $\text{Al}^{3+}$  como coagulante ( $243 \text{ mg L}^{-1}$ , 70 minutos de reaçaõ, em pH natural do efluente - 9,7), seguido de filtraçaõ em papel qualitativo e membrana com tamanho de poro  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ , para remoçaõ da turbidez residual. Na sequênciã foi feita a diluiçaõ a 20% (v/v) para os experimentos de degradaçaõ.

A caracterizaçaõ do efluente em cada uma destas etapas estã apresentada na Tabela 13, onde pode ser observado que as caracterfsticas da nova matriz foram semelhantes à matriz utilizada anteriormente.

Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos do efluente bruto, após tratamento convencional com  $\text{Al}^{3+}$  na condiçaõ otimizada ( $\text{Al}^{3+} = 243 \text{ mg L}^{-1}$  e 70 minutos de reaçaõ), filtraçaõ em membrana  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  e diluiçaõ a 20 % (v/v).

| Parâmetro   | Efluente bruto | $\text{Al}^{3+}$     | Filtrado | Diluído a 20% (v/v) |
|---|----------------|----------------------|----------|---------------------|
| pH  | 9,7            | 4,3                  | 4,0      | 3,9                 |
| Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )               | 362            | 1.691                | 1.686    | 450,5               |
| Cor ( $\text{mg L}^{-1} \text{ Pt/Co}$ )              | 12.775         | 306                  | n.d.     | n.d.                |
| Turbidez (NTU)  | 1.350          | 12                   | n.d.     | n.d.                |
| Sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )                 | 3.440          | 3.630                | 3.350    | n.d.                |
| Sólidos dissolvidos ( $\text{mg L}^{-1}$ )            | 1.580          | 2.792                | n.d.     | n.d.                |
| Sólidos em suspensãõ ( $\text{mg L}^{-1}$ )           | 670            | 22                   | 0        | 0                   |
| Carbono total dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ )*      | 3.694          | 2.388                | 2.388    | 323                 |
| Carbono inorgânico dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ )* | 22             | 4                    | 4        | 3                   |
| Carbono orgânico dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ )*   | 3.671          | 2.384                | 2.384    | 320                 |
| DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )                            | 20.341         | 11.937               | n.d.     | n.d.                |
| DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )*                           | 17.016         | 11.646               | 11.610   | 2.485               |
| DBO <sub>5</sub>                                      | 10.790         | n.d.                 | 6.870    | 1.450               |
| DBO <sub>5</sub> /DQO                                 | 0,53           | n.d.                 | 0,59     | 0,58                |
| Cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )                        | 0,011          | 0,038                | 0,035    | n.d.                |
| Ferro total dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ )         | 2,2            | $9,9 \times 10^{-3}$ | n.d.     | n.d.                |
| Óleo e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ )                  | 2.095          | 0                    | n.d.     | 0                   |
| Inibiçaõ da bioluminescência (%)*                     | 100            | n.d.                 | 66       | 32                  |
| CE <sub>50</sub>                                      | 2,78           | n.d.                 | n.d.     | n.d.                |

\*OBS: após filtraçaõ em membranas com tamanho de poro de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ; n.d. = não determinado.

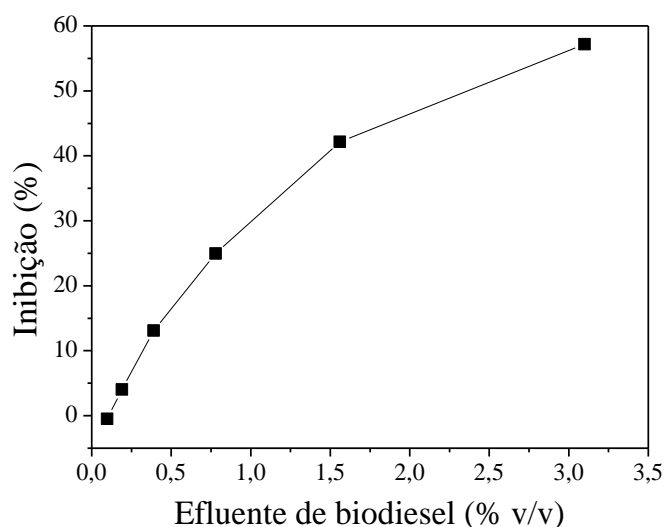
Fonte: A autora.

Após a diluição da amostra não houve uma diminuição dos parâmetros equivalente a 20%, como seria o esperado. Essa diferença nos valores das análises se deu provavelmente à volatilização de matéria orgânica presente no efluente (metanol e etanol), a qual reduz os valores de COD, DQO e DBO.

Além das análises já efetuadas previamente e apresentadas na Tabela 13, para a caracterização da nova matriz de efluente de biodiesel, também foi feita uma curva dose-resposta do efluente bruto, com a finalidade de determinar a dose letal para matar 50% dos microorganismos em estudo ( $CE_{50}$ ). Antes deste ensaio, o efluente foi filtrado em membranas com tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Após filtração do efluente bruto, este ainda apresentou uma cor esbranquiçada, sendo necessário diluir o mesmo até a obtenção de uma solução incolor, a qual foi diluída 32 vezes. Essa diluição inicial foi necessária, pois amostras turvas ou que possuem cor ocasionam erros de leitura através de efeitos de espalhamento e de absorção de luz. A partir desta solução foram feitas diluições sequenciais pela metade até 1.024 vezes, para obtenção da curva dose-resposta, o equivalente à concentrações do efluente de biodiesel entre 3,98 e 0,098% (Figura 15). Após as diluições, as bactérias foram expostas a estas soluções, sendo monitorada a perda da bioluminescência.

Conforme pode ser observado na Figura 15, com o aumento da diluição, o que representa uma menor porcentagem do efluente de biodiesel, há uma redução na inibição da *Vibrio fischeri*. O valor de  $CE_{50}$  obtido utilizando o software do equipamento *EasyData*® foi de 2,78, o que correspondente à amostra diluída cerca de 36 vezes, ou seja, o equivalente a 2,8% da água de biodiesel bruta. De acordo com esse valor, pode-se concluir que o efluente apresenta alta toxicidade aguda para *V. fischeri*, visto que uma amostra contendo apenas 2,8% da água de biodiesel bruta é o suficiente para matar 50% dos organismos em estudos.

Figura 15 - Curva dose-resposta de toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* do efluente bruto em função da porcentagem do efluente obtida a partir da amostra do efluente diluída inicialmente 32 vezes.



Fonte: A autora.

A alta toxicidade do efluente bruto (Figura 15) somada ao alto valor de carga orgânica (Tabela 13) mostra a necessidade de aplicar um tratamento para degradar a matéria orgânica, bem como reduzir a toxicidade, antes de descartar o efluente em corpos hídricos.

Visto que o tratamento físico-químico foi eficiente para remoção de turbidez, cor, sólidos suspensos, e óleos e graxas, mas não para remoção da matéria orgânica e toxicidade, é necessário o acoplamento com outras técnicas para a remoção dessa elevada carga orgânica e toxicidade.

Assim, na sequência, o processo foto-Fenton foi aplicado como alternativa para degradar a matéria orgânica, bem como reduzir sua toxicidade, visando o reuso da água.

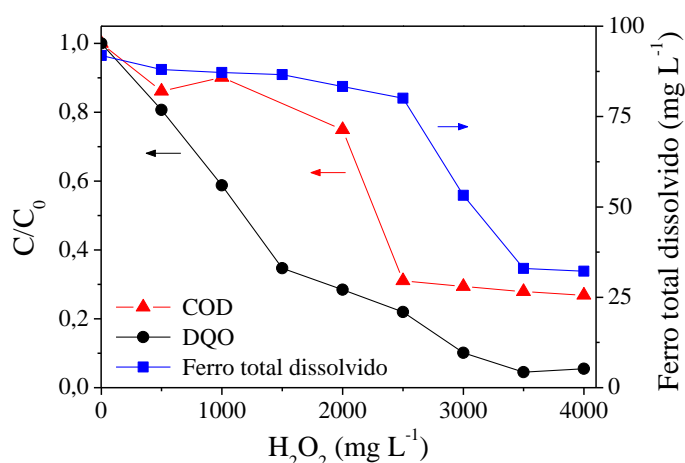
#### 4.3.1. Influência da concentração de $H_2O_2$

A concentração de  $H_2O_2$  é um relevante parâmetro no processo foto-Fenton, visto que o excesso desse reagente pode reduzir a eficiência da degradação favorecendo reações paralelas, como a reação entre o  $H_2O_2$  e os radicais hidroxila (Equação 8) e a decomposição do  $H_2O_2$  (Equação 9) (VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007).



Neste contexto, foi feito um experimento de dosagem controlada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  em pH 2,6-2,9, a fim de avaliar qual a melhor concentração capaz de remover a maior quantidade de COD e DQO (Figura 16).

Figura 16 – Efeito da dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na remoção de COD e DQO, e evolução da concentração de ferro total dissolvido. Condições iniciais:  $[\text{COD}] = 514 \text{ mg C L}^{-1}$ ;  $[\text{DQO}] = 1685 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 2,6-2,9.



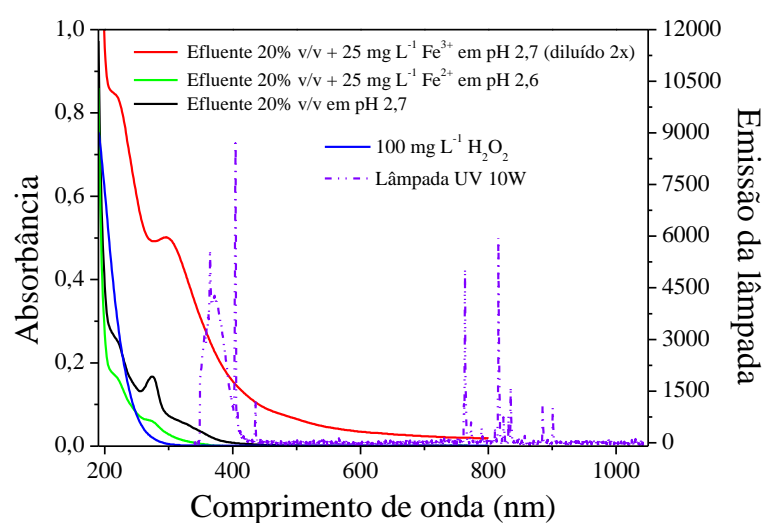
Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 16 que utilizando  $2000 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , houve apenas 25% de remoção de COD, enquanto para esta mesma dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a remoção de DQO alcançada foi de 75%. Isso pode ser explicado pelo fato de ser uma matriz de composição complexa, a qual contém tanto espécies orgânicas como inorgânicas, susceptíveis à oxidação tanto pela ação dos radicais hidroxila ou simplesmente pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Visto que houve uma baixa remoção de COD, a qual é uma análise direta de determinação da matéria orgânica, estes resultados sugerem que a maior remoção de DQO em comparação aos resultados de COD, deve-se a oxidação de espécies inorgânicas presentes nesta matriz. Também pode ser observado que utilizando  $2500 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  houve um aumento acentuado na remoção de COD, permanecendo este praticamente constante até  $4000 \text{ mg L}^{-1}$ , a qual pode ser explicada pela formação de ácidos carboxílicos de baixa massa molar, considerados recalcitrantes à oxidação (TROVÓ et al., 2012). Esta explicação é reforçada, visto que após o consumo de  $2500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , houve uma expressiva redução na concentração de ferro total dissolvido, ocasionada pelos ácidos carboxílicos, os quais complexam ferro (BABA et al., 2015; KWAN; CHU, 2007).

De maneira geral, considerando a remoção de COD, pode ser observado que até  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  houve um período de indução, na qual a degradação da matéria orgânica permaneceu praticamente constante. SILVA et al., (2015) observaram este mesmo comportamento durante o tratamento de chorume pelo processo foto-Fenton. Estes autores atribuíram este fato a presença de espécies presentes no chorume, tais como ácidos fúlvicos que possuem anéis aromáticos em sua estrutura, e íons nitrato, os quais atuam como um filtro. Essas espécies absorvem a radiação, diminuindo a quantidade de fótons disponíveis a serem absorvidas pelos complexos de ferro, limitando assim a regeneração de íons férricos a ferrosos, e consequentemente reduzindo a velocidade de degradação da matéria orgânica. Para verificar este comportamento, foi feito um espectro de varredura do efluente (entre 190 e 900 nm) utilizado durante os experimentos de degradação (após tratamento com  $\text{Al}^{3+}$ , diluído a 20% v/v e em pH 2,5-2,9), assim como deste mesmo efluente na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo estes comparados com o espectro de emissão da lâmpada utilizada como fonte de radiação (Figura 17).

Pode ser observado na Figura 17 que há uma considerável absorção por algumas espécies presentes no efluente dentro da mesma região que  $\text{Fe}^{3+}$  absorve. Assim, o período de indução observado inicialmente ocorreu devido à competição do efluente pela radiação com a solução de  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme observado por SILVA et al., (2015).

Figura 17 - Espectro de emissão da lâmpada fluorescente de luz negra de 10 W, absorção do efluente de biodiesel diluído a 20% (v/v) na ausência e presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , e, solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Fonte:** A autora.

Analisando a Figura 16, também é possível observar que houve um decaimento acentuado na DQO para uma dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $3500 \text{ mg L}^{-1}$ , permanecendo constante para

4000 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Assim, utilizando 3500 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi possível obter 72% e 95% de remoção de COD e DQO, respectivamente, sendo esta a mais favorável na degradação da matéria orgânica dentre as concentrações avaliadas (entre 500 e 4000 mg L<sup>-1</sup>). Portanto, 3500 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi definida como a melhor concentração, a qual está próxima da concentração teórica (3580 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) obtida pela razão estequiométrica da DQO (1685 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, considerando que 1 g de DQO = 0,03125 mol de oxigênio = 0,0625 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2,125 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (GERNJAK et al., 2003). Neste contexto, esta concentração foi utilizada para os experimentos seguintes avaliando a influência da concentração de Fe<sup>2+</sup> na remoção de COD.

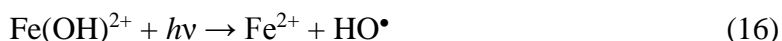
Após determinar a melhor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efetuando o experimento de adição controlada (3500 mg L<sup>-1</sup>), foram feitos experimentos de adição única e adição contínua de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No experimento de adição controlada, foram feitas oito adições de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 500 mg L<sup>-1</sup> cada, essas adições foram feitas somente após o total consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No experimento de dose única, foram adicionados inicialmente 3500 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foi monitorado o decaimento cinético de COD e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para o experimento de dose contínua, foi adicionado 500 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e antes que ocorresse o total consumo, nova adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 500 mg L<sup>-1</sup> foi adicionada até obter uma concentração total de 3500 mg L<sup>-1</sup>. Também foi monitorado o decaimento cinético de COD e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Todos esses experimentos foram realizados dosando Fe<sup>2+</sup> em 300 mL do efluente para resultar em 100 mg L<sup>-1</sup>, na presença de radiação UV. A forma de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que promoveu melhores resultados com menor tempo reacional foi a adição única, sendo mantida em todos os experimentos realizados (resultados não apresentados). Normalmente melhores resultados são obtidos por adições sequenciais, evitando reações paralelas que prejudicam a degradação, como por exemplo, o sequestro de radicais hidroxila devido ao excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Contudo, há trabalhos na literatura que descrevem melhores resultados na forma de adição única (TROVÓ et al., 2013), onde as reações paralelas não foram suficientes para afetar a degradação do efluente.

#### *4.3.2. Avaliação da influência da concentração de Fe<sup>2+</sup>*

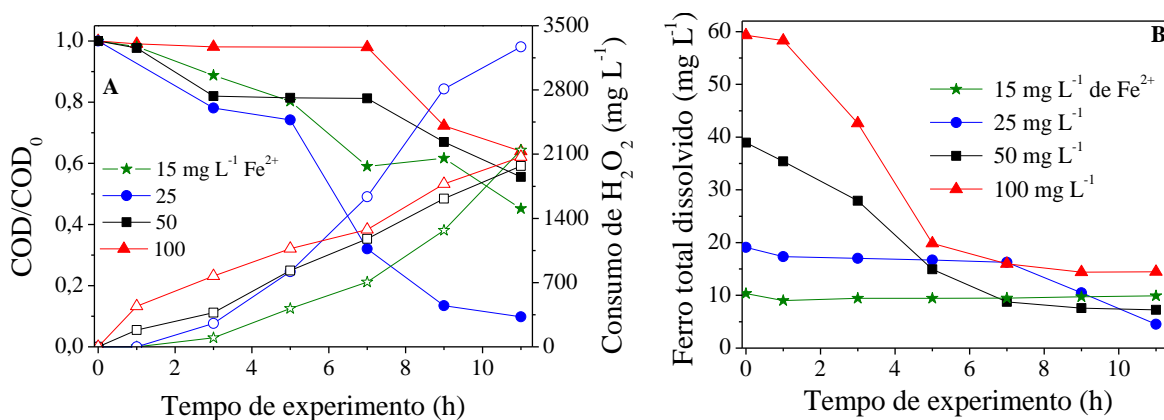
A concentração inicial de íons ferrosos influencia a eficiência do processo foto-Fenton em vários aspectos. Primeiramente, em baixas concentrações a reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada pelo íon Fe<sup>2+</sup> (Equação 7) oferece menor contribuição para a formação dos radicais hidroxila. Em excesso, há aumento na formação de precipitado de

ferro, o que compromete negativamente a eficiência do processo, devido à turbidez provocada pela presença desse precipitado, inibindo a penetração da radiação UV na solução (Equação 16). Além disso, pode competir com a matéria orgânica por radicais hidroxila (Equação 13). Por essa razão torna-se necessária a determinação de sua concentração ótima (RIVAS et al., 2001; ZAPATA et al., 2009).



A influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (15, 25, 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$ ) na eficiência de mineralização foi avaliada utilizando 3500  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 18).

Figura 18 - Efeito da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na: (A) velocidade de remoção de COD e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (B) concentração de ferro total dissolvido. Condições iniciais:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{COD}] = 562 \pm 60 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 2,6-2,9$ .



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 18A, que até aproximadamente 5-7 horas (dependendo da concentração de ferro utilizada), houve um período de indução, associado com um baixo consumo  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 18A), conforme já discutido previamente. Também pode ser observado, que dentre as condições avaliadas, aumentando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de 15  $\text{mg L}^{-1}$  para 25  $\text{mg L}^{-1}$  houve um aumento na remoção de COD, porém, aumentando de 25  $\text{mg L}^{-1}$  para 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, a eficiência diminuiu drasticamente. Neste caso a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  que apresentou os melhores resultados de degradação foi a de 25  $\text{mg L}^{-1}$ , com redução de cerca de 90% da carga orgânica após 11 h. Assim, é possível

afirmar que utilizando  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , a regeneração fotocatalítica de íons ferrosos a partir dos íons férricos é bastante rápida (Figura 18B), assegurando disponibilidade de íons ferrosos para consumir  $\text{H}_2\text{O}_2$  e produzir mais radicais hidroxila.

ROCHA et al. (2011) também avaliaram a influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (20, 40, 60 e  $80 \text{ mg L}^{-1}$ ) na mineralização de compostos orgânicos presentes em chorume de aterro sanitário durante o processo foto-Fenton, obtendo-se melhor eficiência com  $60 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , 86% de mineralização. Trabalho semelhante foi feito com matriz de efluente de tintas de construção, sendo avaliada a influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (15, 45, 75 e  $105 \text{ mg L}^{-1}$ ) na cinética de mineralização, obtendo-se maior velocidade para  $45 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  (TROVÓ et al, 2013).

Além disso, é possível observar que para as maiores concentrações avaliadas (50 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) a eficiência da remoção de COD foi menor (Figura 18A), devido a formação de precipitado de ferro, confirmada pela redução da concentração de ferro total dissolvido (Figura 18B). Com a formação de precipitado, a solução tornou-se turva, o que limitou a penetração da luz na solução, reduzindo a eficiência do processo.

Com base nos resultados do presente trabalho e da literatura, fica evidente que para cada matriz a ser avaliada, é importante estudos visando definir a melhor concentração do catalisador.

#### *4.3.3. Comparação de processos para a degradação da matéria orgânica presente em efluente de biodiesel após pré-tratamento com $\text{Al}^{3+}$*

A fim de avaliar e comparar a eficiência de diferentes tecnologias como alternativas para a degradação da matéria orgânica presente no efluente de biodiesel, foram feitos experimentos com o efluente de biodiesel após pré-tratamento com  $\text{Al}^{3+}$ , empregando os seguintes processos: UV;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ;  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ;  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton) e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (foto-Fenton) durante um período de 24 h. Esta comparação foi feita, uma vez que o processo foto-Fenton combina o uso de um oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), catalisador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e radiação (UV). Assim, é importante avaliar o efeito isolado e/ou combinado de cada um, e comparar os resultados com o processo foto-Fenton, a fim de verificar possíveis efeitos sinérgicos ou antagônicos, bem como a viabilidade de cada um deles em termos de remoção da carga orgânica, e, evolução da toxicidade e biodegradabilidade, esta última dada pela razão DBO/DQO. As concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com exceção do experimento de UV, foram as definidas previamente como a melhor condição experimental para o processo foto-Fenton:

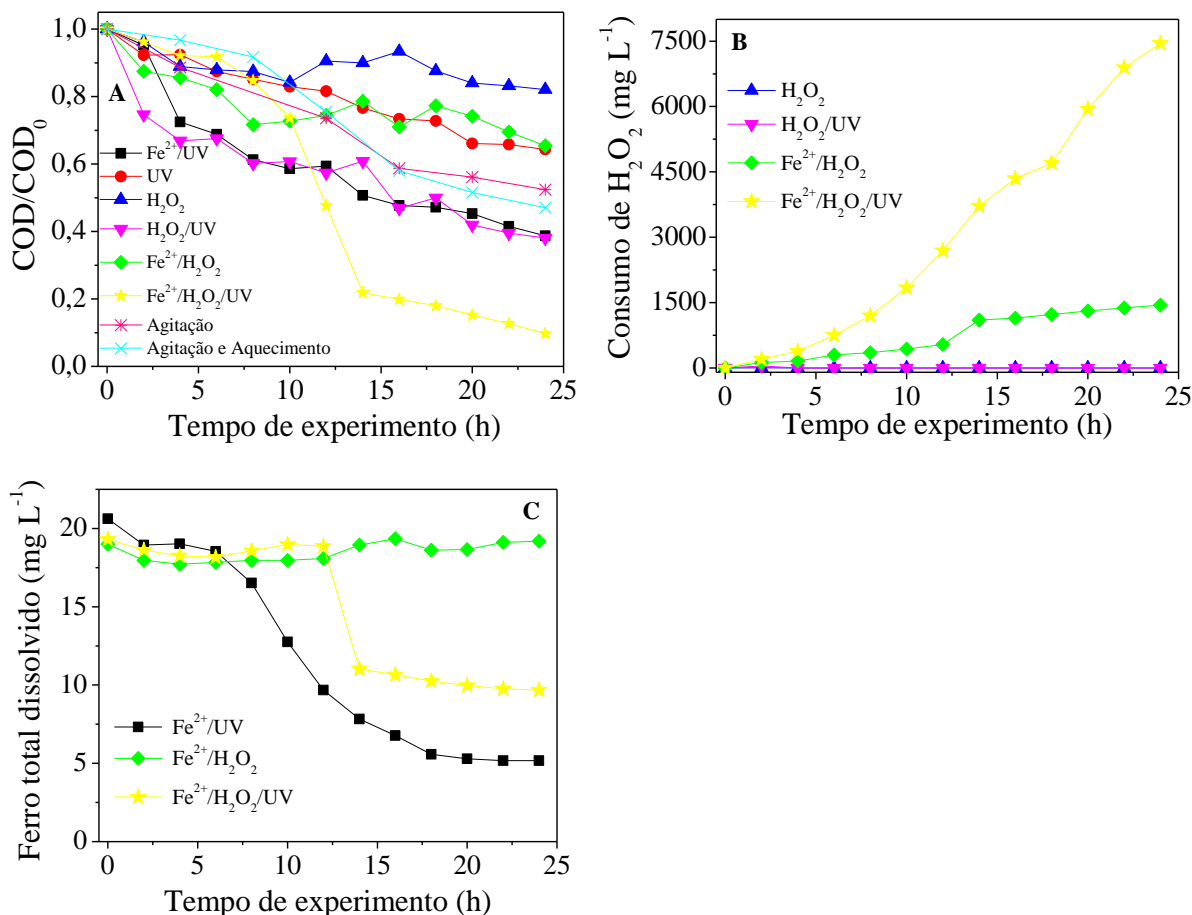


3500 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 25 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> em pH 2,5-2,9. Para estes experimentos, além do monitoramento da concentração de COD, consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ferro total dissolvido, também foram feitas análises de toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*, DQO e DBO.

A Figura 19A apresenta os resultados da degradação da matéria orgânica presente no efluente de biodiesel para os diferentes processos avaliados, em termos de COD, pelo fato de ser uma determinação direta quando comparada à DQO e DBO, que é uma determinação indireta. Além disso, são apresentados os resultados de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ferro total dissolvido. É importante ressaltar que por questões práticas, todos os experimentos foram feitos durante 12 h, deixados em ausência de agitação e/ou irradiação por 12 h, e em seguida, retomados por mais 12 h.

Considerando que o efluente de biodiesel contém resíduos de metanol e etanol, fontes de matéria orgânica, sendo ambos voláteis, foram feitos dois experimentos controle a fim de verificar a contribuição somente da agitação e da combinação agitação + aquecimento (32 °C), uma vez que durante os experimentos na presença de irradiação a temperatura do efluente aumentou de 25 para 32 °C. Tais experimentos foram feitos na ausência de irradiação, ferro e peróxido de hidrogênio, a fim de verificar se o decaimento de COD está relacionado com a mineralização da matéria orgânica ou é devido à volatilização de etanol e metanol presentes no efluente.

Figura 19 – Comparação da eficiência dos processos para: (A) remoção de COD; (B) consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (C) ferro total dissolvido. Condição inicial:  $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3500 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 2,5-2,9$ ;  $\text{COD} = 365 \pm 28 \text{ mg C L}^{-1}$ .



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 19A, que dentre os processos avaliados, o processo foto-Fenton foi o mais eficiente na remoção de COD, alcançando 90% após 24 h. Por outro lado, aplicando o processo Fenton, e para o mesmo tempo, houve apenas 35% de remoção de COD. Essa grande diferença é justificada pela lenta regeneração de íons ferrosos a partir da reação entre férricos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 10-11) quando comparado ao uso de irradiação (Eq. 16). Devido à rápida regeneração de íons ferrosos no processo foto-Fenton, um maior consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorreu (Figura 19B), gerando uma maior quantidade de radicais hidroxila, e, consequentemente proporcionando uma maior eficiência de remoção de COD (Figura 19A).



Também pode ser observado pela Figura 19A, que não houve remoção de COD pela ação oxidante do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a qual pode ser confirmada pelo fato de não ter ocorrido consumo do mesmo (Figura 19B), esse resultado está de acordo com o esperado uma vez que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um bom oxidante para íons inorgânicos, porém, não é um bom oxidante para a matéria orgânica. Por outro lado, pode ser observado que no efluente de biodiesel existem compostos que são fotolisados, visto que após 24 h, houve 35% de remoção de COD. Comparando-se o espectro de emissão da lâmpada utilizada como fonte de radiação e o espectro de absorção do efluente de biodiesel (Figura 17), pode ser observada uma sobreposição das bandas na região de 350 a 400 nm, mostrando que no efluente há compostos (orgânicos e/ou inorgânicos) que absorvem fortemente nesta região de emissão da lâmpada, podendo no caso dos orgânicos serem fotodegradados. Também é possível observar que os resultados do experimento avaliando o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foram semelhantes aos obtidos pela fotólise de  $\text{Fe}^{2+}$ . Esta mineralização poderia ser justificada pela geração de radicais hidroxila a partir da fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Contudo, isso não ocorreu desde que não houve consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 19B). Isso pode ser explicado pelo fato do  $\text{H}_2\text{O}_2$  absorver radiação abaixo de 300 nm (Figura 17), enquanto a fonte de radiação utilizada emite radiação em comprimentos de onda acima de 340 nm (Figura 17), não sendo assim possível ocorrer a quebra homolítica da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a geração de radicais hidroxila. Geralmente lâmpadas de mercúrio de baixa e média pressão que emitem radiação na faixa de 254 nm são utilizadas para decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (OH et al., 2014; CHO et al., 2011; WU; LINDEN, 2008). Em contrapartida, o processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  proporcionou 60% de remoção de COD, sendo bem superior ao valor obtido somente pela fotólise direta (35%), o qual pode ser justificado pela degradação adicional ocasionada pela geração de radicais hidroxila, gerados pela fotólise de aquocomplexos de ferro (Eq. 16). De maneira geral, pode ser observado que grande parte do decaimento de COD é devido à volatilização de metanol e etanol, visto que os experimentos em presença de agitação e aquecimento, e, somente com agitação houve cerca de 50% de remoção da carga orgânica (Figura 19A). Assim, para os experimentos UV,  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  não é possível afirmar que houve somente volatilização ou degradação do COD, mas sim que houve simultaneamente degradação e volatilização.

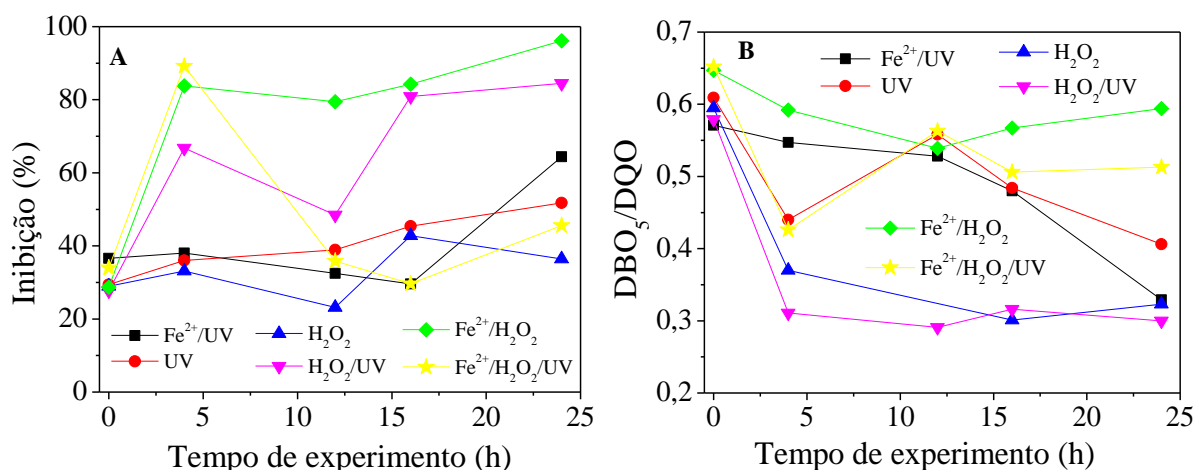
Os resultados de ferro total dissolvido, para os experimentos  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , estão completamente de acordo com os resultados de remoção de COD, visto que com a mineralização, ácidos carboxílicos são gerados, os quais complexam com ferro, reduzindo a concentração do mesmo em solução (Figura 19C). Para os processos  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  houve uma maior mineralização (Figura 19A), o que contribui para a maior

geração de ácidos carboxílicos e consequente geração de complexos, reduzindo assim a concentração de ferro em solução quando comparado ao processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , na qual foi obtida somente 35% de remoção de COD. Este baixo valor de mineralização para o processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  provavelmente não foi o suficiente para gerar quantidade considerável de ácidos carboxílicos para complexar com ferro, justificando uma concentração de ferro total dissolvida constante durante todo o experimento (Figura 19C).

Conforme pode ser observado previamente, os processos avaliados apresentaram diferentes eficiências de remoção de COD, sendo em alguns casos perdas por volatilização de metanol e etanol. Assim, diferentes produtos de degradação e concentrações foram obtidos para cada sistema. Neste contexto, é extremamente importante avaliar a toxicidade durante a aplicação de todos os processos de degradação, visto que não apenas o composto original pode apresentar alto nível de toxicidade, mas também seus produtos de degradação, como já citado na literatura (BHARDWAJ et al., 2012; GOMEZ et al., 2007; GUNASEKARA et al., 2007; LI; NIU; WANG, 2011; MELO et al., 2009; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; TROVÓ et al., 2009).

Além disso, pensando na possibilidade de acoplamento de tais processos com tratamentos biológicos, é importante avaliar a evolução da biodegradabilidade do efluente durante cada tratamento, visto que para uma relação DBO/DQO maior que 0,40, o efluente pode ser considerando facilmente biodegradável, enquanto para uma relação DBO/DQO entre 0,20 e 0,40 deve ser escolhido o processo biológico a ser utilizado para obter uma desejável remoção de carga orgânica, e para uma relação DBO/DQO menor que 0,20, o processo biológico tem pouca chance de sucesso, necessitando de processos alternativos (MORAIS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA, 2006; SARRIA et al., 2003; ALMEIDA et al., 2004; JARDIM; CANELA, 2004). Neste contexto, durante os diferentes processos avaliados como alternativas para degradação da matéria orgânica presente no efluente de biodiesel, foi monitorado a evolução da toxicidade aguda para *V. fischeri* (Figura 20A) e biodegradabilidade (Figura 20B), a fim de comparar a viabilidade de aplicação de cada processo.

Figura 20 - Evolução da (A) toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* e (B) biodegradabilidade durante os diferentes processos avaliados como alternativa para degradação da matéria orgânica presente no efluente de biodiesel pré-tratado com  $\text{Al}^{3+}$ . Condições iniciais:  $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3500 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: A autora.

Aplicando os processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (Figura 20A), houve um aumento mais pronunciado na inibição à bactéria *V. fischeri*, o que indica a formação de intermediários mais tóxicos do que a amostra inicial. Para os demais processos avaliados, também houve um aumento na porcentagem de inibição, contudo, menos acentuado. Embora após 4 horas de aplicação do processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a toxicidade aumentou de 34 para 89%, na sequência estes intermediários foram degradados, e a toxicidade reduziu novamente para 30% após 16 h, toxicidade próxima à observada no início do processo (Figura 20A), o que mostra a viabilidade de aplicação deste processo como uma alternativa para a degradação deste tipo de efluente, visto que para este mesmo tempo houve 80% de remoção de COD (Figura 19A). O mesmo não foi obtido para o processo Fenton, visto que a toxicidade inicial aumentou de 29 para 84% após 4 horas, atingindo 96% após 24 h (Figura 20A). Isso pode ser justificado pela baixa remoção de COD quando comparado ao processo foto-Fenton, 35% contra 90% (Figura 19A). Este resultado reforça a justificativa que durante o processo Fenton houve simultaneamente degradação e volatilização de COD, uma vez que a toxicidade para o processo Fenton aumentou após 24 h de tratamento (Figura 20A).

Com relação à biodegradabilidade (Figura 20B), é possível observar que após 24 h, os experimentos  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  permaneceram dentro da faixa considerada facilmente biodegradável, onde a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  é maior que 0,40, enquanto para os

experimentos UV,  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  uma relação DBO/DQO entre 0,20 e 0,40 foi obtida, indicando a formação de intermediários de menor biodegradabilidade.

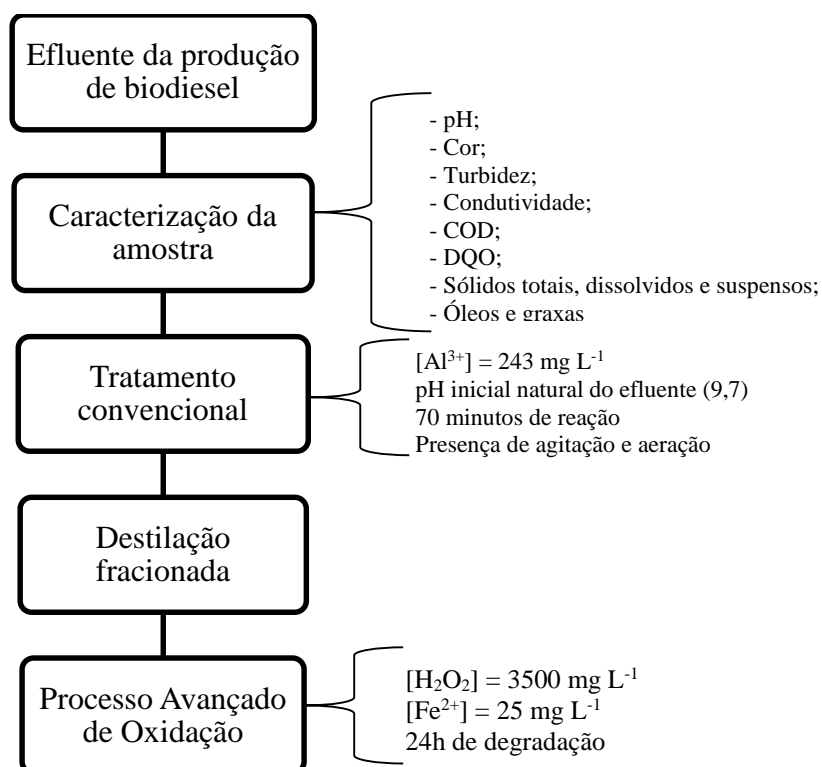
As Figuras 19 e 20 mostram que todos os parâmetros são significativos para a degradação do efluente ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e radiação UV). Contudo, é possível observar um sinergismo das variáveis no processo foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), onde a radiação provoca a fotorredução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , que por sua vez atua como catalisador para a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando  $\text{HO}^\bullet$  com maior velocidade (Figura 19), obtendo assim, uma maior degradação da matéria orgânica presente no efluente de biodiesel.

Para uma aplicação em larga escala, a melhor alternativa é a aplicação do processo foto-Fenton, visto que esse processo proporcionou uma elevada eficiência na mineralização do efluente, com redução de 90% de COD após 24 h de degradação (Figura 19A), gerando produtos com toxicidade semelhante à amostra inicial, além de manter a biodegradabilidade do efluente (Figura 20). Visto que houve uma redução da carga orgânica durante agitação, seria ideal antes do tratamento foto-Fenton tentar recuperar metanol e etanol para reuso na produção de biodiesel. Uma possibilidade seria efetuar uma destilação fracionada do efluente. Além de reduzir os custos com a recuperação destes reagentes, isso é extremamente vantajoso para o processo foto-Fenton, uma vez que uma reduzirá a carga orgânica inicial a ser degradada, implicando provavelmente em menor tempo de tratamento e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , viabilizando ainda esta alternativa de tratamento.

Trabalhos da literatura descrevem a eficiência de acoplamento de processos avançados de oxidação com tratamentos biológicos para diversas matrizes (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2011; PRATO-GARCIA; BUILTRÓNS, 2012; ZAPATA et al., 2009), visto que produtos de degradação menos tóxicos e mais biodegradáveis foram obtidos. PRATO-GARCIA e BUILTRÓNS (2012) aplicaram o processo foto-Fenton como um pré-tratamento para uma mistura de corantes. ZAPATA et al., (2009) avaliaram a combinação do processo foto-Fenton/solar com processos biológicos para degradação de pesticidas, onde houve 75% de mineralização, redução de 30% de toxicidade para *V. fischeri* e um aumento de 70% na biodegradabilidade. Trabalho semelhante foi feito com águas residuais contendo os antibióticos amoxicilina e cloxacilina, atingindo 89% de remoção de COD e alcançando um valor de 0,4 para a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2011).

A Figura 21 esquematiza as condições ideais obtidas para o tratamento físico-químico acoplado com os processos avançados de oxidação para o tratamento do efluente de biodiesel.

Figura 21 – Fluxograma para as etapas de tratamento de efluente da produção de biodiesel



## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi demonstrado a importância da integração de dois processos para tratamento de efluente de biodiesel. A aplicação do processo físico-químico foi eficiente para remover turbidez, cor, sólidos em suspensão e óleos & graxas. Por outro lado, houve a necessidade de acoplamento com o processo foto-Fenton para degradação da matéria orgânica, haja visto que uma baixa eficiência foi ocasionada pelo processo físico-químico avaliado.

Além disso, foi observado que o uso de planejamento fatorial e planejamento composto central permitiu avaliar as interações entre as variáveis, bem como otimizar as condições experimentais para obtenção de alta eficiência na remoção de turbidez durante aplicação do processo físico-químico. Somado a isso, foi observado que ambos coagulantes ( $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) apresentaram alta eficiência para remoção da turbidez, no qual cada um apresenta suas vantagens e desvantagens sobre certas condições experimentais. Os parâmetros operacionais (concentração do coagulante, tempo de experimento, pH inicial, agitação e aeração) foram avaliados, sendo os dois últimos avaliados qualitativamente e os três primeiros quantitativamente, sendo observado que todos influenciaram o fator resposta avaliado. Para os parâmetros avaliados quantitativamente, foi obtida como condição ótima:  $56 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , 53 minutos de tratamento e pH inicial 5,0, e,  $243 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Al}^{3+}$ , 70 minutos de tempo de reação e pH inicial natural do efluente (9,7).

A avaliação dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton (concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi de grande importância para alcançar uma elevada eficiência na mineralização do efluente, após o pré-tratamento desta matriz com  $\text{Al}^{3+}$ . As concentrações definidas como ideais foram  $3500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Aplicando a condição ideal para o processo foto-Fenton, após 16 horas houve cerca de 80% de remoção de COD com a formação de intermediários com a mesma toxicidade do efluente inicial.

Portanto, conclui-se que o acoplamento entre os processos físico-químicos e foto-Fenton constituem uma boa alternativa para o tratamento desse efluente, uma vez que houve remoção de cor, sólidos suspensos, óleos & graxas, bem como remoção da matéria orgânica, mantendo-se a toxicidade igual à inicial, a qual ficou próxima de 30%. Assim, a combinação destes processos é uma alternativa de tratamento para este tipo de efluente, visando seu reuso ou descarte em compartimentos aquáticos.



## REFERÊNCIAS

- AL-SHAMRANI, A. A.; JAMES, A.; XIAO, H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. **Water Research**, v. 36, n. 6, p. 1503-1512, 2002.
- ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., & DURÁN, N.. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 818-824, 2004.
- ANA – Agência Nacional de Águas. [www.ana.gov.br/](http://www.ana.gov.br/) - Acesso em 07/2014
- APHA. **Standard methods for examination of water and wastewater** (ALPHA, AWWA), 20th ed.; WPCF: New York, 2000.
- APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001.
- AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, Water Quality and Treatment – **A Handbook of Community Water Supplies**. LETTERMAN, R. D technical editor, 5th Ed., McGraw-Hill inc., 1248f, United States of America, 1999.
- BABA, Y.; YATAGAI, T.; HARADA, T.; KAWASE, Y.. Hydroxyl radical generation in the photo-fenton process: effects of carboxylic acids on iron redox cycling. **Chemical Engineering Journal**. v. 277, p. 229–241, 2015.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, n. 1, p. 557–572, 2014.
- BACCAN, N; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J.S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Edgard Blucher e Instituto de Mauá de Tecnologia, 2001.
- BATISTA, T. N.; MAYNART, M. C.; SUFFREDINI, H. B. Separação eficiente de glicerol e biodiesel utilizando-se blends de metanol e etanol. **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, 2008.
- BHARDWAJ, U.; KUMAR, R.; KAUR, S.; SAHOO, S. K.; MANDAL, K.; BATTU, R.S.; SINGH, B. Persistence of fipronil and its risk assessment on cabbage, Brassica oleracea var. capitata L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 79, p. 301–308, 2012.
- BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.
- BRITO, J. F., FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.
- CAVALCANTI, A. S.; IZARIO FILHO, H. J.; COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S; SILVA, M. B. Estudo da aplicação de foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) solar no pré-tratamento do chorume. **Augm Domus**, v. 5, p. 141-153, 2013.

ÇETINKAYA, M. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 7-8, p. 1279-1291, 2005.

CHEN, X.; CHEN, C.; YUE, P. I. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 19, n. 1-2, p. 65-76, 2000.

CHO, M.; GANDHI, V.; HWANG, T. M.; LEE, S.; KIM, J. H. Investigating synergism during sequential inactivation of MS-2 phage and *Bacillus subtilis* spores with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> followed by free chlorine. **Water research**, v. 45, n. 3, p. 1063-1070, 2011.

CIOTTA, M. N., BAYER, C., ERNANI, P. R., FONTOURA, S. M. V., ALBUQUERQUE, J. A., WOBETO, C. Acidificação de um latossolo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência e Solo**, v. 26, p. 1055-1064, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p. Disponível em: < [www.mma.conama.gov.br/conama](http://www.mma.conama.gov.br/conama) > Acesso em 12/04/2014.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v.31, n.7, p. 1820-1830, 2008

CRESPILHO, F.N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. Tratamento de Efluente da Indústria de Processamento de Coco Utilizando Eletroflotação. **Química Nova**, v. 27, n.3, p. 2-5, 2004.

CUNHA, M. E. D., KRAUSE, L. C. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 570-575, 2009.

DAUD, N. M., ABDULLAH, S. R. S., HASAN, H. A., & YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 487-508, 2015.

DE BONI, L. A. B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C. D.; SANTOS, F. A. Dos. Physical Chemistry treatment of wastewater from biodiesel purification. **Periódico Tchê Química**, v. 4, n. 7, p. 41-50, 2007.

DE LAAT, J.; GALLARD H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. **Environmental Science Technology**, v. 33, n. 16, p. 2726 – 2732, 1999.

DE LAAT, J.; LE, G. T. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1-2, p. 137-146, 2006.

DE LAAT, J.; LE, G. T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 715-723, 2004.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v.123, n.1-3, p 181-186, 2005.

DEZOTTI, M.. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. 1. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2008. v. 1. 360p .

EL-GOHARY, F; TAWFIK, A; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation(C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, v. 252, n. 106-108, p. 106-112, 2009.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 3, p. 1418-1426, 2011.

ENRIQUEZ, M. R.; SHAHIM, N.; BAZÚA, C. D.; LANG, J.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 491-501, 2004

FACCINI, C. S. **Usos de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja**. 2008. 81f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FARAH, C. R. T. **Conjugação de processos físico-químicos (UV; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; reagente de Fenton; foto-Fenton) e biológico (lodos ativados) para tratamento de águas residuárias contendo formol**. 2007. 168f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

FERREIRA M. M. C., ANTUNES A. M., MELO M. S., VOLPE P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A.O.; FILHO, O. C. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. **Science of the Total Environment**, v. 367,n. 1, p. 42–49, 2006.

GASPARINI, M. C. **Águas de processo da REPLAN: qualidade e aplicação de processos oxidativos avançados**. 2011. 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 71-78, 2003.

GOLDANI, E.; BONI, L. A. B.; FRANKENBERG, C. L. C.; CANTELLI, M. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos provenientes da purificação do biodiesel, **Embrapa Clima Temperado**: Pelotas, 2008.

GOMEZ, M. J.; BUENO, M. J. M.; LACORTE, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 993-1002, 2007.

GRANER, C. A. F. ;ZUCCARI, M. L.; PINHO, S. Z. . Determinação da demanda química de oxigênio em águas por colorimetria simultânea de crômio(III) e dicromato. **Eclética Química** (Araraquara), São Paulo, v. 23, p. 31-44, 1998

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição especial Maio 2001.

GUNASEKARA, A. S. ; TRUONG, T.; GOH, K. S. ; SPURLOCK, F. ; TJEERDEMA, R. S. Environmental fate and toxicology of fipronil. **Journal of Pesticide Science**, v.32, nº3, p. 189-199, 2007.

HINCAPIÉ-MEJÍA, G.M., D. OCAMPO, G. RESTREPO, Y J.M. MARÍN, Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel, **Información tecnológica**, v. 22, n. 2, p. 33-42, 2011.

HISLOP, K. A.; BOLTON, J. R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 18, p. 3119-3126, 1999.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n.10, p. 2304-2347, 2011.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. Caderno temático, vol. 1. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and Kinetics of the OH<sup>•</sup> radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 2162-2168, 2000.

KJITVICHYANUKUL, P.; SUNTRONVIPART, P. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 384-391, 2006.

KNOTHE G., GERPEN J. V., KRAHL J., RAMOS L. P. **Manual de biodiesel** – tradução Luiz Pereira Ramos. -- São Paulo: Edgard Blücher, cap 1-4, p. 1-66, 2006

KWAN, C. Y.; CHU, W. The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1601-1611, 2007.

LADEIRA, A. C. Q.; PANIAGO, E. B.; DUARTE, H. A.; CALDEIRA, C. L. Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. **Química Nova na Escola**, v. 8, p. 18-23, 2014.

LEE, Y.; JEONG, J.; LEE, C.; KIM, S.; YOON, J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 901-912, 2003

LETTERMAN, R.D.; AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C.R.; Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies - "Coagulation and Flocculation", 5 ed. **American Water Works Association**, Mc-Graw-Hill, New York (1999).

LI, Y.; NIU, J. F.; WANG, W. L. Photolysis of Enrofloxacin in aqueous systems under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity of photolysis products. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 892-897, 2011.

LIBÂNIO, M.. Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água (3a Edição – Revisada e Ampliada). 3a. ed. Campinas: Editora Átomo, 2010. v. 1. 494p .

LIPCSYNSKA-KOCHANY E.; KOCHANY J. Humic substances in bioremediation of industrial wastewater – Mitigation of inhibition of activated sludge caused by phenol and formaldehyde. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 43, n. 6, p. 619-626, 2009.

LUNA, L. A. V.; SILVA, T. H. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A.. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 332-338, 2014.

MAHMOUD, A. ; FREIRE, R.S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MARMITT, S.; FREIBERGER, G.; STULP, S. Avaliação da degradação de corantes por Processos Oxidativos Avançados: Proposta de tecnologia limpa. **Destaques Acadêmicos**, v. 1, n. 4, p. 33-41, 2009.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENDONÇA, V. S. ; LIMA, G. ; SANTIAGO, A.C.B. ; FERREIRA, M.C.S. Avaliação da toxicidade aguda por fotobactérias (*Vibrio fischeri*) e microcrustáceos (*Daphnia magna*) ocasionado pelo lançamento de efluentes industriais no riacho algodoais situado no Cabo de Santo Agostinho - PE. In: **23º Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.1, 2005.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os risco potenciais à saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública** (FIOCRUZ), v. 10, n. 1, p. 99-110, 1994.

MORAIS, JLD, SIRTORI, C., E PERALTA-ZAMORA, P.G. Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a um processo biológico convencional. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P.. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial—uma abordagem geral. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 4, n. 1, p. 29-43, 2012.

MOTTA, A. R. P. D., BORGES, C. P., KIPERSTOK, A., ESQUERRE, K. P., ARAUJO, P. M., & BRANCO, L. D. P. N. Produced water treatment for oil removal by membrane separation process: review. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15-26, 2013.

MOURAD, A. L. Principais Culturas para Obtenção de Óleos Vegetais Combustíveis no Brasil. In: 6º Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. **Anais do AGRENER GD 2006**. Campinas: NIPE/UNICAMP, 2006.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects, **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

MURANAKA, C. T. **Combinação de Adsorção por Carvão Ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo Fenol**. 2010. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 2010

NETO, B. B. ; SCARMINIO, I. S. ; BRUNS, R. E. . **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2ª ed. 2003.

NGAMLERDPOKIN, K., KUMJADPAI, S., CHATANON, P., TUNGMANEE, U., CHUENCHUANOM, S., JARUWAT, P., LERTSATHITPHONGS, P. E; HUNSOM, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2454-2460, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P. ; SILVA, M. R. A.; TROVO, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005.

NOGUEIRA R. F. P., TROVÓ A. G.; VILLA R. D. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. da; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NUNTHAPRECHACHAN, T., PENGPNICH, S., HUNSOM, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 263-271, 2013.

OH, B. T., SEO, Y. S., SUDHAKAR, D., CHOE, J. H., LEE, S. M., PARK, Y. J., & CHO, M. Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process ( $O_3/H_2O_2$  e  $UV/H_2O_2$ ). **Journal of hazardous materials**, v. 279, p. 105-110, 2014.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 178-182, 2004.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. dos. Biodiesel: possibilidade e desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 3-8, 2008.

OLLER I., MALATO S., SÁNCHEZ-PÉREZ J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

ORSSATTO, F.; HERMES, E.; VILAS BOAS, M. A. Eficiência de remoção de óleos e graxas de uma estação de tratamento de esgoto sanitário, Cascavel – Paraná. **Engenharia Ambiental**, v. 7, n. 4, p. 249-256, 2010.

PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P.G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.9, n. 4, p. 306-311, 2004.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 68 p, 2003.

PAWLOWSKY, U. **Tratamentos biológicos de águas residuárias**. 1 ed. São Paulo: Secretaria de estado do interior. 192 p, 1981.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de Fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1641-1647, 2008.

PLATIKANOV S.; RODRIGUEZ-MOZAZ S.; HUERTA B.; BARCELÓ D.; CROS J.; BATLE M.; POCH G.; TAULER R. Chemometrics quality assessment of wastewater treatment plant effluents using physicochemical parameters and UV absorption measurements. **Journal of Environmental Management**, v. 140, p. 33-44, 2014.

POYATOS J. M., MUÑO M. M., ALMECJA M. C., TORRES J. C., HONTORIA E.; OSORIO F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, p. 187–204, 2010.

PRATO-GARCIA, D., BUITRÓN, G. Evaluation of three reagent dosing strategies in a photo-Fenton process for the decolorization of azo dye mixtures. **Journal of hazardous materials**, v. 217-218, p. 293-300, 2012.

RAJ, C. B. C.; QUEN, H. L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of  $UV/H_2O_2$  process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 19, p. 5305-5311, 2005.

- RAMÍREZ, X. M. V., MEJÍA, G. M. H., LÓPEZ, K. V. P., VÁSQUEZ, G. R., & SEPÚLVEDA, J. M. M. Wastewater treatment from biodiesel production via a coupled photo-Fenton–aerobic sequential batch reactor (SBR) system. **Water Science & Technology**, v. 66, n. 4, p. 824-830, 2012.
- RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999, Londrina. **Anais**. Londrina: Embrapa-Soja, p.233-236, 1999.
- RATTANAPAN, C.; SAWAIN, A.; SUKSAROJ, T.; SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. **Desalination** v. 280, n. 1-3, p. 370-377, 2011.
- REHMAN, M. S. U.; SAIF A.; RASHID A.; AHMAD R.; MALIK M. F.; MAHMOOD T. Chemometric classification of advanced oxidation processes for the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Environmental Engineering and Management Journal**, v.12, n. 3, p. 475-481, 2013.
- RIVAS, F. J.; BELTRÁ N, F. J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 387-396, 2001.
- RIZZO, L., LOFRANO, G., GRASSI, M.; BELGIORNO, V. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 3, p. 648-653, 2008.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2ª edição, 256 p. 2009.
- ROCHA E. M. R.; VILAR V. J. P.; FONSECA A.; SARAIVA I.; BOAVENTURA R. A. R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**, v. 85, n. 1, p. 46-56, 2011.
- ROSA, M. D. B.; KIST, L T.; MACHADO, Ê. L. Aplicação de processo fotocatalítico homogêneo para degradação de fenóis em amostra aquosa. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 2, p. 147-156, 2013.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated solardegradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-443,1996.
- SALAZAR, R. F. dos S.; IZÁRIO FILHO, H. J. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. **Analytica** (São Paulo), v. 45, p. 60-61, 2010.
- SAWAIN A.; TAWEEPRED A W.; PUETPAIBOON U.; SUKSAROJ C. The effect of pH on the stability of grease and oil in wastewater from biodiesel production process. **The 10th Annual Conference of Thai Society of Agricultural Engineering** – “International Conference on Innovations in Agricultural, Food and Renewable Energy Productions for Mankind” – Surasammanakhan, Suranaree University of Technology, Nakhon Rachasima, Thailand, 2009.



SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.9, n. 3, p.199-210, 1998.

SILES, J. A.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 16, p. 6315-6321, 2010.

SILES, J. A., GUTIERREZ, M. C., MARTIN, M. A.; MARTIN, A. Physical-chemical and biomethanization treatments of wastewater from biodiesel manufacturing. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6348-6351, 2011.

SILVA, S.S.; CHIAVONE-FILHO, O.; BARROS NETO, E. L.; NASCIMENTO, C.A.O. Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199-200, p. 151-157, 2012.

SILVA, M. R. A.; TROVO, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebutiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry**, v. 191, n. 2, p. 187-192, 2007

SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 32-40, 2015.

SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 249, 2005.

SOUZA, R. C.; SANTOS, A. Z.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, T. L. **Tratamento de Efluentes de Lavanderia Hospitalar por Radiação Ultravioleta para Fins de Reúso**. 2012. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Estadual de Maringá, 2012.

SPINKS J.W.T.; WOODS R. J. **An Introduction to Radiation Chemistry**. Nova York: John Wiley & Sons, p. 592, 1990.

SRIRANGSAN, A.; ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process. **Journal Environment Asia**, v. 2, n. 2 p. 15-19; 2009.

STRATMANN, A.; WERMUTH, T. B.; MACHADO, Ê. L.; KIST, L. T. Detoxificação e desinfecção de efluentes hospitalares através de processos oxidativos avançados: desenvolvimento de catalisadores e reatores. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 3, p. 17-29, 2013.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. 1th ed., Wiley: New York, 1981.

SUEHARA, K.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KHODA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 4, p. 437-442; 2005.

SUN, Y. F.; PIGNATELLO, J. J. Chemical treatment of pesticides wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxidation of 2,4D at circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 322-327, 1992.

TARDIVO, M. **Considerações sobre o monitoramento e controle dos parâmetros físicos, químicos e biológicos de estações de tratamento de esgoto e proposta pra sistema integrado de getão com enfoque ambiental, controle de qualidade, segurança e saúde.** 2009. 135f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos – USP, 2009.

TEIXEIRA, C.P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Caderno temático, vol. 3. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211–1220, 2003.

TRIPATHI, P.; CHAUDHURI, M. Decolourisation of metal complex azo dyes and treatment of a dye house waste by modified photo-Fenton (UV-vis/ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) process. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 11, n. 6, p. 499-504, 2004.

TROVÓ A. G.; SILVA M. R. A.; NOGUEIRA R. F. P. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005.

TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1577–1582, 2006.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1292- 1298, 2009.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5374-5380, 2012.

TROVÓ A. G.; GOMES Jr. O.; MACHADO A. E. H. Treatment of effluent from a factory of paints using solar photo-Fenton process. **International Journal of Photoenergy** v. 2013, 2013.

TROVÓ, A. G.; PAIVA, V. A.; MACHADO, A. E.; OLIVEIRA, C. A.; SANTOS, R. O. Degradation of the antibiotic chloramphenicol by photo-Fenton process at lab-scale and solar pilot plant: Kinetic, toxicity and inactivation assessment. **Solar Energy**, v. 97, p. 596-604, 2013.

TRUJILLO, D.; FONT, X.; SÁNCHEZ, A. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 1, p. 201-204, 2006.

TUNDISI, J. G. **Revista USP**, São Paulo, n.70, p. 24-35, junho/agosto 2006.

VAZ, L. G. D. L., KLEN, M. R. F., VEIT, M. T., SILVA, E. A. D., BARBIERO, T. A., BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n.4, p. 45-54, 2010.

VELJKOVIC V.B., STAMENKOVIC O.S., TASIC M.B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 32, p. 40–60, 2014.

VILLA, R. D.; SILVA, M. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré -tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, p. 1799-1803, 2007.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v.717, p.17-26, 2001.

ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; PÉREZ, J. A..S.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 448–454, 2009.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. **Energia na Agricultura** (UNESP. Botucatu), v. 20, n. 4, p. 69-82, 2005.

WATRAS, C. J.; HUCKABEE, J. W. **Mercury Pollution Integration and Synthesis**, 1th ed., Lewis: Boca Raton, 1994.

WU, C., & LINDEN, K. G. Degradation and by product formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. **Water research**, v. 42, n. 19, p. 4780-4790, 2008.