



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NAYARA DE MELO COSTA

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIESEL PELA INTEGRAÇÃO DOS  
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO, UV-C E OXIDAÇÃO  
AVANÇADA

UBERLÂNDIA

FEVEREIRO DE 2018

|

NAYARA DE MELO COSTA

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIESEL PELA INTEGRAÇÃO DOS  
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO, UV-C E OXIDAÇÃO  
AVANÇADA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado Acadêmico, 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

FEVEREIRO DE 2018

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

---

C837t  
2018

Costa, Nayara de Melo, 1991-  
Tratamento de efluente de biodiesel pela integração dos processos de coagulação-floculação, UV-C e oxidação avançada / Nayara de Melo Costa. - 2018.  
107 f. : il.

Orientador: Trovó Alam Gustavo.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.153>  
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Efluentes tóxicos e poluentes - Teses. 3. Biodegradação - Teses. 4. Águas residuais - Purificação - Teses. I. Alam Gustavo, Trovó. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

---

CDU: 54

|

NAYARA DE MELO COSTA

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIESEL PELA INTEGRAÇÃO DOS  
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO, UV-C E OXIDAÇÃO  
AVANÇADA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado Acadêmico, 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

Uberlândia, 16 de fevereiro de 2018.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó  
(Orientador – IQ/UFU)

---

Prof. Dr. Alex Domingues Batista  
(Examinador – IQ/UFU)

---

Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto  
(Examinador – UFV)



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 272/PPQUI.

DATA: 16/02/2018

DISCENTE: Nayara de Melo Costa

MATRÍCULA: 11612QMI011

TÍTULO DO TRABALHO: Tratamento de efluente de biodiesel pela integração dos processos de coagulação-floculação, UV-C e oxidação avançada.

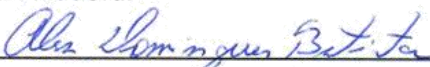
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

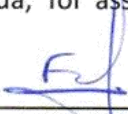
LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

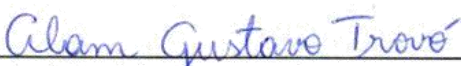
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Tratamento de efluentes industriais por processos físico-químicos e de oxidação avançada visando o reuso de água

Às quatorze horas do dia dezesseis de fevereiro do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Prof. Dr. Alex Domingues Batista, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto, Universidade Federal de Viçosa e Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, 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 no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, 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 16 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. Alex Domingues Batista

  
Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto

  
Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecimento é a parte mais importante da nossa formação, pois apenas sendo gratos que aprendemos a reconhecer o valor do trabalho e da ajuda do outro e, o valor do nosso próprio trabalho.

Agradeço primeiramente a Deus, digno de toda honra e glória, por me proporcionar sabedoria e perseverança e suprir todas as minhas necessidades.

Aos meus pais Ilma e José Osvaldo, meus irmãos Thiago e Camila e minha família por sempre me apoiarem e acreditarem em mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, por tudo o que me ensinou com paciência, dedicação, incentivo e discernimento.

Aos colegas integrantes do grupo LAQAMB: Valdislaine Maria da Silva, Gizele Damaceno Silva, Arlene Bispo dos Santos Nossol, Eduardo Oliveira Marson, Oswaldo Gomes Júnior, Vinícius Alexandre Borges de Paiva, Maria Gabriela Barbosa dos Santos, Stefanie Pereira Martins, Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua, Ivo Amildon Ricardo, Bárbara Rezende Gonçalves e Jader de Oliveira Silva pelas sugestões, atenção, ajuda na realização dos experimentos e pela agradável convivência durante esses dois anos.

Aos membros da banca de qualificação Prof. Dr. Alex Domingues Batista e Profa. Dr. Nívia Maria Melo Coelho pelas contribuições para a finalização deste trabalho.

À Profa. Dra. Raquel Maria Ferreira de Sousa pela atenção e auxílio fornecido durante os experimentos e, a todos os demais professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia que dedicaram o seu tempo e sabedoria para a minha formação acadêmica.

À empresa de biodiesel localizada no estado de Goiás, por gentilmente fornecer o efluente de biodiesel para a execução deste trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura e suporte fornecido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida, aos órgãos de fomento, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho.

Gratidão!

## RESUMO

Tendo em vista a grande quantidade de água residual gerada na produção do biodiesel e a alta quantidade de contaminantes presentes neste efluente, neste trabalho foi avaliada a integração do processo de coagulação-floculação com os processos de fotólise direta UV-C e de oxidação avançada ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  e foto-Fenton) visando melhorar as propriedades organolépticas e reduzir os níveis de carga orgânica e toxicidade do efluente bruto de biodiesel. Inicialmente foi aplicado o processo de coagulação-floculação como pré-tratamento visando à máxima eficiência de remoção de turbidez do efluente, onde diferentes sais de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e concentrações (0,25, 0,50 e 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ ) foram avaliadas. Os melhores resultados foram obtidos com 0,5  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , o qual resultou em uma remoção de 99% da turbidez em pH natural do efluente (2,9). Entretanto, este processo foi ineficiente para remover a fração orgânica solúvel e toxicidade, sendo necessária a integração com outros processos, como o UV-C,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  e foto-Fenton. Dentre as condições avaliadas, no processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  a aplicação de 4.000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em adição sequencial de 2.000  $\text{mg L}^{-1}$  com tempo de irradiação entre 4 e 6 horas foi a ideal para um tratamento completo do efluente, onde uma alta eficiência de mineralização (94%) foi obtida e uma redução em torno de 70% da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* foi alcançada. Por outro lado, objetivando a redução de custos com reagentes químicos, a aplicação do processo UV-C durante 6 horas é recomendado como um pré-tratamento para um subsequente acoplamento com um processo biológico, onde a toxicidade reduziu de 89% para 22%, gerando uma  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  equivalente a 0,44. O processo foto-Fenton clássico apresentou baixa eficiência na remoção da fração orgânica solúvel do efluente pré-tratado devido à formação de complexos estáveis e solúveis de poluentes orgânicos com os íons ferrosos, reduzindo a concentração de ferro no meio e, consequentemente, inibindo a produção de radicais hidroxila. Por outro lado, um sinergismo positivo na degradação da matéria orgânica foi observado no experimento foto-Fenton modificado, empregando múltiplas adições do ligante oxalato, o que evitou a formação de complexos com os poluentes orgânicos e aumentou o rendimento quântico de íons ferrosos e radicais hidroxila. A aplicação de 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de ferrioxalato, permitiu reduzir a DQO em 70% e  $\text{DBO}_5$  em 76% após uma dose de UVA de 602  $\text{kJ m}^{-2}$ , com redução simultânea da toxicidade aguda para *V. fischeri* de 70% para 6%.

**Palavras-chave:** fotoperoxidação, biodegradabilidade, mineralização, degradação, toxicidade, reuso de água.

## ABSTRACT

Considering a large amount of wastewater generated in the production of biodiesel and high amount of contaminants present in the effluent, in this work, the integration of the coagulation-flocculation process with the direct UV-C and advanced oxidation processes ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  and photo-Fenton) to improve organoleptic properties and reduce the organic load and toxic levels of the crude biodiesel effluent. Coagulation-flocculation process was applied as a pretreatment, aiming at the maximum turbidity removal efficiency of the effluent, where different iron salts ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) and concentrations (0.25, 0.50 and  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) were evaluated. The best results were obtained with  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , which resulted in a 99% removal of turbidity at the natural effluent pH (2.9). However, this process was inefficient to remove the organic fraction and toxicity solution, being to need the integration with other processes such as UV-C,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  and photo-Fenton. Among the evaluated conditions, in the  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  process, the application of  $4000 \text{ mg L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in sequential addition of  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  with irradiation time between 4 and 6 hours, was ideal for a complete treatment, where a high mineralization efficiency (94%) was obtained and a reduction close to 70% of the acute toxicity to *V. fischeri* was achieved. On the other hand, in order to reduce costs with chemical reagents, the application of the UV-C process during 6 hours is recommended as a pre-treatment for subsequent coupling with a biological process, where the toxicity reduced from 89% to 22% generating a  $\text{BOD}_5/\text{COD}$  equivalent to 0.44. The classical photo-Fenton process presented low efficiency in the removal of the soluble organic fraction from the pretreated effluent due to the formation of stable and soluble complexes between the organic pollutants and ferrous ions, reducing the iron concentration in the medium and, consequently, inhibiting the production of hydroxyl radicals. On the other hand, a positive synergism in organic matter removal was observed in the modified photo-Fenton experiment, using multiple additions of the oxalate complexing agent, which avoided the formation of complexes with the organic pollutants and increased the quantum yield of ferrous ions and hydroxyl radicals. The application of  $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  of ferrioxalate contributed to the reduction of the COD at 70% and  $\text{BOD}_5$  at 76% after a UVA dose of  $602 \text{ kJ m}^{-2}$ , with simultaneous reduction of the acute toxicity to *Vibrio fischeri* from 70% to 6%.

**Keywords:** photoperoxidation, biodegradability, mineralization, degradation, toxicity, water reuse.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Disponibilidade de água no mundo. ....	15
<b>Figura 2:</b> Consumo de Biodiesel em alguns países entre o ano de 2012 a maio de 2016. ....	17
<b>Figura 3:</b> Reação de transesterificação para a produção de biodiesel. ....	18
<b>Figura 4:</b> Diagrama simplificado do processo de produção de biodiesel.....	19
<b>Figura 5:</b> Esquema das possíveis rotas de tratamento para um efluente industrial. ....	21
<b>Figura 6:</b> Diagrama experimental de um reator eletroquímico. ....	22
<b>Figura 7:</b> Etapas do processo convencional de coagulação-floculação: (a) adição do agente coagulante, (b) neutralização das cargas e formação dos flocos e (c) sedimentação. ....	24
<b>Figura 8:</b> O espectro da luz. ....	25
<b>Figura 9:</b> Garrafa usada para análise de DBO <sub>5</sub> .....	28
<b>Figura 10:</b> Classificação dos POAs.....	30
<b>Figura 11:</b> Especificação de ferro em função do pH. ....	35
<b>Figura 12:</b> Primeiros projetos de foto-reatores solares denominados Concentradores Parabólicos Composto. ....	39
<b>Figura 13:</b> Sistema do reator fotoquímico tipo tanque utilizado nos experimentos de fotodegradação com as (a) lâmpadas desligadas e (b) lâmpadas ligadas. ....	56
<b>Figura 14:</b> Influência da concentração de ferro e da fonte de sal na remoção de turbidez por coagulação-floculação, utilizando diferentes sais de Fe <sup>3+</sup> ao pH natural inicial (2,9) do efluente de biodiesel pré-tratado. ....	62
<b>Figura 15:</b> Fotos das etapas do processo de coagulação-floculação. Condições: pH = 2,9 (natural do efluente); [Fe <sup>3+</sup> ] = 0,5 mmol L <sup>-1</sup> ; Tempo de tratamento = 53 minutos; Agitação = 350 RPM e Aeração = 70 mL min <sup>-1</sup> .....	63
<b>Figura 16:</b> Espectro de absorção (190 a 800 nm) do efluente bruto e após processo de coagulação-floculação. ....	65
<b>Figura 17:</b> Avaliação da remoção de COD na presença de agitação magnética com efluente após processo de coagulação-floculação após 10 horas experimentais. Condição inicial [COD] = 790 mg C L <sup>-1</sup> . ....	67
<b>Figura 18:</b> Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na remoção de (a) DQO (b) COD e (c) consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , no experimento de fotodegradação utilizando lâmpada germicida UV-C. Condições iniciais: [DQO] = 3.127 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> , [COD] = 790 mg C L <sup>-1</sup> e pH = 2,9. ....	68
<b>Figura 19:</b> Influência da remoção de DQO (a) COD (b) e consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (c), no experimento de fotodegradação utilizando lâmpada germicida UV-C. Condições iniciais: [DQO] = 3.127 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> , [COD] = 790 mg L <sup>-1</sup> em pH= 2,9 , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = adição única de 10.000 mg L <sup>-1</sup> e múltiplas de 2.000 mg L <sup>-1</sup> .....	71
<b>Figura 20:</b> Efeito do pH na (a) mineralização durante UV-C (símbolos abertos) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C (símbolos sólidos) e, (b) consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C. Condições iniciais: COD = 790 mg C L <sup>-1</sup> a pH 2,9, 997 mg C L <sup>-1</sup> a pH 5,0 e 1.210 mg C L <sup>-1</sup> a pH	

7,0; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = adições múltiplas de 2.000 mg L <sup>-1</sup> quando a concentração residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> chegasse entre 300 e 700 mg L <sup>-1</sup> .....	73
<b>Figura 21:</b> Avaliação dos parâmetros COD, DQO, DBO <sub>5</sub> , óleos e graxas, metanol, toxicidade para <i>V. fisheri</i> e biodegradabilidade durante tratamento UV-C (a, c) e durante processos H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C (b, d). Condições iniciais: pH = 2,9, [DQO] = 3.127 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> , [COD] = 790 mg C L <sup>-1</sup> , [DBO <sub>5</sub> ] = 1.590 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> , DBO <sub>5</sub> /DQO = 0,51 e inibição da bioluminescência para a bactéria <i>V. fischeri</i> = 89% .....	76
<b>Figura 22:</b> Cromatogramas GC-FID do efluente bruto, após processo de coagulação-floculação e (a) tratamento com aplicação do processo UV-C e (b) tratamento com aplicação do processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C .....	80
<b>Figura 23:</b> Avaliação da remoção de DQO (a), concentração de ferro total dissolvido (b) e pH (c) durante o processo foto-Fenton clássico. Condições iniciais: [DQO] = 8.950 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = adições sequencias de 500 mg L <sup>-1</sup> após 60-80% de consumo; pH = 2,9. ....	84
<b>Figura 24:</b> Avaliação da remoção de DQO (a), concentração de ferro total dissolvido (b), consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (c), avaliação do pH (d), durante aplicação do processo foto-Fenton modificado usando diferentes concentrações de Fe <sup>3+</sup> . Condições iniciais: [DQO] = 8.950 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = adições sequencias de 500 mg L <sup>-1</sup> após 60-80% do consumo, pH = 2,9 .....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Distribuição dos recursos hídricos e população no país (em %). .....	15
<b>Tabela 2:</b> Relação da produção, importação, exportação e consumo de biodiesel no Brasil em milhões de litros nos anos de 2008 a 2017.....	18
<b>Tabela 3:</b> Fatores Interferentes do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .....	31
<b>Tabela 4:</b> Características dos diferentes tipos de luz UV. ....	32
<b>Tabela 5:</b> Principais parâmetros físico-químicos obtidos durante a caracterização do efluente bruto de biodiesel.....	60
<b>Tabela 6:</b> Principais parâmetros físico-químicos avaliados antes e após aplicação do processo de coagulação-floculação utilizando $0,50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ . ....	64
<b>Tabela 7:</b> Grupamentos orgânicos que absorvem radiação no espectro eletromagnético na região do ultravioleta. ....	66
<b>Tabela 8:</b> Principais parâmetros físico-químicos avaliados antes e após aplicação do processo de coagulação-floculação utilizando $0,50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ na nova matriz do efluente em estudo. ....	82

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANA – Agência Nacional das Águas

CI – Carbono Inorgânico

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

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

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FeOx – Ferrioxalato

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MDA – Ministério de Desenvolvimento Agrário

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MME – Ministério de Minas e Energia

POAs – Processos de Oxidação Avançada.

$R^2$  = Coeficiente de correlação

SD – Sólidos Dissolvidos

SS – Sólidos em Suspensão

ST – Sólidos Totais

UV – Ultravioleta

UVA – Ultravioleta A

UVB – Ultravioleta B

UVC – Ultravioleta C

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>14</b>
1.1 Problemática ambiental relativa à qualidade das águas.....	14
1.2 Tratamento de efluente industrial de biodiesel.....	20
1.3 Métodos empíricos de análise para avaliação da concentração dos contaminantes .....	27
1.4 Processos de Oxidação Avançada (POAs).....	30
1.4.1 Fotólise do peróxido de hidrogênio.....	31
1.4.2 Reações de Fenton.....	33
1.5 Reações do radical hidroxila com os contaminantes orgânicos.....	38
1.6 O emprego de radiação solar nos processos fotoquímicos.....	38
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>41</b>
2.1 Geral .....	41
2.2 Específicos .....	41
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
3.1 Reagentes e soluções .....	42
3.2 Equipamentos .....	43
3.3 Origem e caracterização do efluente.....	43
3.4 Análises químicas e bioensaios .....	44
3.4.1 Determinação da turbidez .....	44
3.4.2 Determinação de cor aparente .....	44
3.4.3 Determinação da condutividade elétrica .....	45
3.4.4 Determinação de sólidos totais dissolvidos .....	45
3.4.5 Determinação de sólidos em suspensão .....	46
3.4.6 Determinação de sólidos totais.....	47
3.4.7 Determinação do peróxido de hidrogênio – $H_2O_2$ .....	47
3.4.8 Determinação de ferro total ( $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ ) dissolvido .....	48
3.4.9 Determinação dos íons cloreto e sulfato.....	49
3.4.10 Determinação de metanol.....	49
3.4.11 Determinação de óleos e graxas.....	50
3.4.12 Determinação do carbono orgânico dissolvido .....	51
3.4.13 Determinação da Demanda Química de Oxigênio – DQO .....	51
3.4.14 Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO <sub>5</sub> .....	52

3.4.15 Determinação da toxicidade aguda para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> .....	53
3.4.16 Determinação da cadeia carbônica.....	54
3.5 Tratamento de coagulação-floculação .....	55
3.6 Tratamento de fotodegradação utilizando UV-C e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C .....	56
3.7 Tratamento foto-Fenton solar .....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
4.1 Caracterização analítica do efluente bruto de biodiesel .....	60
4.2 Experimentos de coagulação-floculação.....	61
4.3 Caracterização analítica do efluente de biodiesel após processo de coagulação-floculação.....	63
4.3.1 Influência do processo de agitação magnética e aeração na remoção de COD	66
4.4 Experimentos de fotodegradação com aplicação dos processos fotólise direta UV-C e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C .....	68
4.4.1 Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na remoção da matéria orgânica .....	68
4.4.2 Influência do pH na remoção da fração orgânica solúvel .....	72
4.4.3 Biodegradabilidade e avaliação da ecotoxicidade aguda durante os ensaios UV-C e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C .....	75
4.4.4 Avaliação qualitativa da degradação da cadeia carbônica após experimentos de fotodegradação UV-C e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C.....	78
4.5 Combinação dos processos de coagulação-floculação e foto-Fenton clássico ou modificado utilizando radiação solar.....	81
4.5.1 Nova caracterização analítica do efluente bruto de biodiesel e após aplicação do processo de coagulação-floculação.....	81
4.5.2 Experimentos de fotodegradação com aplicação do processo foto-Fenton clássico mediado por radiação solar .....	83
4.5.3 Experimentos de fotodegradação com aplicação do processo foto-Fenton modificado mediado por radiação solar .....	86
5 CONCLUSÕES.....	90
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92
Anexo I.....	104

## **1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA**

### **1.1 Problemática ambiental relativa à qualidade das águas**

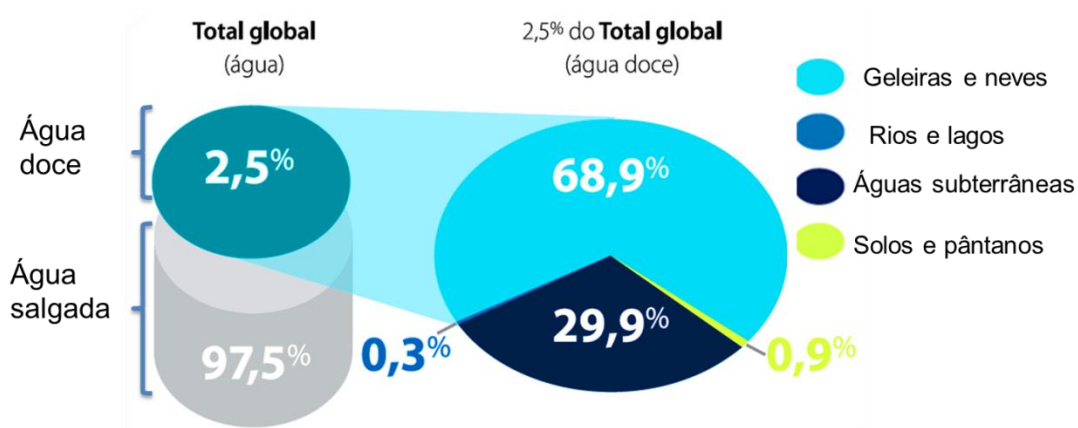
O crescimento da produção industrial e da urbanização proporcionou melhorias nas condições de vida da população, inserindo no mercado uma ampla variedade de compostos químicos utilizados nos setores alimentícios, de saúde e transporte. Por outro lado, isso também contribui para aumentar a geração de resíduos, oriundos dos processos desde as etapas iniciais da produção até a etapa de lavagem do maquinário.

A geração de efluentes é a via mais comum de contaminação dos recursos hídricos (PINTOR et al., 2016), que ocorre como consequência do descarte inadequado destes rejeitos, que poderia ser evitado seguindo as regras básicas de segurança com respeito à legislação vigente.

É importante ressaltar que água contaminada não pode ser utilizada para consumo humano bem como para outras atividades, em decorrência de colocar em risco a saúde da população. Assim, a contaminação dos recursos hídricos é um caso agravante em decorrência da água ser um recurso natural e essencial para a vida na Terra. Embora a superfície do Planeta seja constituída por 70% de água, apenas 2,5% é água doce, dos quais somente 0,3% se concentram em rios e lagos, de fácil acesso aos seres vivos (Agência Nacional das águas 2016), como representado na Figura 1.

De acordo com a Agência Nacional das Águas - ANA (2009), com relação à distribuição de água no mundo, em especial nos países pobres e emergentes, a situação é extremamente preocupante, onde mais de 1,1 bilhão de habitantes não tem acesso à água de qualidade.

O Brasil é um país privilegiado, pois concentra 13% da quantidade de água doce disponível no planeta. Entretanto, a distribuição dos recursos hídricos pelas regiões do país é desigual, pois 81% estão concentrados na Região Hidrográfica Amazônica, que apresenta cerca de 5% da população brasileira e a menor demanda. Nas regiões hidrográficas banhadas pelo Oceano Atlântico, que concentram 45,5% da população, está disponível somente 2,7% dos recursos hídricos. A Tabela 1 apresenta essa divisão de acordo com as regiões do Brasil (ANA, 2016).

**Figura 1:** Disponibilidade de água no mundo.

Fonte: MMA, 2005.

**Tabela 1:** Distribuição dos recursos hídricos e população no país (em %).

Região	Recursos hídricos	População
Norte	68,50	6,98
Centro-oeste	15,70	6,41
Sul	6,50	15,05
Sudeste	6,00	42,65
Nordeste	3,30	28,91

Fonte: Adaptada de ANA, 2016.

A contaminação dos recursos hídricos no Brasil também é evidenciada em decorrência dos problemas de saneamento básico. De acordo com o Instituto Trata Brasil (2015), mais de 35 milhões de brasileiros, de um total de 204 milhões de habitantes, ainda não têm acesso aos serviços de água tratada no país. Metade da população não tem serviço de coleta de esgoto e apenas 40% passa por tratamento (Instituto Trata Brasil, 2015).

De acordo com a Agência Nacional das Águas (2016), o setor industrial consome 22% da água doce disponível. Dada a pouca quantidade de água doce disponível no mundo, as indústrias juntamente com a comunidade científica, têm investido em estudos não só visando o tratamento do efluente gerado, mas também o reuso dessa água.

Além da preocupação com a qualidade das águas, outro agravante ambiental importante de ser ressaltado é com relação ao aumento do consumo de combustíveis não



renováveis para fins energéticos. A queima desses combustíveis gera implicações ambientais em decorrência da emissão de compostos tóxicos para o ambiente.

A crescente preocupação com as mudanças climáticas vem aperfeiçoando estudos no desenvolvimento de alternativas de energia e tecnologias para contornar ambos os problemas: da qualidade das águas e o aumento da utilização de combustíveis fósseis, os quais são fontes de energia não renováveis (SINGH et al., 2016).

Com relação à utilização de biocombustíveis, Souza e colaboradores (2015) relataram em seu trabalho que 41% da energia consumida no Brasil provém do petróleo. Além disso, que nos últimos dez anos, o aumento médio anual de consumo de óleo diesel no Brasil foi de 5%, índice que tende a crescer em tempos de crise energética. Neste contexto, a produção de biocombustíveis tem-se tornado uma alternativa interessante por ser uma fonte de energia relativamente limpa em decorrência de serem produzidos a partir de fontes renováveis.

De acordo com a Petrobrás (2016), o etanol e o biodiesel são dois dos principais biocombustíveis utilizados no Brasil e contribuem para mitigar as mudanças climáticas e reduzir a poluição atmosférica.

Em 2014, os Estados Unidos foi considerado o maior produtor mundial de biocombustível, com produção de 54,3 milhões de m<sup>3</sup> de etanol e 4,7 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel. O Brasil ficou na segunda posição, produzindo 26,5 milhões de m<sup>3</sup> de etanol e 3,4 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel.

O biodiesel é um produto bastante atraente do ponto de vista ambiental, se destacando por ser um combustível renovável, possuir um elevado número de cetano, ponto de fulgor, apreciável lubrificidade e biodegradabilidade, além de apresentar baixa toxicidade quando comparado ao combustível diesel (PITAKPOOLSIL; HUNSOM, 2014).

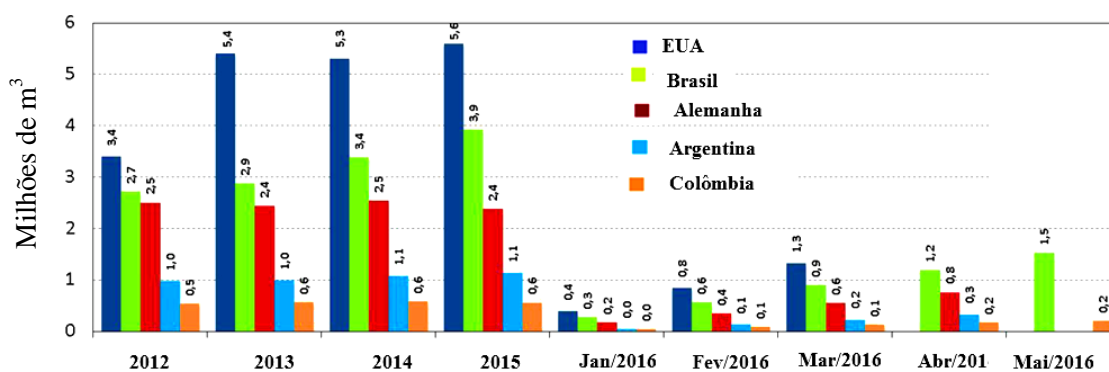
Em decorrência desses fatores, ele tem sido amplamente utilizado como um substituto parcial do diesel de petróleo, principalmente em motores automotivos como, por exemplo: caminhões, tratores, camionetas, automóveis ou em motores estacionários utilizados como geradores de eletricidade e calor. Seu emprego pode ser puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B5 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 (MDA, 2016).

Atualmente a fabricação do biodiesel está distribuída por diversos países no mundo, onde cada um possui legislação própria e estratégia comercial definida. Esse

crescimento pelos continentes facilita a entrada do produto na lista de commodities mundiais, o que contribui para o desenvolvimento de seu mercado em uma escala global (MDA, 2016; KLIGERMAN et al., 2015).

A Figura 2 mostra o consumo de biodiesel em alguns países selecionados de 2012 a maio de 2016. É importante ressaltar que a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, passou a vigorar com as seguintes alterações relacionadas à mistura de biodiesel ao diesel: o índice da mistura passará dos atuais 7% para 8% até 2017, com o incremento de um ponto percentual a cada 12 meses, ou seja, 9% até 2018 e 10% até 2019. A medida representa uma garantia de demanda para o Brasil como segundo maior mercado consumidor de biodiesel do mundo (PORTAL BRASIL, 2016).

**Figura 2:** Consumo de Biodiesel em alguns países entre o ano de 2012 a maio de 2016.



Fonte: MME, 2016.

O crescente consumo e produção mostram que o Brasil está bem posicionado no cenário mundial com relação à utilização do biodiesel, o qual é produzido principalmente a partir da soja. A Tabela 2 apresenta a produção, abastecimento e demanda de biodiesel no Brasil nos anos de 2008 a 2017.

O biodiesel pode ser produzido a partir de gorduras animais e óleos vegetais. Alguns exemplos de espécies vegetais utilizadas para a produção são: mamona, dendê, girassol, canola, gergelim e soja (PORTAL BRASIL, 2011).

É considerado um combustível ecológico em decorrência do CO<sub>2</sub> liberado durante sua queima ser posteriormente consumido pelas plantas que irão produzi-lo, minimizando os impactos causados pelo CO<sub>2</sub> no efeito estufa e no aquecimento global. Pode ser preparado através da reação de transesterificação (Figura 3), sob condições suaves entre óleos ou gorduras com metanol (embora o etanol também seja utilizado para uma extensão menor) na presença de um catalisador ácido ou alcalino, para formar

os ésteres metílicos de biodiesel (ou ésteres etílicos quando empregado o etanol) (BRITO et al., 2012).

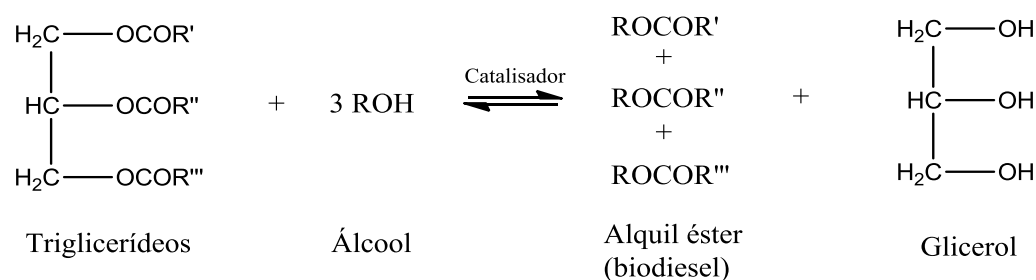
**Tabela 2:** Relação da produção, importação, exportação e consumo de biodiesel no Brasil em milhões de litros nos anos de 2008 a 2017.

Ano	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
<b>Produção</b>	1,17	1,61	2,39	2,67	2,72	2,95	3,46	4,01	3,87	4,30
<b>Importação</b>	5,0	4,0	9,0	18,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Exportação</b>	1,0	3,0	8,0	6,0	0,0	39,0	40,0	12,0	0,0	0,0
<b>Consumo</b>	1,12	1,56	2,46	2,61	2,80	2,93	3,41	4,01	3,80	4,26

**Fonte:** Barros, 2017.

Em escala industrial, o metanol é mais aplicado na produção de biodiesel por ser mais reativo, em decorrência de apresentar uma menor cadeia carbônica o que implica em menor temperatura e tempo reacional. O etanol apesar de ser consideravelmente menos tóxico tem a desvantagem de promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação (LÔBO et al., 2011).

**Figura 3:** Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.



**Fonte:** MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013.

Após a síntese do biodiesel pela reação de transesterificação, o produto precisa passar por uma etapa de purificação em decorrência das várias impurezas presentes, como glicerol, sabão, metais, metanol (ou etanol), ácidos graxos livres, catalisador, água e glicerídeos. O método de purificação utilizado é a lavagem tradicional úmida que envolve a utilização de água ou de um ácido fraco para remover alguns dos contaminantes em excesso (GRANGEIRO, 2009).

A Figura 4 apresenta um diagrama simplificado do processo de produção do biodiesel. No entanto, a adição de água ou um ácido fraco no processo apresenta

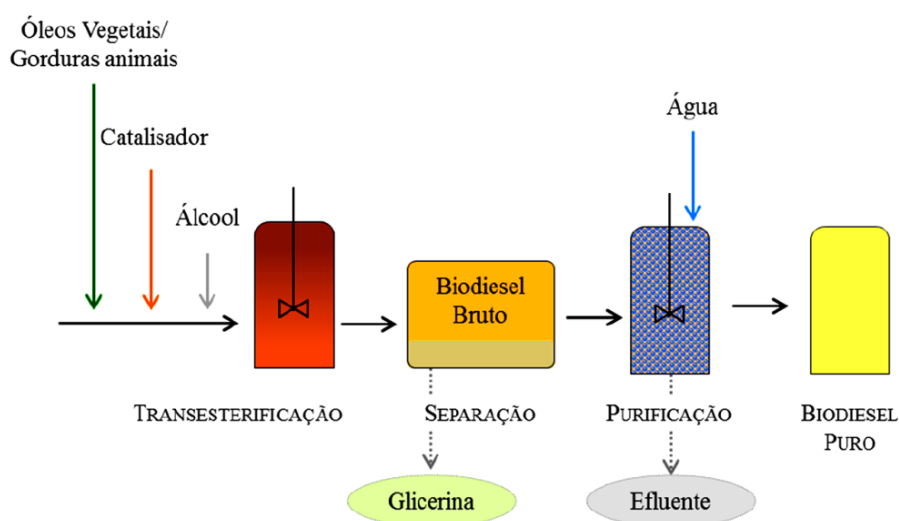
algumas desvantagens como o aumento do custo, tempo de produção e principalmente a geração de efluentes altamente poluentes (águas residuais) que necessitam de tratamento antes do descarte em corpos d'água (GRANGEIRO, 2009).

A literatura reporta que o volume de efluente gerado varia de 0,2 a 3 litros para cada litro de biodiesel produzido. Além do mais este efluente contém alta concentração de matéria orgânica, sendo uma problemática ambiental, principalmente considerando um processo a longo prazo (De BONI et al., 2007; SUEHARA et al., 2005; VELJKOVIC et al., 2014).

Estas águas residuais apresentam um pH elevado, devido aos níveis significativos de catalisador alcalino residual, turbidez, cor, sólidos em suspensão (SS) e óleos e gorduras, bem como toxicidade, além de elevada carga orgânica. É importante ressaltar que os contaminantes presentes nestes efluentes podem inibir o crescimento da maior parte dos microrganismos, tornando as águas residuais de difícil biodegradabilidade (PITAKPOOLSIL; HUMSON, 2014; DAUD et al., 2015).

Com relação aos resíduos de óleo presentes no efluente após a etapa de purificação, é importante salientar que o descarte inadequado no esgoto comum, acarretará em danos à tubulação e contaminará fontes de água potável. Embora o óleo represente uma porcentagem ínfima neste efluente, seu impacto ambiental é muito grande. Estima-se que apenas um litro de óleo é capaz de contaminar 20 mil litros de água, formando, em poucos dias, uma fina camada sobre a superfície da água, que bloqueia a passagem de luz e ar, impedindo a respiração e fotossíntese (UNICAMP, 2010).

**Figura 4:** Diagrama simplificado do processo de produção de biodiesel.



Fonte: SANTOS, 2015.

Além do impacto ecológico, óleos e graxas afetam a operação das estações de tratamento de águas residuais tradicionais, inibindo a atividade biológica em reatores de lodos ativados e causam entupimento de bombas e tubulações. A literatura apresenta vários trabalhos sobre como remover óleos e graxas da água, incluindo os resultados da aplicação de diversas tecnologias. Entretanto, o tratamento de efluentes oleosos representa um grande desafio, em decorrência da variação na constituição química e propriedades físicas destas substâncias (PINTOR, 2016).

A produção de biodiesel apesar de ser um recurso renovável e pouco agressivo para o meio ambiente, requer um aprimoramento no processo principalmente durante as etapas de purificação.

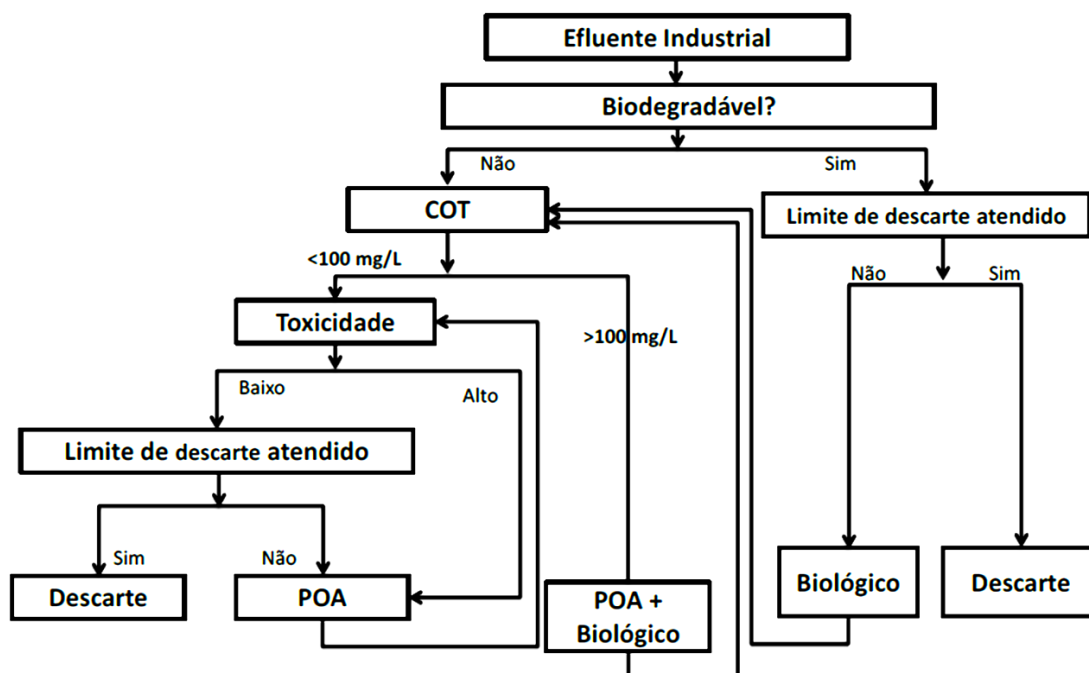
Conforme relatado anteriormente, são utilizados em média para a purificação do biodiesel, um volume até três vezes maior de água para cada litro de biodiesel beneficiado. Como no ano de 2016 foram produzidos 3,87 milhões de litros de biodiesel (Tabela 2), um volume de efluente equivalente a 11,61 milhões de litros, foi gerado. Em tempos de crise hídrica, isso se torna um caso alarmante principalmente quando se observa a pouca quantidade de água doce disponível do mundo (Figura 1).

## **1.2 Tratamento de efluente industrial de biodiesel**

A Figura 5 apresenta possíveis rotas de tratamento para um efluente industrial com os parâmetros e processos avaliados, para verificação da viabilidade de descarte do efluente. Observa-se que os processos de oxidação avançada – POAs, os quais serão discutidos posteriormente, são alternativas de processos para o tratamento de efluentes industriais.

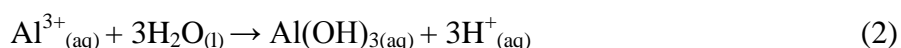
Palomino-Romero e colaboradores (2012) revisaram em seu trabalho os principais tipos de tratamentos utilizados para a purificação da água de lavagem do biodiesel. Dentre eles se destacam: tratamentos eletroquímicos, tratamentos biológicos, tratamentos físico-químicos e tratamentos combinados.

**Figura 5:** Esquema das possíveis rotas de tratamento para um efluente industrial.



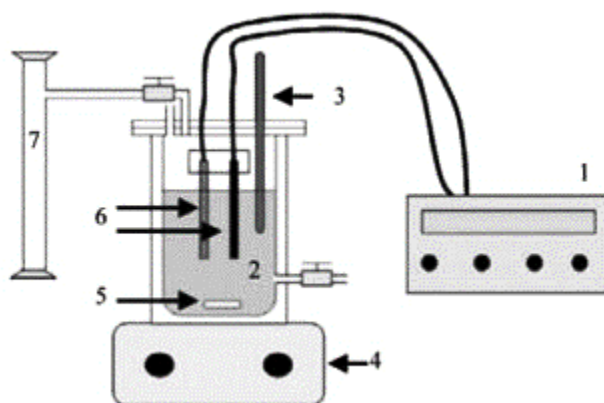
Fonte: GONÇALVES, 2015.

Os tratamentos eletroquímicos são baseados em eletrocoagulação. Este processo é também denominado de eletrofloculação ou eletroflotação. Nesses processos, os eletrodos são conectados em paralelo a uma fonte de alimentação de corrente contínua (Figura 6). Os resultados são obtidos por meio da oxidação eletroquímica do eletrodo anódico. Para esta reação, o eletrodo de alumínio é comumente empregado (Equação 1), onde o cátion  $\text{Al}^{3+}$  reage com a água formando o reagente coagulante (Equação 2), o qual é responsável pela coagulação e formação das partículas coloidais (BRITO et al., 2012 ).



O trabalho de Palomino-Romero e colaboradores (2012) também destaca que os tratamentos por eletrocoagulação conseguem remover significativamente sólidos suspensos e óleos e graxas do efluente. Contudo, o processo mostra ineficiência quando se considera a remoção da fração orgânica solúvel, metanol e glicerina, o que torna necessário a aplicação de um tratamento secundário visando à redução da matéria orgânica e toxicidade.

**Figura 6:** Diagrama experimental de um reator eletroquímico.



1- fonte de alimentação; 2- eletrólito; 3- termômetro; 4- agitador magnético; 5- barra magnética; 6- eletrodos; 7- coletor de gases.

**Fonte:** PALOMINO-ROMERO et al., (2012).

O tratamento biológico é uma técnica muito utilizada devido ao seu baixo custo e versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. São empregados microrganismos principalmente bactérias, as quais promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Eles podem ser divididos em aeróbios, uso de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou anaeróbios, uso de bactérias que levam a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , cujo aceptor de elétrons pode ser uma das espécies  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ , onde neste caso o oxigênio molecular está ausente (GONÇALVES, 2015; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

No entanto, o tratamento biológico dependendo do tipo de efluente, pode apresentar características que inibem os microrganismos, o que impede a degradação da matéria orgânica (SANTOS, 2015).

Os tratamentos físico-químicos são baseados nos métodos de transferência de fase, onde são obtidas duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo concentrado. Entre estes processos, podem ser citados: precipitação, coagulação-floculação, osmose reversa, destilação, evaporação, dentre outros (TEIXEIRA e JARDIM 2004).

O processo de coagulação-floculação é amplamente empregado para o tratamento de efluentes, apresentando remoções satisfatórias de turbidez, cor aparente, sólidos em suspensão (SS) e óleos e gorduras, mas não para a fração orgânica e toxicidade (GONÇALVES et al., 2017a). Geralmente este processo é empregado

durante um curto período de tempo. Entretanto, apresenta como limitação a formação de lodo, o qual causa um impacto ambiental secundário, uma vez que apenas ocorre a transferência de fase dos contaminantes, sendo necessária a combinação com outros processos para degradação do contaminante (TEIXEIRA e JARDIM 2004; SANTOS, 2015).

Os processos combinados consistem no acoplamento de dois ou mais processos para o tratamento de efluentes. O trabalho de revisão de Palomino-Romero e colaboradores (2012) abordou a combinação de duas técnicas para tratamento de efluente de biodiesel: eletrocoagulação como pré-tratamento e a digestão anaeróbia, com a adição de glicerol. O efluente estudado foi fornecido por uma indústria que empregava óleo de fritura como matéria-prima para a fabricação de biodiesel. O efluente foi acidificado com ácido sulfúrico e depois centrifugado para recuperar a fase oleosa (óleo e biodiesel) e separar a fase aquosa. Ele ressaltou que a eletrocoagulação combinada com a digestão anaeróbia propiciou resultados satisfatórios, principalmente com relação à biodegradabilidade, onde o efluente foi considerado biodegradável após tratamento.

Neste contexto, Santos (2015) também comentou que este tratamento primário por acidificação é amplamente empregado na purificação de efluente de biodiesel, especialmente para promover as condições ideais para tratamentos combinados.

Trabalhos da literatura mostram que a combinação de processos físico-químicos acoplados aos de oxidação avançada, tem mostrado resultados satisfatórios para o tratamento de efluente de biodiesel. Gonçalves e colaboradores (2017b) mostraram que o acoplamento entre os processos de coagulação-floculação e o foto-Fenton constituem um bom protocolo para o tratamento deste tipo de efluente, uma vez que houve remoção de cor, sólidos suspensos, óleos e graxas, bem como remoção da fração orgânica solúvel.

Na indústria, os efluentes de biodiesel são comumente tratados pelos processos de acidificação, separação de água e óleo, neutralização, coagulação-floculação, e tratamento biológico (reator anaeróbio seguido por reator aeróbio) (SANTOS, 2015).

O processo de coagulação-floculação (Figura 7), é considerado pela indústria a etapa mais importante no tratamento de efluentes, devido a sua simplicidade, eficácia de operação e relativo baixo custo operacional. Ele é empregado com o objetivo de aglomerar partículas finas e coloides em aglomerados maiores denominados flocos para redução de parâmetros organolépticos do efluente (BARBOSA, 2011).

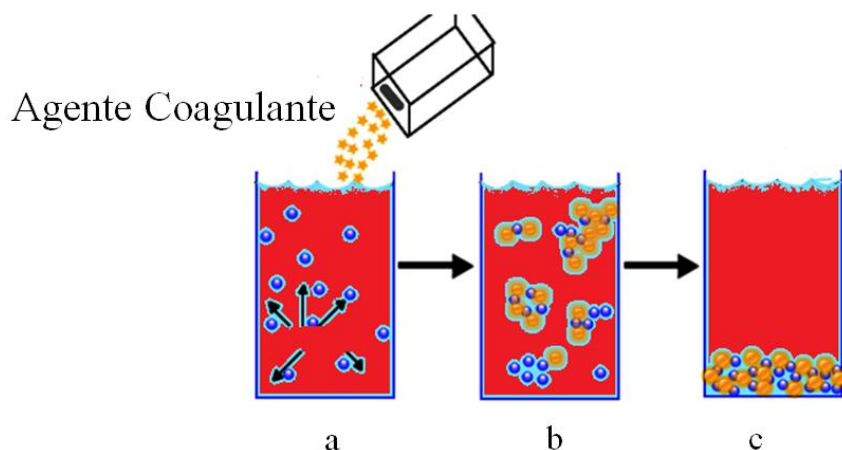


Inicialmente é preparada uma solução com uma respectiva concentração do agente coagulante, o qual posteriormente é misturado ao efluente a ser tratado (Figura 7a). Os coagulantes mais comumente utilizados no tratamento de águas residuais oleosas são sais de ferro e de alumínio, que são de baixo custo e amplamente disponíveis. Em seguida, ocorre a reação do coagulante com as impurezas, ocasionando a neutralização das cargas negativas da matéria orgânica e proporcionando a formação de flocos com maior densidade (Figura 7b). O material particulado gerado nesse processo (Figura 7c) pode ser separado por um método físico, denominado sedimentação (BARBOSA, 2011; PINTOR, 2016; VAZ et al., 2010).

É importante ressaltar que a remoção de poluentes orgânicos do meio ambiente por tecnologias de tratamento convencionais como os processos de coagulação-floculação tem fornecido resultados ineficientes com relação à eliminação da fração orgânica solúvel (OLLER et al., 2011; AYEKOE et al., 2017).

Os processos biológicos convencionais, também apresentam limitações, uma vez que muitas das substâncias orgânicas produzidas pela indústria química são tóxicas ou resistentes ao tratamento biológico (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Neste contexto, tem-se a necessidade de se buscar alternativas visando um acoplamento com esses processos convencionais de tratamento.

**Figura 7:** Etapas do processo convencional de coagulação-floculação: (a) adição do agente coagulante, (b) neutralização das cargas e formação dos flocos e (c) sedimentação.



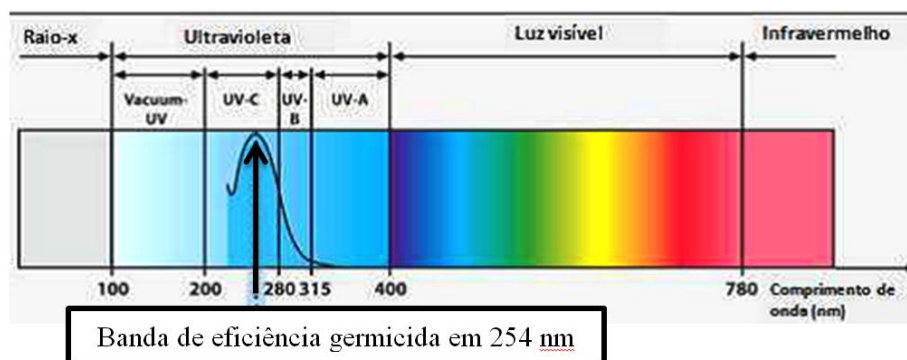
**Fonte:** Adaptada (NATURALTEC - Tratamento de Água e Meio Ambiente, 2016).

A irradiação ultravioleta é cada vez mais utilizada pela indústria nos procedimentos para tratamento de águas residuais e de abastecimento, pois o procedimento é simples e evita o risco de contaminação. Este tratamento é usado para o

controle de deterioração dos contaminantes, uma vez que a irradiação atua como germicida, resultando na descontaminação, por meio da destruição parcial ou total dos microrganismos. Além do mais a irradiação de efluentes com utilização de lâmpadas com comprimentos de onda na região UV-C (100-280 nm), por exemplo, são altamente eficazes em quebrar moléculas orgânicas dos contaminantes (GOUVÊA et al., 2013; AGUIAR, 2000; ABEQ, 2014).

A ótima ação germicida em efluentes com utilização de lâmpadas UV-C é devido à energia associada ao comprimento de onda 254 nm ( $472,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). É importante salientar que neste comprimento de onda tem-se a banda de eficiência máxima dessas lâmpadas (Figura 8) (BILOTTA e DANIEL, 2012; NOGUEIRA, 2013).

**Figura 8:** O espectro da luz.



**Fonte:** NOGUEIRA, 2013.

Stulp e colaboradores (2008) realizaram um estudo envolvendo experimentos de fotodegradação com fotólise direta, onde foi estudado o comportamento eletroquímico do pesticida Malathion através de voltametria cíclica e potenciostática em meio aquoso. Nos experimentos de fotodegradação foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio, onde soluções contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do pesticida foram irradiadas por 30 minutos e, posteriormente, analisadas eletroquimicamente.

Os resultados mostraram que houve degradação do pesticida, pois as densidades de corrente inicial e após 30 minutos foram respectivamente,  $1,80$  e  $2,43 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esses resultados indicam um aumento da corrente (densidade de corrente), o que representa uma diminuição da concentração do poluente devido à ação da radiação UV, sendo, portanto essa tecnologia uma possibilidade de tratamento a ser aplicada em sistemas industriais.

GOUVÊA e colaboradores (2013) enfatizaram em seu trabalho que diversos estudos mostram que a irradiação ultravioleta é um método promissor para digestão de amostras e derivatização fotoquímica com o objetivo de pré-tratamento de efluentes. Eles relatam que além de ser um método verde, também apresenta um relativo baixo custo operacional, já que os fotorreatores apenas necessitam de lâmpadas ultravioleta para funcionarem e sua manutenção é muito simples. Eles ainda ressaltaram que os recursos destinados a pesquisas científicas nem sempre são abundantes, então procedimentos menos dispendiosos sempre devem ser considerados no planejamento de um projeto de pesquisa.

A Resolução do CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, mais precisamente o artigo 16, estabelece as seguintes condições: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes: a) pH entre 5 a 9; b) temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C no limite da zona de mistura; c) materiais sedimentáveis: até 1 mL L<sup>-1</sup> em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes; d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente; e) óleos e graxas: 1- óleos minerais: até 20 mg L<sup>-1</sup>; 2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L<sup>-1</sup>; f) ausência de materiais flutuantes; e g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub> dias a 20 °C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor”.

Neste contexto, para não desrespeitar a legislação vigente, o tratamento de efluentes é uma atividade de extrema importância devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos.

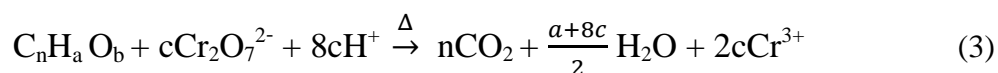
Assim, é notório uma tendência crescente nos estudos em busca de alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados, não só pela responsabilidade ambiental como também em termos financeiros é importante ressaltar que tratar é caro, mas não tratar pode ser mais oneroso.

### 1.3 Métodos empíricos de análise para avaliação da concentração dos contaminantes

Os efluentes industriais constituem uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos e, é impossível obter uma análise química completa da maioria dos compostos. Por essa razão, uma série de métodos para avaliação da concentração dos contaminantes é empregada. No caso da matéria orgânica, os indicadores globais são DBO<sub>5</sub> (Demanda Bioquímica de Oxigênio), a DQO (Demanda Química de Oxigênio) e COT (Carbono Orgânico Total).

A DQO e a DBO<sub>5</sub>, são medidas indiretas em decorrência do emprego de agentes químicos oxidantes fortes e microorganismos respectivamente para oxidar a matéria orgânica, onde o resultado é avaliado em termos do consumo de oxigênio.

A Equação 3 representa a oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio na DQO.



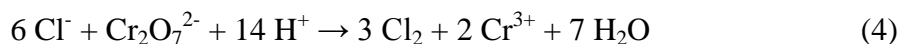
$$\text{Onde: } c = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Como poder ser observado na equação acima, o Cr<sup>3+</sup> forma-se proporcionalmente à medida que a matéria orgânica (C<sub>n</sub>H<sub>a</sub>O<sub>b</sub>) é oxidada, o que faz a avaliação desse cátion empregando a técnica espectrofotometria UV-vis uma possibilidade de medida indireta. Outro fator que faz da DQO uma medida indireta, é o fato de indicar a quantidade de O<sub>2</sub> necessária para a oxidação completa de contaminantes presentes em efluentes, oxidando não somente a matéria orgânica, como também, íons interferentes que estiverem presentes e por esse motivo pode fornecer um resultado falso positivo (DALLAZEN, 2010; GRANER; ZUCCARI; PINHO, 1998).

A oxidação do cloreto pelo dicromato é a interferência mais comum em uma análise de DQO (Eq 4). Para eliminar essa interferência, aditivos como HgSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> e Cr (III), ou suas combinações, podem ser adicionados minimizando a interferência de cloreto, contudo não o removendo completamente. A Equação 5 mostra a reação de HgSO<sub>4</sub> empregado para eliminação da interferência provocada pelos íons cloretos.

É importante salientar que esses aditivos criam resíduos perigosos adicionais. Entretanto, na literatura, existem poucos procedimentos que defendem um método ambientalmente correto para a determinação da DQO, e a chance de introduzir com

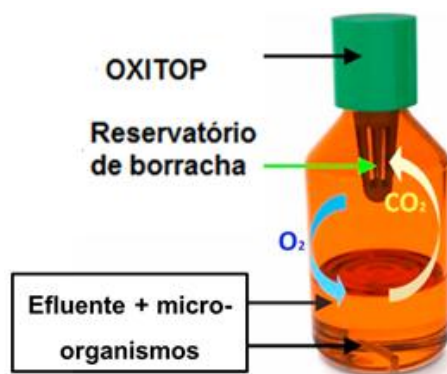
êxito esse método é escassa (NTS, 1997; AQUINO et al., 2006; GEERDINK et al., 2017).



A DBO<sub>5</sub> é um método analítico demorado e geralmente é necessário cerca de 5 dias para o término da análise. É definido como a quantidade de oxigênio absorvida através da atividade respiratória dos microrganismos que crescem com o consumo dos compostos orgânicos presentes na amostra, dividida pelo volume do sistema, quando incubados a uma temperatura especificada. Os resultados podem variar devido as flutuações na diversidade microbiana do inóculo utilizado (JOUANNEAU, et al., 2014; TRUJILLO et al., 2006).

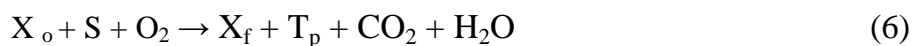
O método é baseado na medição da diminuição da pressão dentro da garrafa devido ao consumo de oxigênio por microrganismos que oxidam a matéria orgânica. Os microrganismos degradam as substâncias orgânicas usando o oxigênio gasoso preso na garrafa fechada (Figura 9). O dióxido de carbono formado por este processo é absorvido pelas pastilhas de hidróxido de sódio. Sendo assim as mudanças de pressão dentro da garrafa serão detectadas e convertidas em consumo de oxigênio pelo dispositivo para se determinar o valor da DBO<sub>5</sub> que é expressa em miligramas de O<sub>2</sub> por litro.

**Figura 9:** Garrafa usada para análise de DBO<sub>5</sub>



Fonte: JOUANNEAU et al., 2013.

A Equação 6 apresenta a biodegradação aeróbia ocorrida durante o processo da DBO<sub>5</sub>.



Na qual:

$X_o$  = Biomassa inicial;

S = Fonte de Carbono orgânico;

$X_f$  = Biomassa final;

$T_p$  = Produtos de transformação da biodegradação.

É importante salientar que a biodegradabilidade de um efluente é estimada pela razão  $DBO_5/DQO$ . Uma relação  $DBO_5/DQO$  maior que 0,40, o efluente pode ser considerando facilmente biodegradável, enquanto para uma relação  $DBO_5/DQO$  entre 0,20 e 0,40 o efluente é considerado passível de sofrer biodegradação, e para uma relação  $DBO_5/DQO$  menor que 0,20 o efluente é considerado não biodegradável (JARDIM; CANELA, 2004; JOUANNEAU et al., 2013; KJITVICHYANUKUL, SUNTRONVIPART, 2006).

A análise de COT é uma medida direta. A determinação de CT está baseada no princípio simples de oxidação por meio de aquecimento e combustão das amostras a 680 °C, catalisada por platina adsorvida em alumina e posterior análise do gás resultante ( $CO_2$ ) 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 Carbono Total (CT).

Para a determinação de Carbono Inorgânico (CI), a amostra é direcionada para um outro compartimento, onde 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  $CO_2$ , a partir de carbonatos e bicarbonatos provenientes do CI, o qual é conduzido ao detector de infravermelho, sendo o princípio da medida igual ao do CT (SHIMADZU, 2014).

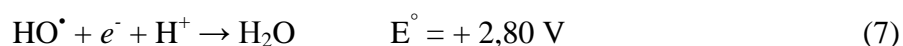
Para algumas classes de compostos orgânicos hidrofóbicos que podem se apresentar na forma de gotículas emulsionadas ou películas superficiais, o indicador global é o teor de óleos e graxas (CAMMAROTA, 2011).

O monitoramento da ecotoxicidade do efluente durante a aplicação dos processos de degradação é outro parâmetro importante de ser avaliado para constatar sua viabilidade, uma vez que produtos de degradação mais tóxicos que o composto original podem ser formados, onde dependendo do tipo de efluente, a oxidação química para a mineralização completa da matéria orgânica pode gerar efeitos prejudiciais em

decorrência da formação de intermediários estáveis que são menos biodegradáveis do que as moléculas originais (OLLER et al., 2011; SILVA et al., 2014).

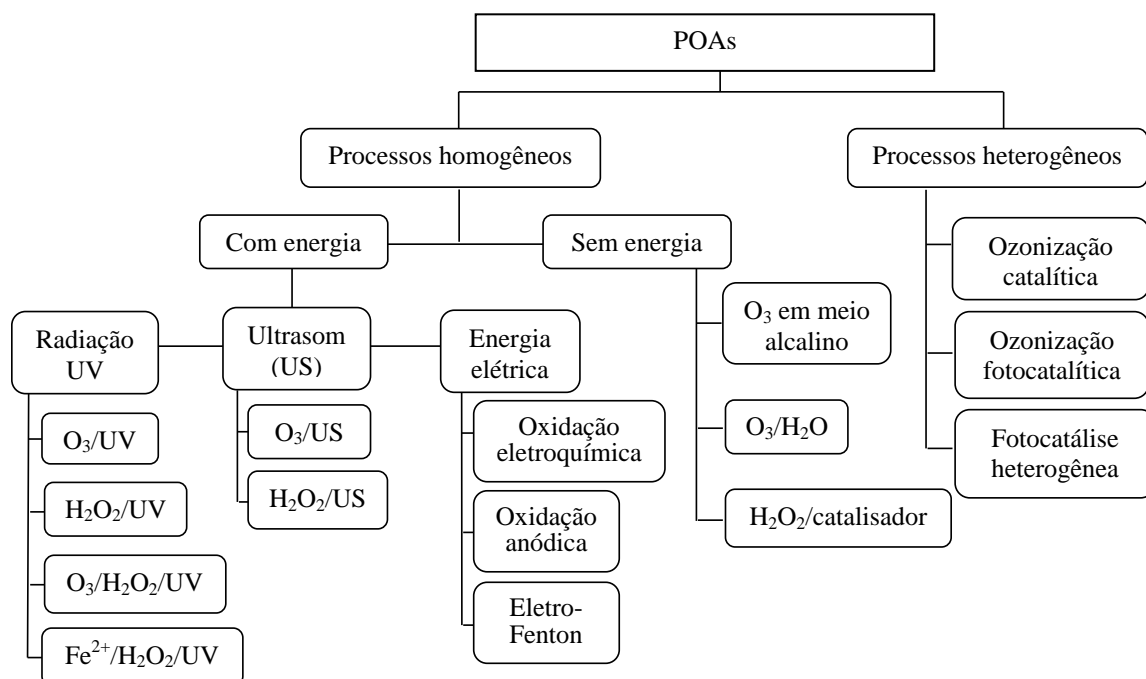
#### 1.4 Processos de Oxidação Avançada (POAs)

Os POAs tem merecido destaque devido a sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e relativo baixo custo operacional. São definidos como os processos baseados na formação do radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), espécie altamente oxidante devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 7):



O radical hidroxila reage de forma não seletiva oxidando grande parte dos compostos orgânicos a dióxido de carbono, água e subprodutos que podem apresentar menor toxicidade. Ele pode ser formado por vários processos que são classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos (Figura 10) conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação, (NOGUEIRA et al., 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

**Figura 10:** Classificação dos POAs.



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

### 1.4.1 Fotólise do peróxido de hidrogênio

A fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é o POA mais simples. Este processo baseia-se na formação de radicais  $\text{HO}^\bullet$  (Equação 8) por meio da fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob irradiação UV ( $\lambda < 280$  nm) ocorrendo quebra homolítica da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Uma das limitações da técnica é a baixa eficiência no tratamento de efluentes com alta absorvância e a ineficiência do processo com utilização de luz solar como fonte de energia, haja vista que demanda radiação com comprimento de onda menor que 280 nm (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; MELO et al., 2009; VILLA et al., 2007).

Existem alguns parâmetros que podem afetar a eficiência do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , (Tabela 3).

**Tabela 3:** Fatores Interferentes do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

Categorias	Parâmetros
<b>Características do efluente</b>	pH, absorvância, estrutura química e concentração de contaminantes, sequestradores de radicais hidroxila, cor e turbidez.
<b>Condições operacionais</b>	pH, temperatura, dose de oxidante, fonte de radiação e modo de operação.

**Fonte:** Adaptada (Almeida, 2013).

Dentre esses fatores, serão mencionados detalhadamente a fonte de radiação, pH, sequestradores de radicais hidroxila e concentração de oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

A fonte de radiação é essencial para a eficiência do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em decorrência do peróxido de hidrogênio ser incolor, absorvendo pouca radiação ultravioleta. É importante ressaltar que a radiação ultravioleta é dividida em quatro faixas de comprimento de onda: UVA, UVB, UVC e UV-Vácuo. Cada faixa possui características particulares no que diz respeito à ação germicida (Tabela 4). Para ocasionar a quebra homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio e gerar radicais hidroxila, lâmpadas que emitem radiação na região UVC devem ser utilizadas (BRITO e SILVA, 2012; NOGUEIRA, 2013).



É importante ressaltar que alguns fatores influenciam o desempenho das lâmpadas germicidas, como por exemplo, a temperatura de operação, tempo de operação, flutuações de voltagens e até mesmo o fato da lâmpada utilizada ser nova ou não, pois a intensidade da radiação UV é muito instável para as 100 primeiras horas de uso, e no caso dela já ter sido bastante usada, deve-se preocupar com a intensidade da radiação, pois normalmente, diminui gradualmente em função do tempo de uso (NOGUEIRA, 2013).

**Tabela 4:** Características dos diferentes tipos de luz UV.

Nome	Faixa de	Ação Germicida em efluentes
	comprimento de onda (nm)	
<b>UVA</b>	315 – 400	Desprezível
<b>UVB</b>	280 – 315	Razoável
<b>UVC</b>	100 – 280	Muito Boa

**Fonte:** ISO-21348:2007 e NOGUEIRA, (2013).

O pH do efluente é outro parâmetro que deve ser considerado para o sucesso do tratamento, em decorrência dos fatores relacionados a química do peróxido de hidrogênio. Em pHs na faixa de 11 a 12, a taxa de decomposição em  $H_2O$  e  $O_2$  é máxima (Equação 12) e a taxa de fotólise do  $H_2O_2$  (Equação 8) também é mais efetiva em pH alcalino. Isso acontece em decorrência do alto coeficiente de absorção molar do ânion  $HO_2^-$ , que a 254 nm é  $240 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  quando comparado com o próprio  $H_2O_2$   $18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  no mesmo comprimento de onda (PUC-RIO, 2017; BRITO e SILVA, 2012).

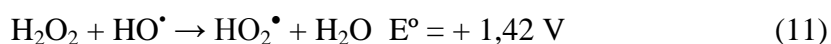
Entretanto, baixos valores de pH (na faixa de 2,5 a 3,5) são normalmente preferidos para o processo  $H_2O_2/UV$  em decorrência de haver a anulação do efeito dos íons carbonato e bicarbonato como sequestradores de radicais hidroxila (Equações 9 e 10). Isso acontece em decorrência da diminuição do pH provocar o deslocamento do equilíbrio para a formação de ácido carbônico, o qual posteriormente é decomposto em  $H_2O$  e  $CO_2$ , aumentando a eficiência do processo (PUC-RIO, 2017; BRITO e SILVA, 2012, NOGUEIRA, 2013).

Os sequestradores de radicais são espécies que reagem com os radicais livres, como por exemplo os radicais hidroxila e desta forma diminuem a concentração dos

mesmos em solução, o que causa ineficiência no processo. Exemplos de outros sequestradores de radicais hidroxila são: sulfato, organosulfonato, fluoreto, brometo e cloreto (PUC – RIO, 2017; CAVALCANTE, 2012; GONÇALVES, 2016).



Outro parâmetro importante de ser avaliado é a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional, pois seu excesso pode favorecer o desencadeamento de reações que consomem radicais  $\text{HO}^\bullet$ , ou seja, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode atuar como sequestrador de radical formando o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) (Equação 11), que possui um potencial de redução inferior ao do radical hidroxila (Equação 7). Isso afeta negativamente o processo, diminuindo a eficiência de degradação. Altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , também favorecem reações de auto decomposição em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  (Equação 12) (VILLA et al., 2007; MELO et al., 2009; ROCHA et al., 2012).



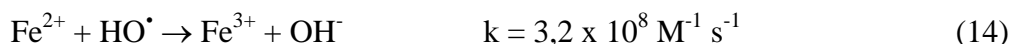
Outro parâmetro importante de ser ressaltado são as formas de adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (adição única ou sequencial). O trabalho de Nogueira (2013) ressaltou que isso pode influenciar na taxa de mineralização da matéria orgânica, em decorrência do peróxido de hidrogênio sequestrar radicais hidroxila quando em excesso (Equação 11). O trabalho ainda enfatizou um estudo que constatou aumento na taxa de mineralização com adição de peróxido de hidrogênio sequencial, ao invés de adição única no início da reação onde ao final do processo foi constatada uma maior taxa de mineralização da matéria orgânica.

#### 1.4.2 Reações de Fenton

Fenton demonstrou que a reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido propiciava uma solução oxidativa (FENTON, 1894). Atualmente, o mecanismo preciso dessa reação é denominado reação de Fenton, que consiste de uma reação redox, onde o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é reduzido ao íon hidróxido e radical hidroxila (Equação 13) (MACHULEK et al., 2012):

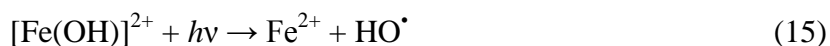


Nesta reação um parâmetro importante de ser ressaltado é com relação ao efeito de concentrações elevadas de ferro na cinética do processo. Assim como altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  interferem no processo de degradação, o ferro quando presente em concentrações elevadas pode ser oxidado pelo radical hidroxila, inibindo a oxidação da matéria orgânica, o que implica na ineficiência do processo de degradação (Equação 14) (VILLA, 2007).



Em solução aquosa, as espécies de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) existem na forma de aquo-complexos, cuja proporção depende do pH, como por exemplo em pH 0 eles se encontram na forma de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Aumentando o pH, os ligantes vão sendo hidrolisados, como por exemplo em pH 2,5 tem-se as espécies  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$  (NOGUEIRA et. al., 2007).

A irradiação destes complexos com radiação UV-Vis pode promover um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, resultando na redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e com consequente oxidação do ligante a radical hidroxila, este processo é denominado transferência de carga ligante metal. Assim, a combinação do processo Fenton com irradiação é denominada processo foto-Fenton (Equação 15). É importante ressaltar que esse processo aumenta a eficiência de oxidação, uma vez que regenera  $\text{Fe}^{2+}$  para a reação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando sequência a reação de Fenton (Equação 13) (MELO et, al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007):



Chamarro e colaboradores (2001) ressaltaram em seu trabalho que os dois fatores que afetam a taxa de reação de Fenton são a dose de peróxido de hidrogênio e a concentração de ferro, onde a dose de peróxido de hidrogênio é importante para obter uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética de reação.

O ferro continua a ser a única opção como um catalisador de metal para decompor  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radical hidroxila. A utilização de ferro nos processos de Fenton merece destaque por apresentar várias vantagens:

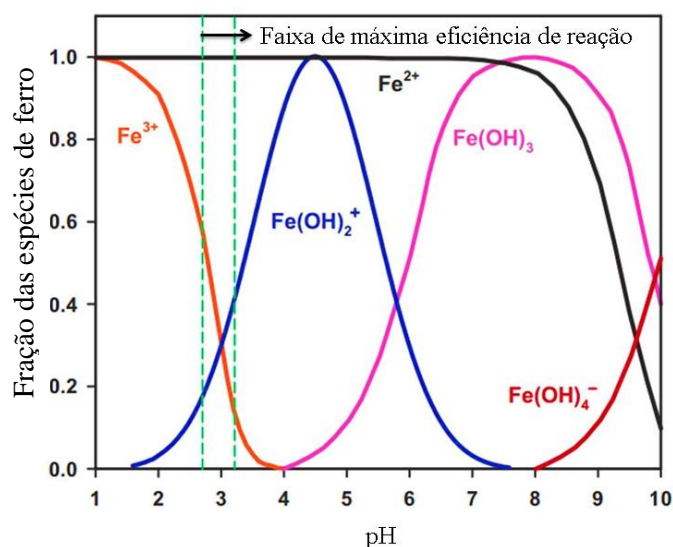
- ✓ alta abundância (quarto elemento mais abundante na crosta terrestre);
- ✓ apresenta compatibilidade ambiental em decorrência da baixa toxicidade;

- ✓ alta reatividade para as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- ✓ baixo custo comercial com ampla oferta de catalisadores de ferro (BOKARE; CHOI, 2014).

As principais variáveis que influenciam a eficiência do processo foto-Fenton são: a concentração de ferro, concentração de peróxido de hidrogênio e a radiação UV. Outros fatores são relacionados às condições da reação, representadas pelo pH, temperatura e quantidade de matéria orgânica (CAVALCANTE, 2012).

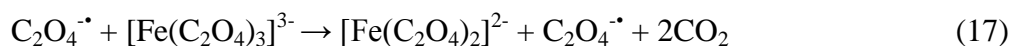
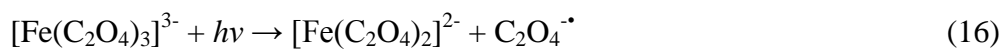
Um dos problemas encontrados na utilização do ferro é o fato de sua reatividade química ser estritamente dependente do pH do meio reacional (Figura 11), onde a faixa ótima de trabalho é de 2,8 a 3,2, em decorrência do aumento do pH provocar a precipitação do ferro na forma de hidróxidos insolúveis, portanto é necessário um ajuste do pH, além da necessidade de neutralização do efluente antes do descarte em corpos d'água (NOGUEIRA et al., 2007).

**Figura 11:** Especiação de ferro em função do pH.

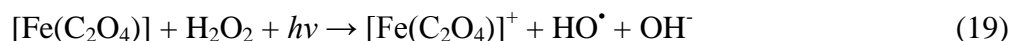


Fonte: BOKARE; CHOI, 2014.

A utilização de complexos orgânicos de ferro na degradação de contaminantes orgânicos é uma alternativa para solucionar este problema, pois promove a estabilização do ferro em uma ampla faixa de pH até valores próximos da neutralidade, aumentando a eficiência de degradação. O ferrioxalato de potássio ( $\text{FeOx}$ ) por exemplo é um complexo de  $\text{Fe}^{3+}$  muito utilizado nas reações foto-Fenton (APLIN et al., 2001; SOARES et al., 2015). Este 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 16-18).



É importante ressaltar que a irradiação destes policarboxilatos de ferro gera íons Fe(II) que na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultam na formação do reagente de Fenton (Equação 19) (KWAN; CHU, 2003; NOGUEIRA et al., 2007):



Estudos desenvolvidos por Trovó e colaboradores (2011) visando a fotodegradação do antibiótico amoxicilina ( $[\text{AMX}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[\text{COD}]_{\text{inicial}} = 26,3 \text{ mg C L}^{-1}$ ), aplicando o processo foto-Fenton solar apresentou uma mineralização de 73% e 81%, utilizando respectivamente  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{FeOx}$  ( $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na presença de  $120 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 2,5 e após 240 minutos de reação.

O trabalho enfatizou que o uso de complexos de ferro, promoveu maior eficiência de mineralização quando comparado com sais de ferro. Entretanto o trabalho ressalta que embora a amoxicilina tenha sido mais rapidamente mineralizada na presença de ferrioxalato, a amostra apresentou toxicidade significativa no decorrer do tratamento. Durante o estudo foram identificados 16 intermediários de reação, os quais foram os responsáveis pela toxicidade no tratamento.

Dentre os ensaios de toxicidade apresentados no estudo foram utilizados bioensaios comerciais com base na inibição da luminescência emitida pelas bactérias marinhas *Vibrio fischeri*. As análises químicas e bioensaios com aplicação deste agente químico biológico serão posteriormente discutidos.

Outro parâmetro importante de ser mencionado é com relação ao aumento do rendimento quântico da reação. O rendimento quântico de uma reação é uma medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica e é definido como o número de mols de um produto formado, ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos.

No processo foto-Fenton clássico (Equação 15) a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ , ocorre com um rendimento quântico relativamente baixo, em torno de 0,14 em 313 nm. Por outro lado, o uso de  $\text{FeOx}$ , o rendimento quântico aumenta consideravelmente atingindo 1,24 em 300 nm (NOGUEIRA et al., 2007).

Outra contribuição apresentada pelos complexos de ferro principalmente quando se utiliza radiação solar é com relação à eficiência da absorção da luz, pois eles

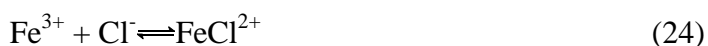
estendem a absorção para a região do visível, que corresponde a maior parte do espectro solar. O Ferrioxalato por exemplo absorve até 450 nm, utilizando mais eficientemente a radiação UV-Vis, que compreende a maior parte do espectro solar (~ 18% da luz incidente) (TROVÓ, 2005).

Alguns autores afirmam que o aumento da carga orgânica resultante da adição de ligantes orgânicos tem sido considerado desvantajoso. No entanto, estudos mostram que em geral, estes são totalmente mineralizados durante o processo juntamente com os demais compostos orgânicos (NOGUEIRA et al., 2007; DIAS, 2015).

A radiação incidente é um parâmetro significativo na formação de radicais hidroxila nas reações de Fenton, uma vez que quanto maior a energia cedida ao sistema, maior a ocorrência de quebras homolíticas o que aumenta a cinética de mineralização. Desta forma, o tipo de lâmpada utilizada é um fator importante a ser considerado, por exemplo na faixa de emissão das lâmpadas monocromáticas (LP) 254 nm, a absorvidade do peróxido de hidrogênio é baixa, sendo necessárias altas concentrações desse oxidante, para uma degradação satisfatória. Já para a faixa de emissão das lâmpadas UV policromáticas (200 a 300 nm), esse valor de absorvidade é maior (POTRICH, 2014).

Os estados de oxidação do ferro (ferroso ou férrico) podem influenciar na taxa de degradação. Quando se tem a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  é observada uma fase rápida de degradação inicial, entretanto a extensão desta fase depende da proporção molar Fe/contaminante. Quando se tem  $\text{Fe}^{3+}$  como fonte de ferro inicial, a taxa de oxidação é mais lenta em comparação com  $\text{Fe}^{2+}$ , pela necessidade da formação de íons ferrosos formados a partir da redução de íons férricos (ZAPATA, et al., 2009).

Outra limitação para a reação de Fenton reside na presença de alguns íons inorgânicos como: cloreto, brometo, fluoreto, sulfato e organosulfonato os quais dependendo de sua concentração podem complexar fortemente os íons ferro ou agir como sequestradores de radicais hidroxila como ressaltado anteriormente (Equações 20 a 26) (CAVALCANTE, 2012; GONÇALVES, 2016).





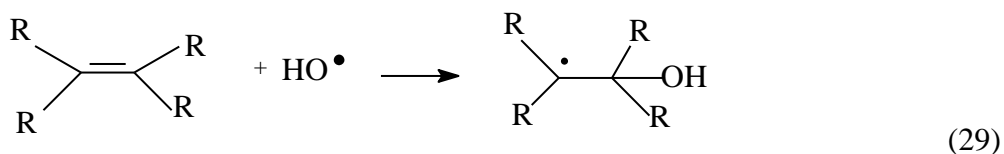
### 1.5 Reações do radical hidroxila com os contaminantes orgânicos

De acordo com Nogueira et al., (2007), os radicais hidroxila uma vez gerados pelos POAs podem reagir com os compostos orgânicos por meio de alguns tipos de reações:

*i)* Abstração de átomo de hidrogênio: ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos. Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de átomo de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 27). Em seguida, ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 28), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos.



*ii)* Adição eletrofílica: ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$  resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 29:



*iii)* Transferência eletrônica: ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como por exemplo, no caso de compostos halogenados onde tem-se um impedimento estérico, e a reação ocorre por transferência eletrônica (Equação 30):



### 1.6 O emprego de radiação solar nos processos fotoquímicos

A irradiação UV, é um requisito essencial para a eficiência do processo nas reações fotoquímicas.

O elevado custo das lâmpadas UV, tem atraído a busca por alternativas para substituir a radiação artificial. Dentre as lâmpadas mais utilizadas, têm-se as de vapor de

mercúrio, que emitem radiação UV na faixa de 200 e 300 nm. Entretanto deve-se levar em consideração o risco ambiental dessa fonte de energia, em decorrência da toxicidade do mercúrio, além do custo energético (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Levando em consideração esses fatores, sugere-se a utilização da energia solar como fonte de radiação.

O emprego de luz solar como fonte de radiação UV para uso em sistemas reacionais é vantajoso do ponto de vista ecológico e bastante pertinente do ponto de vista econômico, além de ser uma fonte de energia inesgotável (NOGUEIRA; TROVÓ; VILLA, 2005).

Com um fluxo de radiação UV próximo da superfície da terra de  $20$  a  $30 \text{ Wm}^{-2}$  com  $0,2$ - $0,3 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  de fótons com comprimentos de onda de 300 a 400 nm, a energia solar se torna uma alternativa interessante, auxiliando na formação de radicais hidroxila, contribuindo para a degradação da matéria orgânica (BAHNEMANN, 2004).

A literatura reporta vários trabalhos que propiciaram resultados satisfatórios com o emprego desta fonte de radiação. DOUMIC e colaboradores (2015) avaliaram o tratamento de efluente têxtil, onde o emprego de complexos de ferrioxalato no processo foto-Fenton mediado por luz solar, após  $3,2 \text{ kJ L}^{-1}$  de dose de energia acumulada permitiu obter 98% de remoção de cor,  $14 \text{ mg C L}^{-1}$  de COD residual e  $57 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  de DQO remanescente, aumentando significativamente a biodegradabilidade desta água residual.

A Figura 12 apresenta um dos primeiros projetos de foto-reatores solares desenvolvidos para aplicação fotoquímica de configuração parabólica denominados de Concentradores Parabólicos Composto (FREIRE, 2012).

**Figura 12:** Primeiros projetos de foto-reatores solares denominados Concentradores Parabólicos Composto.



**Fonte:** FREIRE, 2012.



Em países tropicais como o Brasil, o aproveitamento da energia solar para o tratamento de efluentes é bastante viável por possuir a maior parte do seu território localizada relativamente próxima da linha do Equador. Como consequência, é observado um alto nível de insolação, o que evidencia a viabilidade da aplicação de POAs com irradiação solar para o tratamento de efluentes (DIAS, 2015). Entretanto, um dos desafios é a aplicação desta tecnologia em escala industrial. Diante disso, a aplicação deste processo em reatores, denominados reatores solares, é motivo de vários estudos (FREIRE, 2012).

Oliveira et al., (2007), desenvolveram um trabalho interessante com aplicação de radiação solar. Eles compararam o desempenho do processo foto-Fenton para o tratamento de efluentes de indústria de tintas. Eles relataram maior remoção de DQO e COT, com o emprego do processo foto-Fenton mediado por radiação solar, quando comparado com o tratamento foto-Fenton com radiação artificial. Foi observado também que o processo foto-Fenton é bastante promissor principalmente quando luz solar é utilizado, visto que eficiência de 99% de remoções de DQO e COT foram obtidas, enquanto sob as mesmas condições experimentais, mas na presença radiação artificial 60% e 80% de remoção de DQO e COT, respectivamente foram encontradas.

É importante salientar que a literatura enfatiza alguns trabalhos relacionados ao tratamento do efluente de biodiesel, os quais consistem em processos físico químicos, eletroquímicos, biológicos ou o acoplamento entre estes processos, entretanto estudos mostram que eficiência limitada é alcançada com aplicação destes tratamentos convencionais, principalmente com relação à remoção da matéria orgânica presente e toxicidade (GONÇALVES et al., 2017b)

Tendo em vista a baixa quantidade de estudos que integram processo de coagulação-floculação com processo de oxidação avançada para o tratamento de efluente de biodiesel, torna-se interessante estudar e usufruir de outras técnicas constituintes desta tecnologia (Figura 10) avaliando o emprego de radiação artificial e solar visando à degradação dos contaminantes presentes neste efluente, sendo alternativas para um pré-tratamento ou um tratamento completo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Propor alternativas para o tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação dos processos de coagulação-floculação seguidos dos processos de fotólise direta (UV-C) ou de oxidação avançada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C e foto-Fenton solar).

### 2.2 Específicos

Para o tratamento de coagulação floculação: Avaliar a influência de diferentes fontes (cloreto, nitrato e sulfato) e concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  na eficiência de remoção de turbidez.

Para o tratamento com fotólise direta (UV-C):

1. Avaliar a influência de diferentes valores de pH e tempo de tratamento na eficiência de mineralização;
2. Avaliar a evolução da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*, biodegradabilidade e degradação da cadeia carbônica durante o tratamento avaliado.

Para o tratamento com  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C:

1. Avaliar a influência das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ferro na eficiência de mineralização;
2. Avaliar a influência do modo de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e diferentes valores de pH na eficiência de mineralização;
3. Avaliar a evolução da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*, biodegradabilidade e degradação da cadeia carbônica durante o tratamento avaliado.

Para o tratamento baseado nas reações de foto-Fenton solar:

1. Avaliar a influência da aplicação do processo foto-Fenton clássico com adições sequenciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na eficiência de remoção de DQO;
2. Avaliar a influência da aplicação do processo foto-Fenton modificado com adições sequenciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e do ligante oxalato, na biodegradabilidade e eficiência de remoção de DQO;
3. Avaliar a evolução da toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* durante o tratamento aplicado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e soluções

1. 1,10 fenantrolina -  $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$  (Synth): solução estoque 0,1% m/v;
2. Acetato de sódio anidro -  $CH_3COONa$  (Panreac): solução estoque 10% m/v;
3. Ácido sulfúrico -  $H_2SO_4$  (Synth): solução estoque 3 mol  $L^{-1}$ ;
4. Biftalato de potássio -  $C_8H_5KO_4$  (Synth): solução estoque 1.200 mg  $L^{-1}$ ;
5. Biftalato de potássio -  $C_8H_5KO_4$  (Synth) - preparo de solução padrão 1.000 mg  $L^{-1}$  para determinação de carbono total (CT). Carbonato de sódio anidro ( $Na_2CO_3$ ) (vetec) e bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) (Synth) - preparo de soluções padrão 1.000 mg  $L^{-1}$  para a determinação de carbono inorgânico (CI);
6. Cloreto de sódio -  $NaCl$  (Isifar);
7. Cloreto férrico hexahidratado -  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (Reagente): preparo de solução estoque 200 mmol  $L^{-1}$ ;
8. Cloridrato de hidroxilamina -  $NH_2OH \cdot HCl$  (Vetec): solução estoque 10% m/v;
9. Cromato de potássio -  $K_2CrO_4$  (Reagen): solução estoque 5% m/v para determinação de cloreto;
10. Dicromato de potássio -  $K_2Cr_2O_7$  (Vetec): preparo de soluções estoque 0,167 mol  $L^{-1}$  para análise de DQO;
11. Éter de petróleo - (Vetec);
12. Hidróxido de sódio -  $NaOH$  (Synth): solução estoque 1 mol  $L^{-1}$ ;
13. Metavanadato de amônio -  $NH_4VO_3$  (Vetec) - 0,06 mol  $L^{-1}$  em 0,36 mol  $L^{-1}$  de  $H_2SO_4$ ;
14. Nitrato férrico nonahidratado -  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Synth): preparo de solução estoque 200 mmol  $L^{-1}$ ;
15. Nitrato de prata -  $AgNO_3$  (Synth): preparo de solução estoque 0,0141 mol  $L^{-1}$ ;
16. Oxalato de potássio monohidratado -  $(K_2C_2O_4) \cdot H_2O$  (Synth)
17. Oxalato de titânio (Sigma-Aldrich) – preparo de solução estoque 50 g  $L^{-1}$ ;
18. Sulfato férrico pentahidratado -  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  (Dinâmica): preparo de solução estoque 200 mmol  $L^{-1}$ ;
19. Peróxido de hidrogênio 30 % (m/m) -  $H_2O_2$  (Synth);
20. Sulfato ferroso heptahidratado -  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (Vetec);
21. Sulfato de mercúrio -  $HgSO_4$  (Synth);

22. 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ );

23. Sulfito de sódio -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (Synth): preparo de solução estoque 2 mol  $\text{L}^{-1}$ .

### 3.2 Equipamentos

1. Agitador magnético 752A (FISATOM);
2. Analisador de carbono TOC-VCPH/CPN equipado com injetor automático ASI-V (SHIMADZU);
3. Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU):  $\pm 0,0001$  g;
4. Bloco digestor para DQO (HACH);
5. Bomba de aquário simples para borbulhamento de ar;
6. Bomba de vácuo (PRISMATEC);
7. Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
8. Cromatógrafo gasoso (Shimadzu-2014) equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID);
9. Dessecador;
10. Equipamento de Eletroforese Capilar equipado com dois detectores condutométricos sem contato compactos acoplados capacitivamente (CE- $\text{C}^4\text{D}$ );
11. Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
12. Estufa TE-396/1 (TECNAL);
13. Luminômetro EasyTox ET-400 para as análises ecotoxicológicas;
14. pHmetro (BEL ENGINEERING);
15. Turbidímetro 2.100Q (HACH).

### 3.3 Origem e caracterização do efluente

O efluente foi fornecido por uma empresa que fabrica biodiesel, no dia 11/08/16. O biodiesel foi produzido a partir da soja pelo processo de transesterificação alcalina por rota metílica. O efluente após processo de purificação para obtenção do biodiesel passou pela etapa de acidificação até pH próximo de 3 para a remoção de uma grande quantidade de óleos e graxas.

O efluente bruto foi armazenado em um reservatório apropriado. A primeira etapa do estudo consistiu em realizar a caracterização analítica do efluente bruto, sendo determinados os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, cor aparente, turbidez, condutividade, carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio

(DQO), demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias (DBO<sub>5</sub>), sólidos totais (ST), sólidos dissolvidos (SD), sólidos em suspensão (SS), cloreto, sulfato, ferro total, metanol, óleos e graxas, toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* e avaliação da cadeia carbônica.

Em uma segunda etapa do estudo, uma nova caracterização analítica do efluente bruto e após processo de coagulação-floculação foi feita, em decorrência da utilização de uma nova matriz do efluente em estudo, avaliando um menor número de parâmetros como pH, cor aparente, turbidez, DQO, óleos e graxas, DBO<sub>5</sub>, ferro total dissolvido e toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*.

### **3.4 Análises químicas e bioensaios**

#### **3.4.1 Determinação da turbidez**

A turbidez é um parâmetro muito importante de ser monitorada para posteriormente realizar-se a sua eliminação. Soluções turvas inibem a penetração da radiação durante os experimentos de fotodegradação, diminuindo assim a eficiência de degradação.

O método é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão, onde quanto maior a intensidade da luz espalhada maior será a turbidez do efluente. As medidas de turbidez foram realizadas logo após a retirada das amostras com o auxílio de um turbidímetro 2100Q (HACH).

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

#### **3.4.2 Determinação de cor aparente**

Além da turbidez, a remoção da cor durante o tratamento de coagulação-floculação é outro parâmetro importante de ser avaliado, sendo também um indicativo da qualidade de águas.

A medida foi realizada utilizando o método padrão de cor proposto por Clesceri e colaboradores (2005). Esse padrão é composto por solução aquosa contendo hexacloroplatinato de potássio (1 g L<sup>-1</sup>), cloreto cobaltoso hexahidratado (1 g L<sup>-1</sup>) e ácido clorídrico 3,6% (v/v).

Este método permite determinar a cor aparente pela absorvância da amostra em  $\lambda = 455$  nm.

O valor de absorvância da amostra é posteriormente confrontado com a curva de calibração previamente construída, representada no Anexo I – Figura 1.

### ***3.4.3 Determinação da condutividade elétrica***

A condutividade elétrica é uma medida da habilidade de uma solução de conduzir corrente elétrica devido à presença de íons. Essa propriedade varia com a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas na amostra, com a temperatura, mobilidade dos íons, valência dos íons e com as concentrações real e relativa de cada íon. Através desses parâmetros é possível avaliar a concentração dos íons presentes no efluente.

As medidas de condutividade das amostras em estudo foram realizadas utilizando um condutivímetro TEC4-MP (TECNAL), calibrado com solução padrão  $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

### ***3.4.4 Determinação de sólidos totais dissolvidos***

Para determinar a quantidade de sólidos totais dissolvidos na amostra seguiu-se o método descrito por Clesceri e colaboradores (2005). 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 balança analítica.

Seguidamente a amostra foi 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 filtração 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 para garantir a total filtração do efluente.

O filtrado foi transferido para a cápsula de porcelana a qual foi previamente mantida em estufa a  $180^\circ\text{C}$  até completa secagem da amostra, seguida de repouso em dessecador por 30 minutos e por fim a pesagem em balança analítica. 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. A quantificação dos sólidos totais dissolvidos foi realizada de acordo com o cálculo expresso na Equação 31:

Cálculos:

$$SD = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (31)$$

Na qual:

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

$M_1$  = massa da cápsula seca;

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

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

### 3.4.5 Determinação de sólidos em suspensão

A quantificação dos sólidos suspensos foi realizada de acordo com o método de Clesceri e colaboradores (2005). Um filtro de fibra de vidro de porosidade de  $0,7 \mu\text{m}$  foi previamente seco em estufa a  $103-105^\circ\text{C}$  juntamente com um vidro de relógio por 1 hora. Posteriormente foi levado ao dessecador por 30 minutos para resfriamento e pesagem em balança analítica. 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 para garantir a total filtração do efluente.

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  $103-105^\circ\text{C}$ . 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 quantificação dos sólidos suspensos foi realizada de acordo com o cálculo expresso na Equação 32:

$$SS = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (32)$$

Na qual:

$SS$  = 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.

### 3.4.6 Determinação de sólidos totais

Sólidos totais são todas as substâncias que permaneçam na cápsula após a total secagem de um determinado volume de amostra. Foi determinado de acordo com o método de Clesceri e colaboradores (2005).

Para a determinação de sólidos totais presentes na amostra, uma cápsula de porcelana foi seca em estufa a 103-105 °C por 1 hora. Seguidamente foi armazenada em dessecador para resfriamento e pesagem. Posteriormente uma alíquota de 25 mL da amostra foi transferida para a cápsula de porcelana previamente pesada, levando-a novamente para completa evaporação em estufa a 103-105 °C. 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. Para a obtenção da concentração dos sólidos totais presentes utilizou-se a Equação 33:

Cálculo:

$$ST = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (33)$$

Na qual:

$ST$  = sólidos totais (mg L<sup>-1</sup>);

$M_1$  = 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.

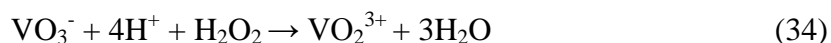
### 3.4.7 Determinação do peróxido de hidrogênio – $H_2O_2$

O peróxido de hidrogênio é um reagente bastante versátil, em decorrência disso as indústrias utilizam esse reagente no tratamento de águas, esgotos e efluentes indústrias, tanto na forma isolada quanto na forma combinada.

A escolha da metodologia depende das necessidades do processo em andamento. Controlando-se a temperatura e pH do meio reacional, sua concentração, tempo de reação e adição ou não de catalisadores, o  $H_2O_2$  pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável (MATTOS et al., 2003).



No presente trabalho, o consumo de peróxido foi determinado espectrofotometricamente com máximo de absorção em 450 nm mediado pela curva de calibração previamente realizada, (Anexo I – Figura 2), conforme metodologia proposta por Nogueira et al., (2005). Este método consiste na reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, levando a formação do cátion peróxivanádio (Eq 34), o qual é responsável pela coloração avermelhada na solução.



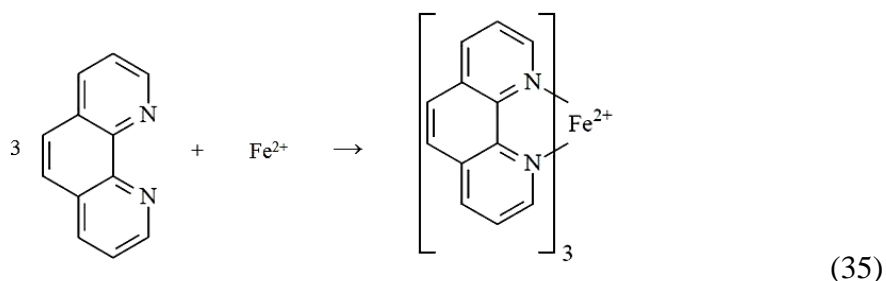
Os experimentos de dose controlada realizados com o total consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram conduzidos por meio da utilização de oxalato de titânio ao invés de metavanadato de amônio, embasados na metodologia descrita por USP Technologies – Solutions for a clean environment, (2016) e na curva de calibração apresentada no Anexo I – Figura 3.

O oxalato de titânio forma um complexo com o peróxido de hidrogênio de coloração amarelada e sua curva de calibração apresenta um menor limite de detecção e quantificação, em decorrência disso os experimentos com o total consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram preferíveis utilizando esta metodologia quando comparado com o metavanadato de amônio para garantir a total remoção.

#### 3.4.8 Determinação de ferro total ( $\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ ) dissolvido

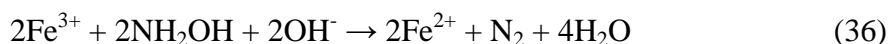
A determinação de ferro total dissolvido é um dos parâmetros importantes de serem avaliados, em decorrência de ser o coagulante utilizado no experimento de coagulação-floculação e ser o catalisador da reação de fenton.

Essa análise é determinada espectrofotometricamente, pela geração da ferroína de cor vermelha ( $[\text{Fe}(1,10\text{-fenantrolina})_3]^{2+}$ ) obtida pela complexação do  $\text{Fe}^{2+}$  e 1,10-fenantrolina (Eq. 35), com o máximo de absorção em 510 nm.



É importante salientar que a formação desse complexo só ocorre se o ferro presente na solução estiver no estado ferroso. Em decorrência disso, foi adicionado o

reagente hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) para ocasionar redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 36). As concentrações de ferro total foram determinadas a partir de uma curva analítica de calibração (Anexo I – Figura 4) utilizando soluções  $\text{Fe}^{2+}$  na faixa de 0,004 a 0,18 mmol  $\text{L}^{-1}$ .



Neste trabalho foi utilizada a metodologia baseada no método padrão descrito por Clesceri e colaboradores (2005): em um balão de 10 mL foram adicionados 300  $\mu\text{L}$  de solução de hidroxilamina, 2.000  $\mu\text{L}$  de solução de 1,10-fenantrolina, 1.600  $\mu\text{L}$  da solução de acetato de sódio e 6.100  $\mu\text{L}$  de amostra.

É importante ressaltar que para a determinação de  $\text{Fe}^{2+}$  seguiu-se o mesmo procedimento, entretanto sem a adição de hidroxilamina.

### ***3.4.9 Determinação dos íons cloreto e sulfato***

Os íons sulfato e cloreto foram quantificados por metodologia adaptada de Kubán et al., (2014). Os íons sulfato e cloreto foram quantificados por um método desenvolvido utilizando eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato (CE- $\text{C}^4\text{D}$ ).

O potencial aplicado foi equivalente a -25 kV, logo quando a tensão de separação foi aplicada, os ânions migraram pelo capilar com velocidades constantes mas diferenciadas, dependentes da mobilidade de cada analito. A partir da aplicação do campo elétrico, ocorreu a separação das espécies, os quais foram medidos no detector. Os detectores foram posicionados ao longo do capilar em 10 cm de cada extremidade.

O capilar de sílica fundida possui 50 cm de comprimento com comprimento efetivo de 10 cm e um diâmetro de 50  $\mu\text{m}$ . As amostras foram injetadas hidrodinamicamente (1,0 s a 25 kPa) na extremidade anódica do capilar.

### ***3.4.10 Determinação de metanol***

O metanol além de aumentar a carga orgânica do efluente, quando presente em água doce ou salgada pode acarretar em efeitos graves para a vida aquática em decorrência de sua toxicidade (FISPQ-USP, 2011).

Para a quantificação do metanol presente nas amostras, previamente foi feita uma curva de calibração (Anexo I – Figura 5), seguindo metodologia descrita e adaptada de Ramírez et al. (2012).

Foram utilizados 10 mL de amostra. O metanol foi recolhido por Head space de 5 minutos a 50 °C sob agitação. A micro-extração em fase sólida foi feita com seringa SPME (Supelco) tipo PDMS/DVB de 65 micrometros. Posteriormente, os voláteis foram injetados no cromatógrafo gasoso, (Shimadzu, modelo GC-2014), com detector de ionização de chama (GC-FID). Foi utilizada uma coluna RTx-WAX de 30 metros, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme equivalente a 0,25µm.

As condições de operação foram: temperatura inicial programada da coluna 60 °C durante 5 minutos, aquecimento com taxa de 10 °C/min até 120 °C; temperatura do injetor: 220 °C; temperatura do detector: 300 °C; gás de arraste: nitrogênio com velocidade linear de 2 mL min<sup>-1</sup>.

### ***3.4.11 Determinação de óleos e graxas***

Óleos e graxas consistem no conjunto de substâncias que um determinado solvente consegue extrair da amostra e que não se volatiliza durante a evaporação do solvente. Como retratado anteriormente óleos e graxas provocam obstrução em redes coletoras de esgotos e inibição em processos biológicos de tratamento, em decorrência disso no efluente em estudo foi monitorado a diminuição deste parâmetro.

O método utilizado foi baseado no método Padrão descrito por Clesceri et al., 2005, que consiste na extração dos óleos e graxas com solvente éter de petróleo em um funil de separação.

Inicialmente 100 mL da amostra foi acidificada para promover a quebra de emulsão e facilitar a separação do óleo. Seguidamente foram adicionados 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 secagem com 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 onde a massa residual remanescente que é equivalente ao teor de óleos e graxas presente foi determinada (Equação 37).

$$\text{Óleos e graxas (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (37)$$

Na qual:

$M_1$  = massa do béquer, em mg;

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

$V$  = volume da amostra utilizada em mL.

#### **3.4.12 Determinação do carbono orgânico dissolvido**

A determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi feita utilizando um analisador de carbono (Shimadzu TOC-VCPH/CPN). Este equipamento faz uma medida em termos do carbono orgânico total (COT), por meio do método direto, o qual consiste na quantificação de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). O COT é determinado pela subtração entre CT e CI. Em decorrência das amostras terem sido previamente filtradas em membrana com tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , a determinação é de carbono orgânico dissolvido (COD).

O cálculo das concentrações é realizado mediante curvas analíticas (Anexo I – Figura 6) feitas por diluição de soluções estoques de CT (Biftalato de potássio) e CI (Bicarbonato 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.

É importante ressaltar que a porcentagem de mineralização, conversão de COD a dióxido de carbono e água, durante os experimentos foi calculada em relação à concentração de COD inicial presente nas amostras, as quais foram diluídas 15 vezes.

#### **3.4.13 Determinação da Demanda Química de Oxigênio – DQO**

A DQO tem sido amplamente empregada como um dos indicadores da contaminação orgânica da água.

A ISO 6060 afirma que a definição de DQO mais aceita é a concentração de massa de oxigênio que é equivalente à quantidade de massa de dicromato consumida, por matéria dissolvida e em suspensão quando uma amostra de água ou lodo é tratada por esse oxidante em condições definidas. Sendo assim, o resultado da DQO é estimado determinando a quantidade de oxidante consumido e expressa em termos de oxigênio equivalente a quantidade de dicromato necessária para oxidar a matéria orgânica (ESTEVES et al., 2015; ISO 6060:1989; ZHANG et al., 2012).

Para a determinação da DQO, podem ser utilizadas duas curvas de calibração e isso depende do teor de matéria orgânica presente na amostra. Uma faixa alta é utilizada

quando se tem alta quantidade de matéria orgânica entre 100 a 1.200 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Neste caso 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<sup>6+</sup> 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.

Para a faixa de DQO baixa, entre 40 a 100 mg O<sub>2</sub> 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 absorvância em 420 nm, devido à maior absorção de Cr<sup>6+</sup> nessa faixa quando comparado com os íons Cr<sup>3+</sup>.

Em decorrência da alta quantidade de matéria orgânica presente no efluente, neste trabalho foi utilizada a curva analítica de calibração correspondente a faixa alta (Anexo I – Figura 7). Seguiu-se o procedimento baseado no método 5220D (Clesceri et al., 2005), onde foram adicionados os seguintes reagentes:

- 0,04 g de sulfato de mercúrio;
- 2,5 mL da solução ácido sulfúrico + sulfato de prata;
- 0,3 mL de água destilada;
- 0,5 mL de solução de dicromato de potássio (0,167 mol L<sup>-1</sup>);
- 2 mL da amostra diluídas 10 vezes.

As amostras foram digeridas durante 2 horas a 150 °C em bloco digestor e seguidamente esfriadas até a temperatura ambiente para posterior leitura no espectrofotômetro.

#### **3.4.14 Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO<sub>5</sub>**

A DBO<sub>5</sub> é um dos critérios utilizados para avaliar a qualidade da água por meio de informações sobre a fração biodegradável da carga orgânica.

As medições de DBO<sub>5</sub> foram realizadas seguindo o Método Padrão 5210D (Clesceri et al., 2005), com um Oxitop IS-6 WTW e uma incubadora DBO (TE-371 Modelo - TECNAL) para manter a temperatura a 20 °C.

As amostras foram colocadas em garrafas específicas (Figura 9), onde foram adicionados os reagentes tampão fosfato, NH<sub>4</sub>Cl, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, inibidor de nitrificação juntamente com o inóculo liofilizado e as pastilhas de NaOH. Essas pastilhas são colocadas no tubo de borracha aderente ao oxitop. Seguidamente o oxitop foi fechado e as amostras foram incubadas a 20 °C sob agitação magnética. É

importante ressaltar que para todas as amostras e a água destilada, o pH foi ajustado entre 6,8 - 7,2 e, a quantidade da adição dos reagentes mencionados depende da  $DBO_5$  (esperada) =  $DQO/2$  e, do volume do balão a ser utilizado. Finalmente cumprido o período de incubação de 5 dias, o oxigênio residual dissolvido é medido para todas as amostras, para se estimar a  $DBO_5$ .

#### **3.4.15 Determinação da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri***

*Vibrio fischeri* é uma bactéria marinha luminescente, utilizada em ensaios de detecção de compostos tóxicos que possam estar presentes em águas e efluentes. Este teste é possível em decorrência do metabolismo dessa bactéria ser sensível à ação de substâncias tóxicas onde ocorre redução na emissão de luz. Desta forma, quanto mais tóxica for à amostra, maior a perda de luminescência. Em termos microbiológicos, estas bactérias são gram-negativas, anaeróbias facultativas, pertencente à família *Vibrionaceae* (MENDONÇA et al., 2005; ROSA et al., 2016 ).

Neste contexto, foram feitos testes de ecotoxicidade aguda utilizando a bactéria *Vibrio fischeri* para monitorar a evolução da ecotoxicidade do efluente de biodiesel antes e após processo de coagulação floculação e durante o tratamento de fotodegradação.

Os testes de ecotoxicidade aguda foram feitos conforme o procedimento de ensaio ABNT NBR 15411-3, baseando-se na quantificação das variações na emissão de luz, por unidade de tempo, das bactérias *Vibrio fischeri*.

Os frascos contendo a biomassa liofilizada foram armazenados sob congelamento a cerca de -20 °C, sendo previamente ativada pelo tampão de reativação antes de sua utilização. Para realização dos testes, inicialmente, o equipamento BioFix®Lumi-10 juntamente com a incubadora foram ligados, visando a estabilização da temperatura dos mesmos (15 °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 corrigida com 2% de NaCl a fim de se obter um valor de  $20\text{ g L}^{-1}$ .

A alteração na luz foi medida após 30 minutos de exposição da bactéria à amostra, por meio de um luminômetro.

O ensaio para avaliação da toxicidade foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

1. Reativação da bactéria liofilizada: foi adicionado 1 mL do tampão de reativação (solução para re-suspensão da bactéria) à ampola contendo a biomassa da bactéria liofilizada. Seguidamente, foi feita a homogeneização com o auxílio de uma micropipeta de modo a evitar a formação de bolhas. Posteriormente a suspensão foi transferida para o módulo de incubação permanecendo em repouso entre 5 e 15 minutos antes da próxima etapa;

2. Diluição da bactéria reativada: foi feita uma diluição da solução ativada em solução salina de cloreto de sódio 2%, transferindo-se 0,2 mL da suspensão da bactéria ativada para uma cubeta contendo 2 mL da solução salina termoeestável (diluição 11 vezes), permanecendo em repouso por mais 15 minutos;

3. Transferência da solução bacteriana para as cubetas: foi transferido 0,1 mL da solução bacteriana diluída (solução resultante item 2) para as cubetas já termoeestáveis na incubadora, permanecendo em repouso por mais 15 minutos;

4. Leitura inicial: após o período de 15 minutos na etapa 3, foi realizada a primeira leitura da luminescência da bactéria, antes do contato da amostra com a solução bacteriana;

5. Adição das amostras: após a etapa 4, foram adicionados 0,9 mL das amostras às cubetas contendo a solução bacteriana;

6. Leitura final após 15 minutos: após adição da amostra e de um tempo pré-estabelecido de 15 minutos, foi feita uma nova leitura da luminescência da bactéria;

7. Leitura final após 30 minutos: após a etapa 6 e após mais um tempo de 15 minutos (totalizando 30 minutos de exposição), foi feita uma nova leitura da luminescência da bactéria.

Por fim foi realizado o cálculo entre a diferença da leitura inicial (antes da adição da amostra) e a leitura após a exposição da bactéria com a amostra em períodos de 15 e 30 minutos (leitura final). O resultado considera um fator de correção, que é a medida das alterações da luminescência do controle atóxico (solução salina) durante o mesmo período de exposição. O efeito inibitório de uma amostra pode ser determinado como fator de toxicidade ou como valores de  $CE_{20}$  e/ou  $CE_{50}$ .

#### ***3.4.16 Determinação da cadeia carbônica***

O processo de extração da fração orgânica foi adaptado da metodologia de Zhang et al., (2012). As amostras foram inicialmente extraídas com  $CH_2Cl_2$  sob condição neutra (pH = 7,0), seguidamente em condição alcalina (pH = 12,0) e

finalmente em condição ácida ( $\text{pH} = 2,0$ ), utilizando um funil de separação. Cada extração foi processada 3 vezes, com 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Seguidamente o extrato combinado (cerca de 270 mL) foi desidratado por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e concentrado até cerca de 1 mL a  $40^\circ\text{C}$  por evaporação rotativa.

Em seguida, foi feita a esterificação dos ácidos graxos presentes no extrato concentrado e, neste processo foi utilizada a metodologia adaptada de Hartman e Lago (1973).

Ao extrato concentrado, foram adicionados 2 mL de  $\text{NaOH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Após agitar a amostra, colocou-se em banho-maria a  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  durante 3 a 5 minutos e seguidamente fez-se o resfriamento. Posteriormente, foram adicionados 2,5 mL da solução esterificante (1,67 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em 50 mL de metanol e 2,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). A seguir, foi feita agitação, aquecimento e resfriamento. Para obter a separação das fases orgânica e aquosa, foram adicionados 2 mL de solução saturada de  $\text{NaCl}$  e 1,5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Em seguida, 2  $\mu\text{L}$  da fase orgânica que contém os ésteres metílicos foi utilizada na análise cromatográfica.

Os ésteres metílicos oriundos dos ácidos graxos foram analisados em cromatógrafo gasoso (marca Shimadzu, modelo GC-2014), com detector de ionização de chama (GC-FID). Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida RTX-WAX de 30 m com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$ .

As condições de operação foram: temperatura programada da coluna, início:  $70^\circ\text{C}$ , aquecimento com taxa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $240^\circ\text{C}$  permanecendo por mais 10 minutos a  $240^\circ\text{C}$ ; temperatura do injetor:  $250^\circ\text{C}$ ; temperatura do detector:  $280^\circ\text{C}$ ; gás de arraste: nitrogênio a vazão de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .

### 3.5 Tratamento de coagulação-floculação

Antes da realização das experiências baseadas nos POAs, o efluente de biodiesel foi pré-tratado por coagulação-floculação visando à remoção das propriedades organolépticas como à remoção da cor aparente, turbidez, SS e óleos e gorduras residuais. Diferentes sais de  $\text{Fe}^{3+}$  (nitrato, cloreto e sulfato) foram avaliados variando a concentração do íon coagulante de 0,25 a  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (GONÇALVES et al., 2017a).

Esses ensaios foram feitos em escala laboratorial utilizando um béquer contendo 100 mL do efluente de biodiesel mantido sob aeração ( $70 \text{ mL min}^{-1}$ ) e agitação magnética (350 rpm) durante 53 minutos (GONÇALVES et al., 2017a). Cinco minutos



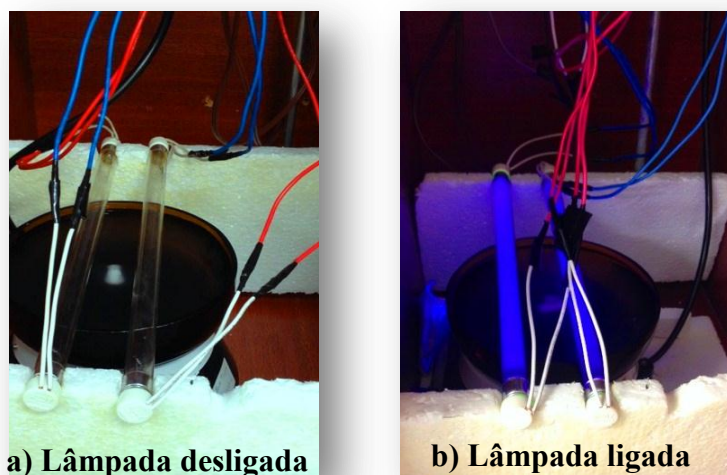
antes do final das experiências, a agitação magnética e a aeração foram desligadas para promover a sedimentação e/ou floculação do material particulado. O sobrenadante foi retirado de um ponto situado a cerca de 1,5 - 2,0 cm abaixo do topo do nível do líquido e submetido a análise (GONÇALVES et al., 2017a).

### 3.6 Tratamento de fotodegradação utilizando UV-C e $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C

Todos os experimentos foram feitos em escala laboratorial, expondo 500 mL do efluente pré-tratado na ausência ou presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , à radiação fornecida por duas lâmpadas germicidas de 8 W posicionadas em paralelo (separadas por uma distância de 3,5 cm) e a 1 cm do topo de um reator de vidro âmbar tipo tanque de 4,3 cm de profundidade e 15,5 cm de diâmetro (área de superfície de  $189 \text{ cm}^2$ ), mantida sob agitação magnética. O recipiente de vidro âmbar foi preenchido com a suspensão resultando numa profundidade de 3,8 cm (Figura 13).

Estas condições de análises foram baseadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (DA COSTA FILHO et al., 2016; GONÇALVES et al., 2017a e SILVA et al., 2017).

**Figura 13:** Sistema do reator fotoquímico tipo tanque utilizado nos experimentos de fotodegradação com as (a) lâmpadas desligadas e (b) lâmpadas ligadas.



**Fonte:** A autora.

Inicialmente foi feito um experimento controle com aplicação de  $10.000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no escuro, com a finalidade de avaliar a ação do peróxido de hidrogênio como oxidante da matéria orgânica.

Com a finalidade de avaliar a eficiência da lâmpada germicida no tratamento do efluente e a influência do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi feito um experimento somente com radiação UV-C na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Posteriormente foram feitas quatro séries de experimentos envolvendo apenas UV-C ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C: a primeira, avaliando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (variando de 5.000 a 20.000  $\text{mg L}^{-1}$ ), monitorando a mineralização (remoção de COD e DQO) juntamente com o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH inicial do efluente pré-tratado (pH = 2,9).

A segunda série de experimentos foi feita avaliando-se o efeito da forma de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma adição única de 10.000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e esta mesma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada em cinco adições múltiplas - 5 x 2.000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , monitorando a mineralização e o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As adições sequenciais foram realizadas após um consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 60% e 80%.

A terceira série foi efetuada avaliando o efeito do pH inicial (2,9, 5,0 e 7,0), mantendo a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 1.000 e 2.000  $\text{mg L}^{-1}$ , onde foram monitorados a mineralização e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O efeito do pH inicial também foi avaliado durante aplicação do processo UV-C.

O quarto conjunto de experimentos foi processado avaliando o efeito da dosagem controlada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  até o total consumo, aplicando as seguintes concentrações: 1.000, 2.000, 3.000, 4.000 e 7.000  $\text{mg L}^{-1}$ , a pH inicial de 2,9, com a finalidade de avaliar qual a melhor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  promoveria a maior mineralização da matéria orgânica avaliada por meio dos parâmetros COD, DQO,  $\text{DBO}_5$ , metanol, óleos e graxas e ácidos graxos na forma de ésteres metílicos, com concomitante avaliação da diminuição da ecotoxicidade aguda para a *Vibrio fischeri* e aumento da biodegradabilidade, dado pela razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ , do efluente.

A experiência utilizando apenas UV-C a pH inicial 2,9 foi repetida e estes mesmos parâmetros físico-químicos e biológicos foram também avaliados.

O intervalo de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avaliado neste estudo foi baseado no valor inicial de DQO após tratamento de coagulação-floculação (3.127  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), considerando que 1 g de DQO  $\equiv$  0,03125 mol  $\text{O}_2 \equiv$  0,0625 mol  $\text{H}_2\text{O}_2 =$  2,125 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  (GERNJAK et al., 2003). Assim, a quantidade teórica necessária para a mineralização completa é de 6.645  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Com exceção do quarto conjunto de experimentos, para as análises de COD adicionou-se excesso de solução de sulfito de sódio (2 mol  $\text{L}^{-1}$ ) de acordo com o número

de mols residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente na amostra. Para as análises de DQO e  $\text{DBO}_5$ , adicionou-se solução de sulfito de sódio equimolar ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual.

Ao determinar a concentração de peróxido de hidrogênio residual, é possível estimar o volume necessário de sulfito para a neutralização (Eq. 38). Essa etapa teve por finalidade remover o  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, cessando assim a reação de fotodegradação por reações de oxidação, garantindo a confiabilidade da composição da amostra no momento da coleta até o dia em que forem efetuadas as análises.



É importante mencionar que experiências de controle (apenas agitação) também foram feitas a pH inicial 2,9, para avaliar se a agitação exerce influência na remoção da fração orgânica solúvel volátil.

### 3.7 Tratamento foto-Fenton solar

Os experimentos foto-Fenton/solar foram feitos em escala laboratorial utilizando 800 mL do efluente após processo de coagulação-floculação, sob agitação magnética em recipientes de 5,5 cm de profundidade (0,13x 0,13 m) com um volume de 0,8 L e 0,016  $\text{m}^2$  de área superficial (SILVA et al., 2017).

A irradiação foi medida utilizando um radiômetro PMA 2100 (Solar Light Co.) com o sensor posicionado no mesmo ângulo da irradiância incidente no reator. É importante ressaltar que a irradiância solar varia durante o dia, ao longo do ano e de acordo com as condições climáticas e locais. O experimento foi feito no período de 9 às 15 horas em uma faixa de temperatura de  $33,2 \pm 5,3$  °C, durante o inverno e primavera, na cidade de Uberlândia (18°55'07"S; 48°16'38"W).

A irradiância foi monitorada na região UVA (320-400 nm), obtendo-se uma irradiação média de  $26 \pm 8$   $\text{W m}^{-2}$ . As alíquotas foram coletadas a um valor constante de dose de energia acumulada, para facilitar a comparação dos resultados (Nogueira et al., 2004).

Em todas as experiências, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi mantida entre 100 e 500  $\text{mg L}^{-1}$  por adições sequenciais deste aditivo, após 60-80% de seu consumo. Este procedimento foi feito para evitar reações paralelas ineficientes do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que diminui a eficiência do processo de degradação conforme mencionado anteriormente (Soares et al., 2015, Costa et al., 2017).

O primeiro conjunto de experimentos foi feito aplicando o processo foto-Fenton clássico em diferentes concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$ , variando de 0,5 a 2,0 mmol L<sup>-1</sup>.

O mesmo estudo foi feito no segundo conjunto de experimentos, mas utilizando inicialmente  $\text{Fe}^{3+}$  e efetuando-se múltiplas adições do ligante oxalato, adicionado como oxalato de potássio a cada 50 kJ m<sup>-2</sup> de dose de energia UVA acumulada (30 minutos de experimento) para produzir uma proporção molar ferro/ligante de 1:3, uma vez que o complexo ferrioxalato é rapidamente fotolizado (Safarzadeh-Amiri et al., 1997).

Um volume equivalente a 1,0 mol L<sup>-1</sup> de uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  foi adicionado às amostras (exceto nas análises de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ferro), de acordo com a estequiometria entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , e o número de mols do  $\text{H}_2\text{O}_2$  restante para garantir a remoção do  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual interrompendo as reações de Fenton e evitando a interferência do sulfito nas medidas de DQO e  $\text{DBO}_5$  (Vogel et al., 2000).

Na avaliação da toxicidade aguda, primeiro o pH das amostras foi ajustado em uma faixa entre seis e oito, seguido de filtração através de membranas com tamanho médio de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização analítica do efluente bruto de biodiesel

A Tabela 5 apresenta os resultados de alguns parâmetros físico-químicos obtidos na caracterização do efluente bruto de biodiesel.

**Tabela 5:** Principais parâmetros físico-químicos obtidos durante a caracterização do efluente bruto de biodiesel.

Parâmetros analisados	Efluente bruto
pH	2,9
Turbidez (NTU)	5.520
Cor (mg L <sup>-1</sup> Pt/Co)	46.382
Condutividade (μS cm <sup>-1</sup> )	1.380
*COD (mg C L <sup>-1</sup> )	1.423
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	5.959
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	2.890
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,48
Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> )	2.866
Sólidos totais dissolvidos (mg L <sup>-1</sup> )	860
Sólidos em suspensão (mg L <sup>-1</sup> )	1.020
Óleos e graxas (mg L <sup>-1</sup> )	1.444
Cloreto mg L <sup>-1</sup>	84
Sulfato mg L <sup>-1</sup>	438
Metanol (%)	0,23
Ferro Total (mg L <sup>-1</sup> )	0,041
Inibição da bioluminescência* (%)	89

\*análise realizada após filtração em membrana com tamanho de poro 0,45 μm.

A água residual de biodiesel é opaca com um aspecto leitoso e ácida, possui cor equivalente a 46.382 mg L<sup>-1</sup> Pt/Co, 5.520 NTU de turbidez, 2.866 mg L<sup>-1</sup> de sólidos totais, sendo 1.020 mg L<sup>-1</sup> de sólidos em suspensão e 860 mg L<sup>-1</sup> de sólidos totais dissolvidos, óleos e graxas correspondente a 1.444 mg L<sup>-1</sup> e elevada fração orgânica (COD = 1.423 mg C L<sup>-1</sup>, DQO = 5.959 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e DBO<sub>5</sub> = 2.890 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>), sendo considerada biodegradável, uma vez que a relação DBO<sub>5</sub>/DQO obtida foi equivalente a

0,48, valor acima da faixa de compostos considerados facilmente biodegradáveis ( $\text{DBO}_5/\text{DQO} = > 0,4$ ) (MARCO et al., 1997). Por outro lado, obteve-se uma inibição de 89% para *V. fischeri*, sendo considerado um efluente tóxico.

De acordo com as análises realizadas, observa-se que o efluente bruto de biodiesel está fora das condições de lançamento de efluente em corpos receptores, conforme a Resolução do CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, que estabelece que o pH do efluente deve estar entre 5 e 9, óleos e graxas até  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{DBO}_5$  abaixo de  $120 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

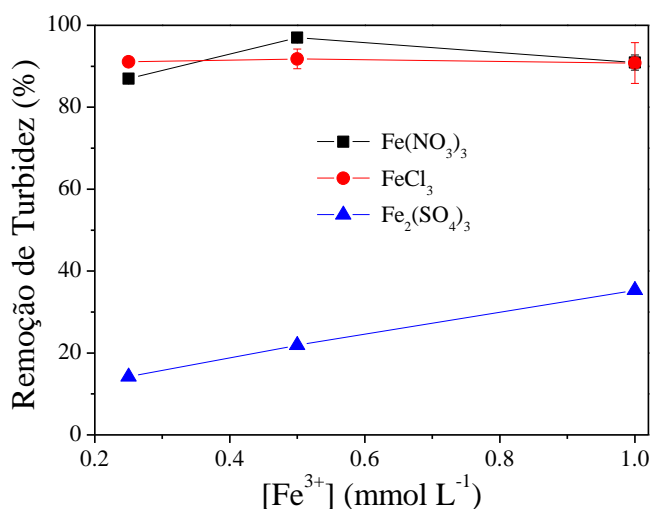
#### 4.2 Experimentos de coagulação-floculação

Está bem estabelecido que os materiais particulados e a coloração do efluente tendem a inibir o acesso da luz ao meio reacional afetando negativamente a aplicação dos processos de fotodegradação (MELO et al., 2009; TANG, 2003).

É importante ressaltar que em um trabalho anterior do grupo desenvolvido por Gonçalves (2016) com efluente de biodiesel utilizando o processo de coagulação-floculação, foi avaliada a eficiência de dois tipos de coagulantes  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  em diferentes valores de pH (5,0 e 9,7) além do tempo de tratamento e a presença de agitação e aeração, onde planejamentos experimentais foram utilizados para avaliar as interações entre todas as variáveis avaliadas, bem como para otimizar as condições experimentais. Para o  $\text{Al}^{3+}$ , a maior eficiência na remoção de turbidez foi observada em pH 9,7, ou seja o pH natural do efluente e concentração de  $243 \text{ mg L}^{-1}$  com um período de 70 minutos de tratamento, onde após 10 segundos da adição do coagulante o pH reduziu para 3,9. Já para o  $\text{Fe}^{3+}$  a maior eficiência na remoção de turbidez foi em pH 5,0 e concentração de  $56 \text{ mg L}^{-1}$  por um período de tratamento equivalente a 53 minutos onde após 10 segundos da adição do coagulante o pH reduziu para 3,2 (GONÇALVES et al., 2017a).

Com base nos resultados do trabalho anterior e considerando que o pH do efluente de biodiesel utilizado neste trabalho é 2,9,  $\text{Fe}^{3+}$  foi selecionado como agente coagulante, sendo avaliado diferentes sais de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) variando a concentração do íon coagulante entre 0,25 e  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Este experimento foi realizado em triplicata.

**Figura 14:** Influência da concentração de ferro e da fonte de sal na remoção de turbidez por coagulação-floculação, utilizando diferentes sais de  $\text{Fe}^{3+}$  ao pH natural inicial (2,9) do efluente de biodiesel pré-tratado.



**Fonte:** A autora.

Pode ser observado pelos resultados apresentados na Figura 14, que o contra íon do ferro influencia fortemente a eficiência de remoção de turbidez. Os melhores resultados foram obtidos usando sais de cloreto e nitrato, alcançando eficiências de remoção de turbidez acima de 87%.

Esse fenômeno pode ser explicado considerando que os íons nitrato têm uma tendência muito baixa para se coordenar com íons metálicos, e, assim ficam mais livres em solução, o que torna o processo de coagulação-floculação mais eficiente. Já o cloreto e o sulfato têm uma capacidade moderada a forte para se coordenarem com íons metálicos (DUAN e GREGORY, 2003). No entanto, um complexo solúvel mais estável é formado na presença de sulfato, como observado pelos valores das constantes das Equações 39-42 (DE LAAT et al., 2006). Desta forma o ânion sulfato afeta negativamente o processo de coagulação quando comparado ao cloreto e nitrato.



Dentre cloreto e nitrato, optou-se pelo nitrato, uma vez que cloreto atua como sequestrador de radicais hidroxila como representado na Equação 20.

Ademais na condição de  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrato férrico foram alcançados 97% de remoção de turbidez (Figura 14), sendo, portanto esta a melhor condição experimental para o processo de coagulação floculação avaliado.

Um comportamento semelhante foi observado durante o tratamento do lixiviado em aterro por coagulação-floculação usando diferentes íons coagulantes e sais (SILVA et al., 2017).

Assim, na sequência, um volume total de 30 L do efluente foi tratado por este processo utilizando  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrato férrico (Figura 15).

**Figura 15:** Fotos das etapas do processo de coagulação-floculação. Condições: pH = 2,9 (natural do efluente);  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; Tempo de tratamento = 53 minutos; Agitação = 350 RPM e Aeração =  $70 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Fonte:** A autora.

#### 4.3 Caracterização analítica do efluente de biodiesel após processo de coagulação-floculação

Após aplicação do processo de coagulação floculação, uma nova caracterização analítica do efluente foi efetuada (Tabela 6).

De acordo com a Tabela 6, após aplicação do processo de coagulação-floculação, os resultados foram satisfatórios, principalmente com relação às alterações nas propriedades organolépticas do efluente. Após o tratamento de coagulação-floculação, obteve-se uma redução expressiva acima de 98% em termos de cor e turvação aparente.

Considerando a fração orgânica solúvel, houve uma redução entre 44 e 48% para COD, DQO e  $\text{DBO}_5$ . Além disso, ocorreu uma remoção de 48% em termos de metanol, que é devido à agitação magnética e aeração, conforme verificado por um experimento controle feito com o efluente bruto sob agitação magnética e aeração, mas na ausência



do íon coagulante, o qual resultou na mesma porcentagem de remoção de metanol em comparação ao experimento feito na presença do íon coagulante.

**Tabela 6:** Principais parâmetros físico-químicos avaliados antes e após aplicação do processo de coagulação-floculação utilizando  $0,50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(NO}_3)_3$ .

Parâmetros analisados	Antes	Após	% de Remoção
pH	2,9	2,9	--
Turbidez (NTU)	5.520	58	99
Cor ( $\text{mg L}^{-1} \text{ Pt/Co}$ )	46.382	968	98
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	1.380	1.391	--
*COD ( $\text{mg C L}^{-1}$ )	1.423	790	44
DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	5.959	3.127	48
DBO <sub>5</sub> ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	2.890	1.590	45
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,48	0,51	--
Sólidos Totais ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2.866	850	70
Sólidos totais dissolvidos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	860	840	2,3
Sólidos em suspensão ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.020	20	98
Óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.444	661	54
Cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	84	54	36
Sulfato ( $\text{mg L}^{-1}$ )	438	252	42
Metanol (%)	0,23	0,12	48
Ferro Total ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,041	5,3	--
Inibição da bioluminescência* (%)	89	89	

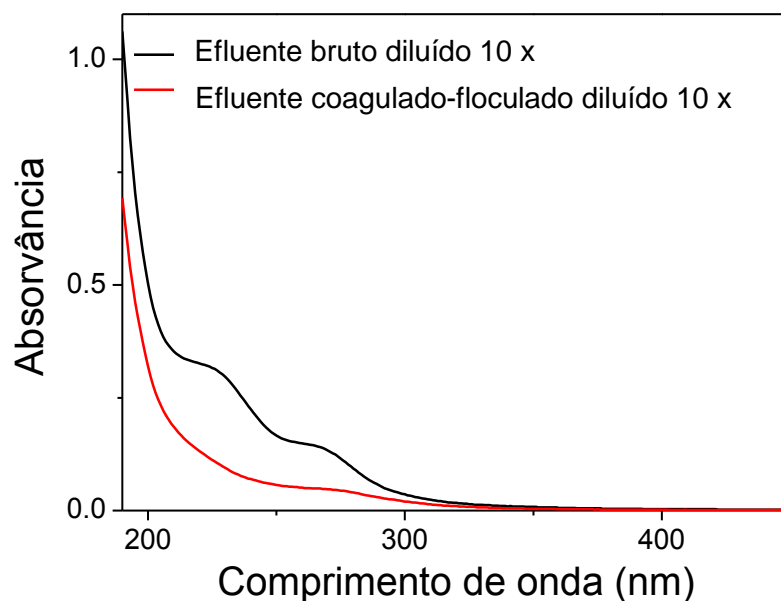
\* análise realizada após filtração em membrana com tamanho de poro  $0,45 \mu\text{m}$ .

Por outro lado, embora o efluente pré-tratado seja considerado biodegradável, como mostrado pela relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,51, ainda contém altos valores de carga orgânica e ecotoxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri* (Tabela 6), estando o efluente incompatível com a legislação vigente para ser descartado em mananciais a qual estabelece o limite de  $120 \text{ mg L}^{-1}$  para DBO<sub>5</sub> e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para óleos e graxas. Assim, o acoplamento com um tratamento adicional como é o caso dos POAs é necessário para assegurar a minimização destes parâmetros.

O espectro de absorção obtido por leitura em espectrofotômetro UV-vis do efluente bruto e após processo físico químico (Figura 16), também mostra uma redução significativa de contaminantes do efluente após processo de coagulação-floculação, na

absorção de radiação em função do comprimento de onda na região entre 200 e 270 nm onde os compostos apresentam maior afinidade de absorção. É importante ressaltar que as substâncias absorvem radiação em decorrência da presença de grupos cromóforos, que são grupamentos funcionais que apresentam absorção característica em regiões específicas do espectro eletromagnético (SOUZA, 2011).

**Figura 16:** Espectro de absorção (190 a 800 nm) do efluente bruto e após processo de coagulação-floculação.



**Fonte:** A autora.

A Tabela 7 apresenta alguns grupos funcionais que absorvem radiação eletromagnética em respectivos comprimentos de onda e alguns desses grupos podem estar presentes no efluente de biodiesel em estudo, como por exemplo os grupamentos carboxílicos, na forma de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos resultantes da decomposição da matéria orgânica (PENATTI, 2015; CARON et, al., 2015).

**Tabela 7:** Grupamentos orgânicos que absorvem radiação no espectro eletromagnético na região do ultravioleta.

<b>Grupamento Orgânico</b>	<b>Região de Absorção no Espectro eletromagnético (nm)</b>
<b>Carboxila (-COOH)</b>	200-210
<b>Aldeído (-CHO)</b>	210; 280-300
<b>Amino (-NH<sub>2</sub>)</b>	195
<b>Brometo (-Br)</b>	208
<b>Dissulfeto (-S-S-)</b>	194; 255
<b>Éster (-COOR)</b>	205
<b>Éter (-O-)</b>	185
<b>Nitro (-NO<sub>2</sub>)</b>	210
<b>Nitroso (-NO)</b>	302
<b>Tiocarbonila (=C=S-)</b>	205
<b>Tioeter (-S-)</b>	194; 215
<b>Tiol (-SH)</b>	195

**Fonte:** SOUZA, 2011.

#### **4.3.1 Influência do processo de agitação magnética e aeração na remoção de COD**

A agitação magnética e a aeração são processos importantes de serem considerados, pois influenciam na eficiência do processo de coagulação-floculação. A agitação magnética contribui para a colisão dos flocos para a posterior formação dos aglomerados em particulados de maior dimensão e volume, já a aeração contribui para uma melhor separação das fases (oleosa e aquosa), facilitando desta forma o processo de sedimentação.

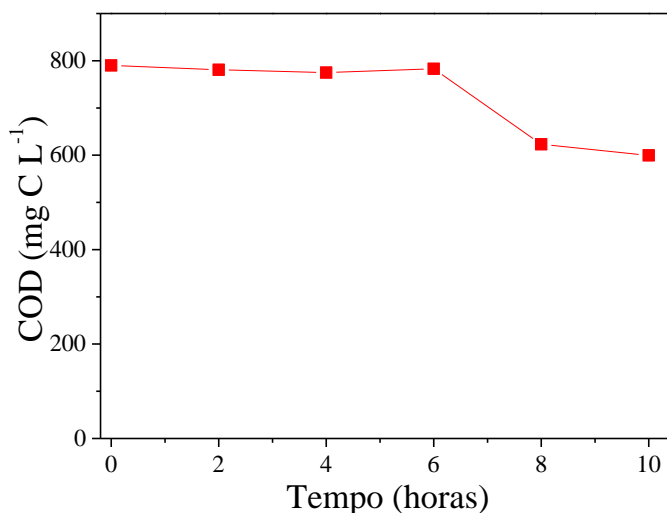
É importante ressaltar a necessidade do controle da velocidade de agitação visto que altas velocidades favorecem o cisalhamento das partículas, destruindo os flocos formados anteriormente (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Com o intuito de avaliar a influência do processo de agitação magnética e aeração na remoção de COD do efluente bruto de biodiesel foram realizados experimentos com ambos os processos na ausência de irradiação. Neste experimento as condições de operação foram: agitação magnética = 350 RPM, aeração = 70 mL min<sup>-1</sup> e [COD]<sub>inicial</sub> = 1.423 mg C L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos foram: [COD]<sub>(agitação magnética)</sub> =

$1.419 \text{ mg C L}^{-1}$ ;  $[\text{COD}]_{(\text{aeração})} = 1.392 \text{ mg C L}^{-1}$ ;  $[\text{COD}]_{(\text{agitação magnética e aeração})} = 1.318 \text{ mg C L}^{-1}$ . Com base nos resultados obtidos, pode ser observado que não houve significativa remoção de COD do efluente, indicando que ambos os processos são essenciais apenas na etapa de coagulação-floculação.

Para se avaliar a influência da agitação magnética no processo de coagulação-floculação, visto que este parâmetro é utilizado durante todo o processo de fotodegradação o experimento foi repetido utilizando o efluente após processo de coagulação-floculação, durante 10 horas experimentais somente na presença de agitação magnética. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 17.

**Figura 17:** Avaliação da remoção de COD na presença de agitação magnética com efluente após processo de coagulação-floculação após 10 horas experimentais. Condição inicial  $[\text{COD}] = 790 \text{ mg C L}^{-1}$ .



**Fonte:** A autora.

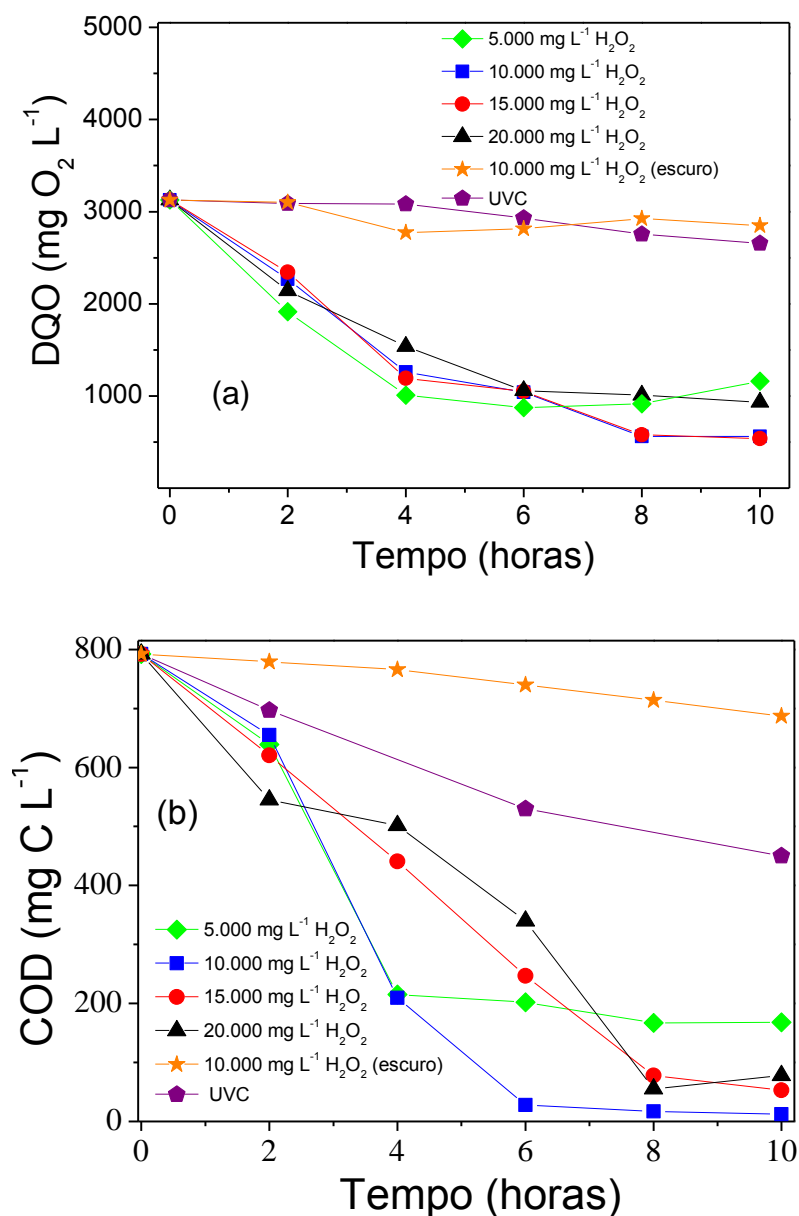
Observa-se que somente a agitação magnética não é eficiente para a remoção da fração orgânica solúvel do efluente após processo de coagulação-floculação, sendo necessário o acoplamento com outros processos a fim de se obter melhores resultados no tratamento, a pequena redução observada após 6 horas de reação pode ser explicada pela volatilização do metanol.

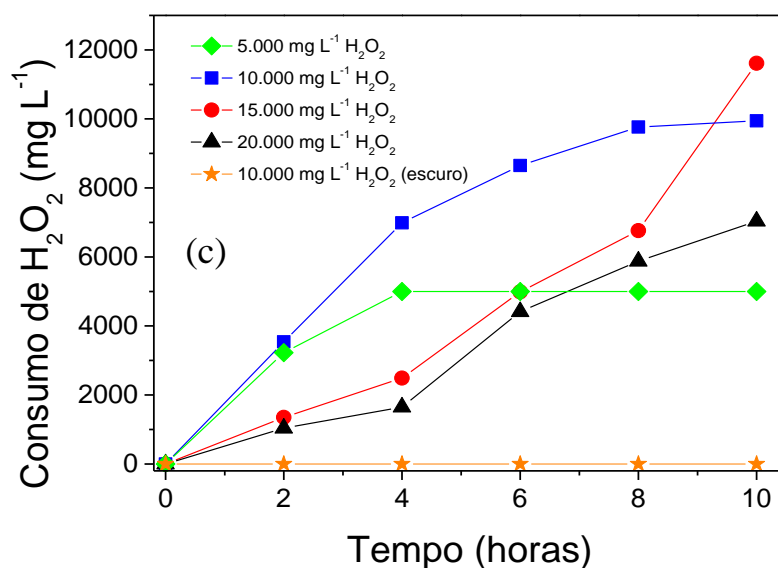
#### 4.4 Experimentos de fotodegradação com aplicação dos processos fotólise direta UV-C e $H_2O_2$ /UV-C

##### 4.4.1 Influência da concentração de $H_2O_2$ na remoção da matéria orgânica

Os experimentos envolvendo a degradação dos contaminantes presentes no efluente de biodiesel através da fotólise do  $H_2O_2$  com lâmpada germicida (UV-C) propiciaram alta remoção de contaminantes presentes no efluente de biodiesel (Figura 18).

**Figura 18:** Influência da concentração de  $H_2O_2$  na remoção de (a) DQO (b) COD e (c) consumo de  $H_2O_2$ , no experimento de fotodegradação utilizando lâmpada germicida UV-C. Condições iniciais:  $[DQO] = 3.127 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $[COD] = 790 \text{ mg C L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 2,9$ .





Fonte: A autora.

Com relação ao experimento controle realizado com aplicação de 10.000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no escuro, pode ser observado que o processo de mineralização foi ineficiente haja visto que não houve remoção de DQO e apenas 5% de COD (Figura 18b), onde também não foi observado consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 18c). Isso pode ser explicado em decorrência do  $\text{H}_2\text{O}_2$  mostrar excelente ação oxidante para íons inorgânicos e deficiência em oxidar a fração orgânica.

Por outro lado, o uso somente de UV-C proporcionou 37% de mineralização (Figura 18 b). Este resultado está de acordo com as características espectrais do efluente após o tratamento de coagulação-floculação e emissão da lâmpada germicida, que está na faixa UV-C, com emissão máxima a 254 nm (Figura 8).

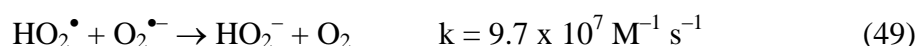
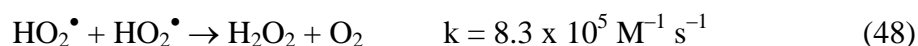
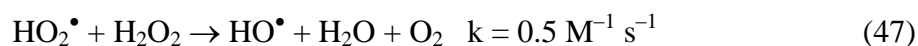
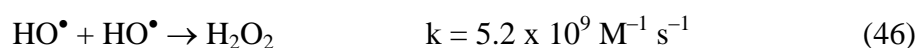
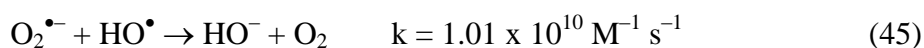
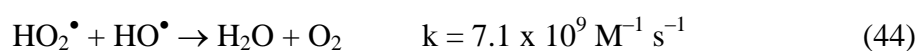
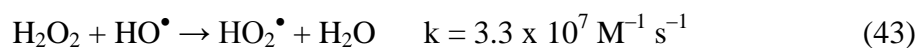
Em paralelo, o acoplamento de UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (entre 5.000 e 20.000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) também foi avaliado na mineralização. Para todas as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avaliadas, um aumento na mineralização foi obtido quando comparado apenas com o experimento UV-C (Figura 18 a e b). Este aumento é devido à degradação pelo radical hidroxila gerado durante a decomposição do peróxido de hidrogênio (Eq. 8).

Para a menor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avaliada, igual a 5.000  $\text{mg L}^{-1}$ , a mineralização foi menos satisfatória como consequência do total consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 4 horas experimentais (Figura 18 c).

Por outro lado, uma mineralização quase completa foi obtida para as concentrações de 10.000, 15.000 e 20.000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 18 a e b), mas com perfis diferentes. Usando 10.000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi necessário um tempo menor (6

horas experimentais) quando comparado com 15.000 e 20.000 mg L<sup>-1</sup> (8 horas experimentais), Figura 18 b).

Isto é explicado pelo equilíbrio estabelecido entre a concentração de HO<sup>•</sup> formada e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada (SHU et al., 2005), uma vez que um aumento na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não aumenta a concentração de HO<sup>•</sup>. Além disso, um excesso deste reativo tende a reduzir a eficácia da degradação devido às reações paralelas que podem acontecer como apresentado nas Equações 43-49 (BASTURK e KARATAS, 2015, MELO et al., 2009).



Com base nos resultados obtidos, uma cinética mais rápida ocorreu na presença de 10.000 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 18b). Além disso, um consumo completo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi obtido nessa concentração (Figura 18c), sendo possível a descarga do efluente para o ambiente aquático após o ajuste do pH entre 5 e 9.

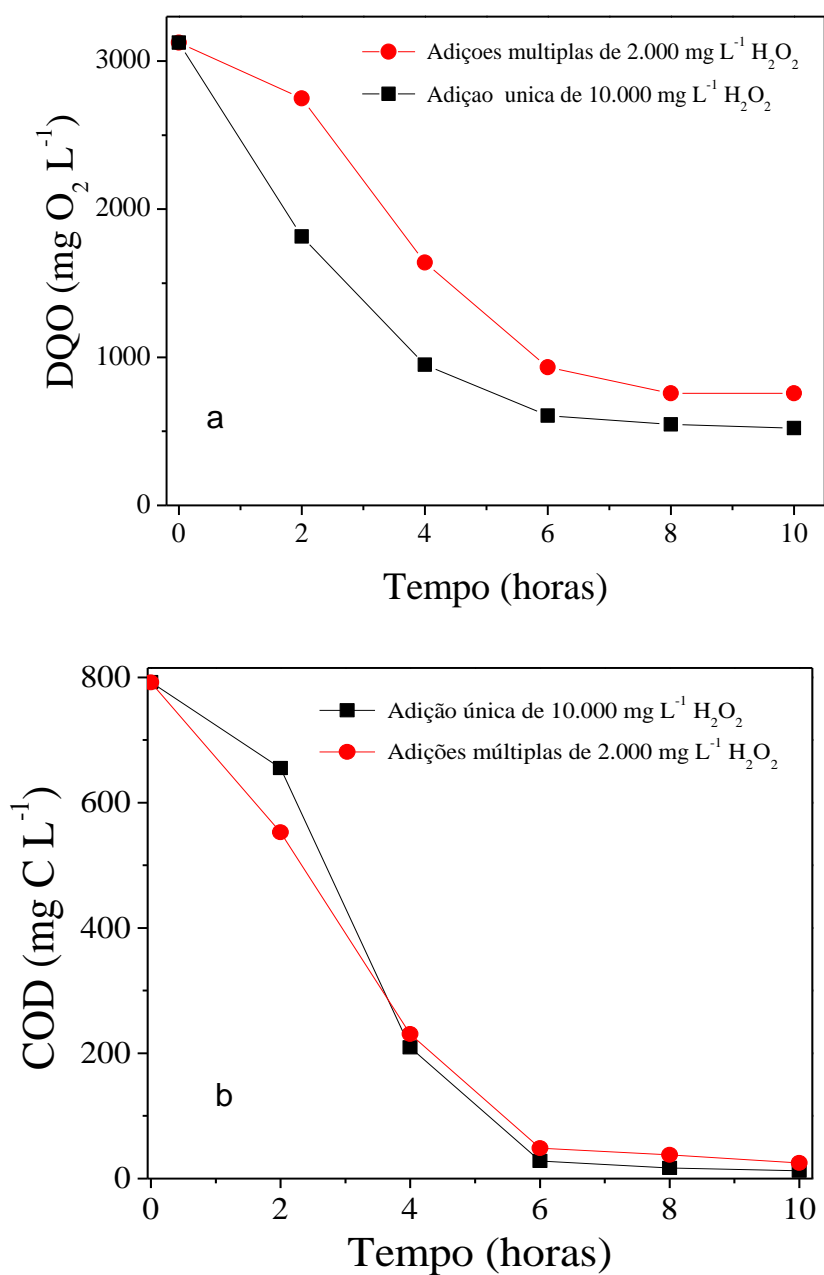
Com relação aos experimentos de DQO, pode-se observar que houve diferença na cinética de mineralização em comparação com os resultados de COD. Como já mencionado, a DQO é uma medida indireta, onde além da oxidação da matéria orgânica, tem-se também a oxidação da fração inorgânica, ou seja, os resultados estão sujeitos a interferências. Por outro lado, COD é uma medida direta e permite determinar mais rapidamente e reproduzir de maneira mais fidedigna os resultados (SILVA, 2005 b; GEERDINK et al., 2017).

Uma vez que adições sucessivas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem aumentar a eficiência do tratamento (SANTOS et al., 2011), a forma de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também foi avaliada (Figura 19). Para tanto, foram feitos dois experimentos para maximizar a mineralização do efluente durante o tratamento induzido por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C.

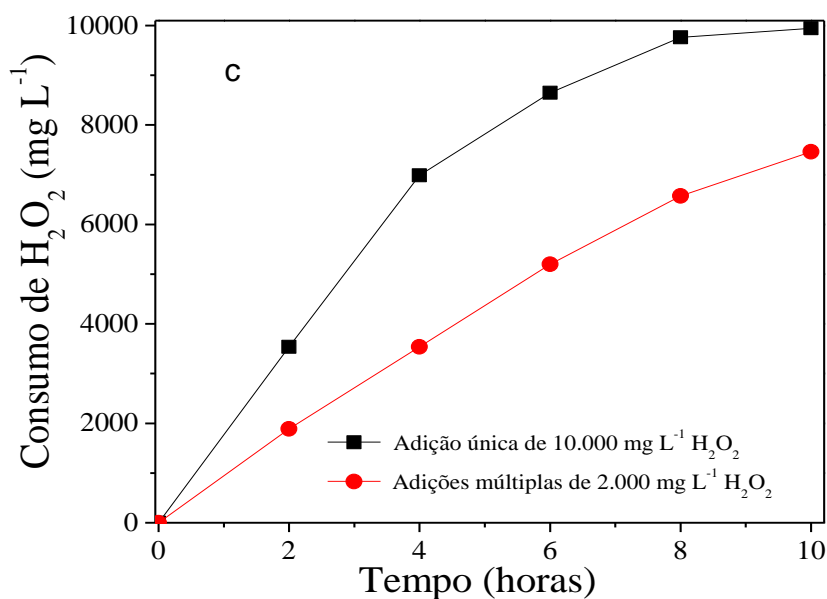
No primeiro caso, todo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado a zero tempo de reação (adição única de 10.000 mg L<sup>-1</sup>). No segundo, foram feitas adições múltiplas de 2.000 mg L<sup>-1</sup>. A

primeira adição de  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$  foi adicionada inicialmente e as outras quatro adições foram feitas após um consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 60 e 80%. A Figura 19a apresenta os resultados de DQO, a Figura 19b apresenta os resultados de COD e a Figura 19c os resultados do consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  deste experimento.

**Figura 19:** Influência da remoção de DQO (a) COD (b) e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c), no experimento de fotodegradação utilizando lâmpada germicida UV-C. Condições iniciais:  $[\text{DQO}] = 3.127 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $[\text{COD}] = 790 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{pH} = 2,9$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = adição única de  $10.000 \text{ mg L}^{-1}$  e múltiplas de  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$ .







Fonte: A autora.

A Figura 19b mostra que um mesmo perfil de decaimento e eficiência de mineralização foi obtido variando a forma de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por outro lado, foi necessária uma menor quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizando adições sequências (foram feitas apenas 4 adições) para obter os mesmos resultados, uma vez que houve consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 9,943 e 7,462 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, utilizando adições únicas e múltiplas (Figura 19c).

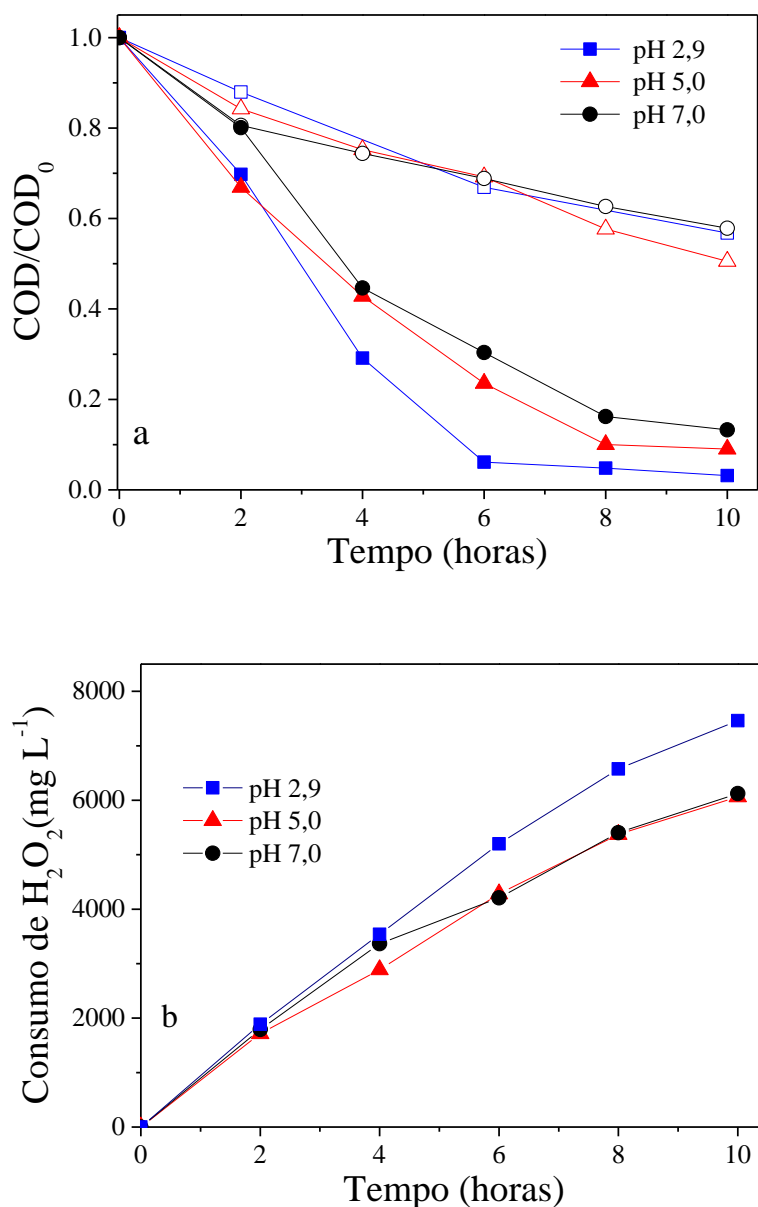
Esses resultados mostram que o uso de adições múltiplas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> minimiza a ocorrência de reações ineficientes (Eq. 43-49), contribuindo para a redução do custo com produtos químicos. Além disso, o valor de 7.462 mg L<sup>-1</sup> está próximo da quantidade teórica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (6.645 mg L<sup>-1</sup>), considerando o valor de DQO obtido após a coagulação-floculação (3.127 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) e que 1 g de DQO = 0,03125 mol de O<sub>2</sub> = 0,0625 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, é equivalente a 2,125g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Assim, as experiências seguintes que avaliam o efeito do pH foram feitas utilizando múltiplas adições de 2.000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.4.2 Influência do pH na remoção da fração orgânica solúvel

O pH do meio, exerce grande influência na degradação dos contaminantes, em decorrência de interferir nas reações envolvidas, o que consequentemente afeta a eficiência de degradação dos compostos orgânicos (NOGUEIRA, et al., 2007).

A Figura 20 mostra os perfis de mineralização do efluente pré-tratado utilizando os símbolos UV-C (símbolos abertos) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  (símbolos sólidos) a diferentes valores iniciais de pH (2,9, 5,0 e 7,0).

**Figura 20:** Efeito do pH na (a) mineralização durante UV-C (símbolos abertos) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  (símbolos sólidos) e, (b) consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ . Condições iniciais: COD = 790 mg C L<sup>-1</sup> a pH 2,9, 997 mg C L<sup>-1</sup> a pH 5,0 e 1.210 mg C L<sup>-1</sup> a pH 7,0;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = adições múltiplas de 2.000 mg L<sup>-1</sup> quando a concentração residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  chegasse entre 300 e 700 mg L<sup>-1</sup>.



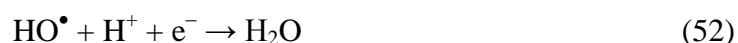
Fonte: A autora.

Pode-se observar uma maior eficiência de mineralização para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, mas não para o UV-C (Figura 20a), onde melhores resultados foram obtidos a pH inicial 2,9. Isto é devido à diferença nos valores iniciais de COD obtidos a pH 2,9, 5,0 e 7,0 respectivamente (792, 997 e 1.210 mg C L<sup>-1</sup>).

O aumento nos valores de COD à medida que o pH aumenta é devido à maior solubilidade de óleos e graxas e sólidos em suspensão (apresentada após a fase de coagulação-floculação - Tabela 6), em meio neutro quando comparado com condições ácidas (VELJKOVIC et al., 2014; RATTANAPAN et al., 2011).

Como esperado, para uma carga orgânica inicial mais elevada, a degradação demanda maior tempo (Figura 20a).

Embora uma menor eficiência de mineralização tenha sido atingida por uma alta carga orgânica (Figura 20a- símbolos sólidos), vale ressaltar que nas mesmas condições operacionais foi necessário menos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para mineralizar o COD à medida que a carga orgânica inicial aumentou (9,73, 6,68 e 5,83 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido/mg de COD mineralizado) a pH inicial 2,9, 5,0 e 7,0, respectivamente (Figura 20b), o que pode estar relacionado com: (i) a presença do íon HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, adicionado durante o passo de acidificação, onde alta concentração de H<sup>+</sup> no meio pode reagir com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq. 50) ou atuar como eliminadores de radicais HO<sup>•</sup> (Eq. 50-52), desta forma o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não é utilizado de uma maneira tão eficiente (SOARES et al., 2017).



Dada a relação direta entre o pH e o aumento da carga orgânica, a diminuição do grau de mineralização é aparente, uma vez que entre os valores de pH 2,9 e 7,0 avaliados, a diminuição observada é de 10%, equando o incremento da carga orgânica é de aproximadamente 57%. Assim, em termos de remoção de carga orgânica, melhores resultados foram obtidos em condições quase neutras, enquanto considerando a porcentagem de remoção, melhores resultados foram obtidos em pH natural do efluente (2,9).

Desta forma, considerando uma aplicação real, é melhor aplicar o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C a pH natural (2,9), já que o valor inicial de COD é menor, o que exige um tempo de tratamento menor para atingir os valores relacionados ao limite de descarga, sendo possível tratar um maior volume de efluente (Figura 20a).

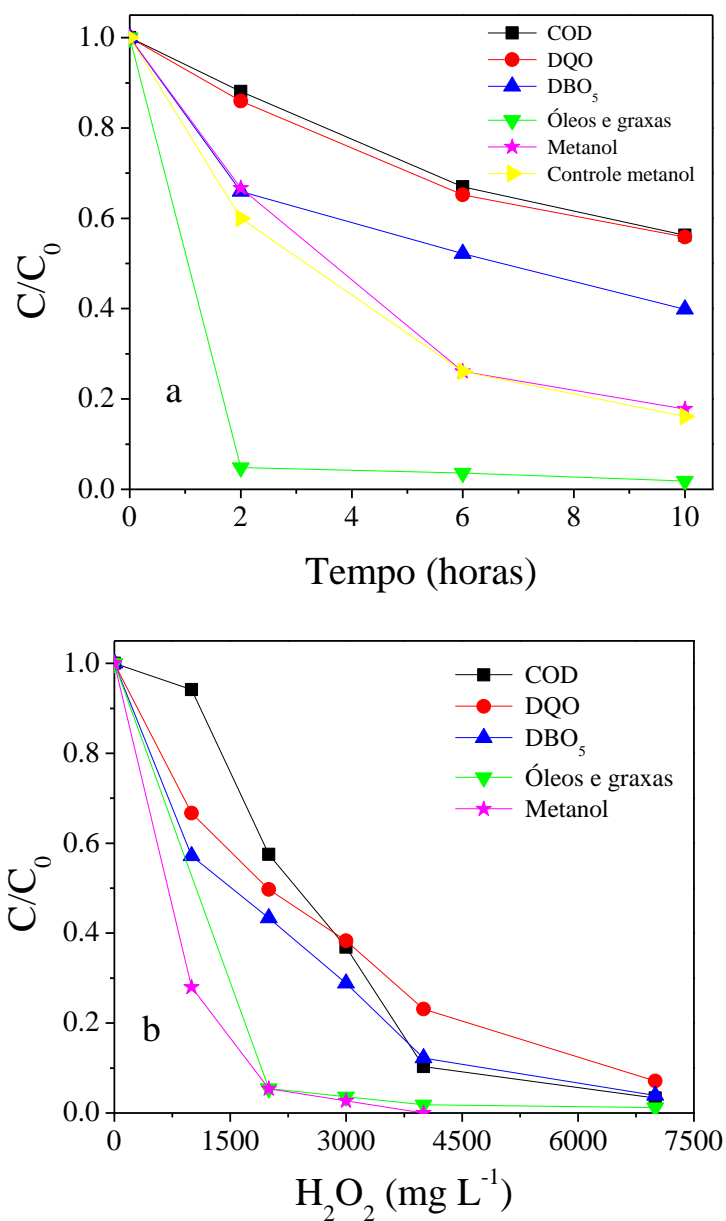
#### **4.4.3 Biodegradabilidade e avaliação da ecotoxicidade aguda durante os ensaios UV-C e $H_2O_2$ /UV-C**

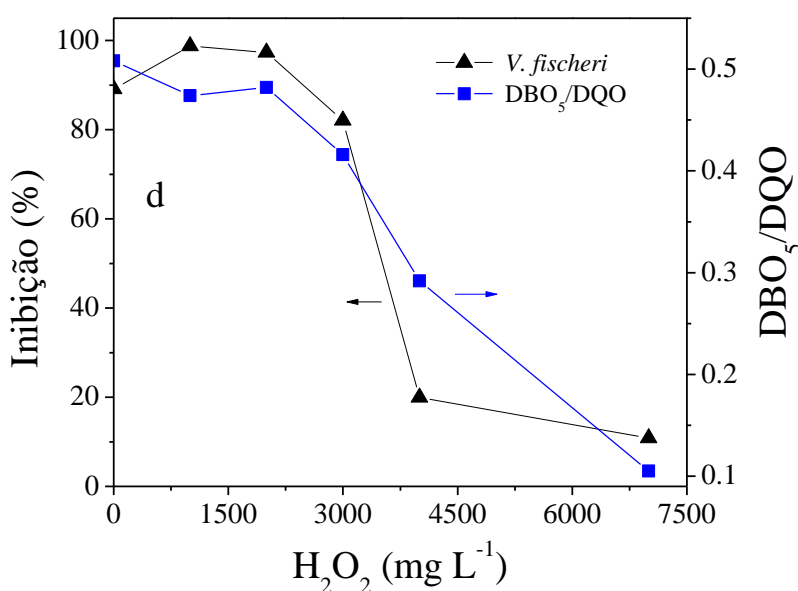
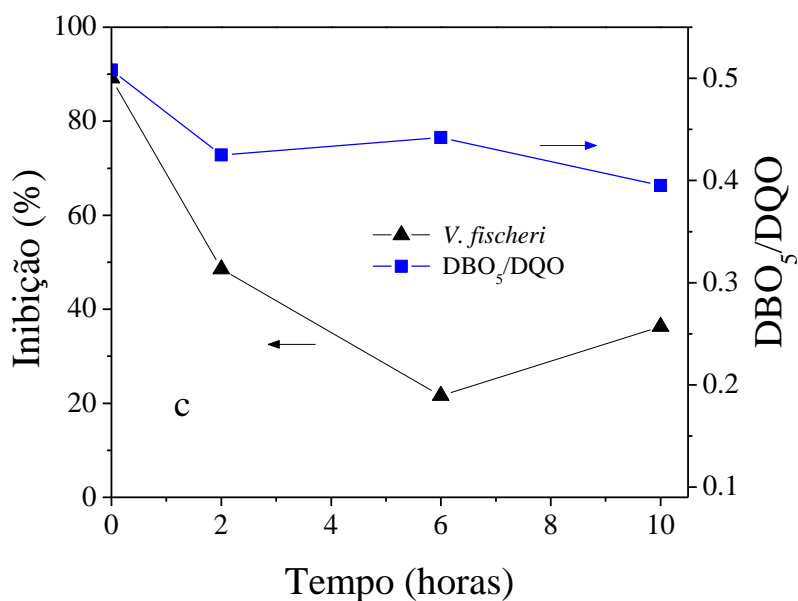
Embora os POAs possam ser utilizados como alternativas para o tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes e tóxicos, os altos custos necessários com energia e produtos químicos para atingir uma mineralização completa limitam sua aplicação. Assim, estas tecnologias têm sido utilizadas como um pré-tratamento para degradar parcialmente os compostos iniciais em compostos mais biodegradáveis e menos tóxicos, sendo possível uma integração com um tratamento biológico, o que contribui para a redução dos custos do tratamento (DA COSTA FILHO et al., 2016; OLLER et al., 2011).

O valor inicial de  $DBO_5$ /DQO do efluente pré-tratado foi de 0,51 (Tabela 6), indicando que o efluente é biodegradável. Por outro lado, a alta toxicidade aguda (89%) para a bactéria *V. fischeri* (Tabela 6) indica a necessidade de empregar um tratamento destrutivo para reduzir a toxicidade para subsequente acoplamento com um tratamento biológico. Neste contexto, é importante gerar produtos de degradação de menor toxicidade e degradar o mínimo de carga orgânica, visando à redução dos custos com reagente ( $H_2O_2$ ) e energia (UV).

Os experimentos UV-C (Figuras 21a, c) e  $H_2O_2$ /UV-C (Figuras 21b, d) foram repetidos, e no caso do processo  $H_2O_2$ /UV-C, dosagem controlada de  $H_2O_2$  foi avaliada. Para esses experimentos, além da remoção do COD, foram também feitas análises de DQO,  $DBO_5$ , óleos e graxas, metanol, toxicidade para *V. fischeri* e biodegradabilidade para verificar se os limites da legislação brasileira foram atingidos.

**Figura 21:** Avaliação dos parâmetros COD, DQO, DBO<sub>5</sub>, óleos e graxas, metanol, toxicidade para *V. fischeri* e biodegradabilidade durante tratamento UV-C (a, c) e durante processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C (b, d). Condições iniciais: pH = 2,9, [DQO] = 3.127 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, [COD] = 790 mg C L<sup>-1</sup>, [DBO<sub>5</sub>] = 1.590 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, DBO<sub>5</sub>/DQO = 0,51 e inibição da bioluminescência para a bactéria *V. fischeri* = 89%.





Fonte: A autora.

Os resultados apresentados enfatizam novamente que a absorção direta de luz UV-C, sem a presença de outro composto, pode causar a degradação dos contaminantes em decorrência da alta energia aplicada romper as ligações químicas das moléculas.

Entretanto, quando há adição de peróxido de hidrogênio, a taxa de degradação aumenta, pois além da absorção direta, tem-se a geração de radicais hidroxila, conforme a Equação 8 os quais degradam a matéria orgânica (SHU et al., 2013), por isso o processo é mais eficiente. Desta forma, o uso do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C é mais efetivo na remoção de COD, DQO, DBO<sub>5</sub>, metanol (Figura 21 b) quando comparado ao processo UV-C (Figura 21a).

Utilizando uma dosagem controlada de  $4.000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obteve-se remoção de 90%, 78% e 88% de COD, DQO e  $\text{DBO}_5$  respectivamente (Figura 21b), bem como diminuição da ecotoxicidade para *V. fischeri* de 89% para 20% (Figura 21d).

Nestas condições, os valores de  $\text{DBO}_5$  e óleos e graxas ficaram abaixo dos limites estabelecido pela legislação brasileira ( $120 \text{ mg L}^{-1}$  a  $\text{DBO}_5$  e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para óleos e graxas), sendo possível sua descarga no sistema aquático após ajuste do valor de pH entre 5 e 9 (CONAMA, 2011).

Avaliando as experiências cinéticas com o tempo de tratamento monitorado, pode-se inferir que o tempo de tratamento entre 4 e 6 horas (Fig. 21a) seja o suficiente para atingir os limites da legislação brasileira. Neste contexto, visando o tratamento completo do efluente bruto de biodiesel o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  com dosagem de  $4.000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com tempo de irradiação entre 4 e 6 horas é eficiente.

Por outro lado, aplicando o processo de UV-C após 10 h de irradiação, o valor legislado para óleos e graxas foi atingido, mas não para  $\text{DBO}_5$  (Figura 21a). No entanto, pode-se observar que este processo pode ser acoplado a um processo biológico após 6 h de irradiação, para atingir os valores de  $\text{DBO}_5$  recomendados pela legislação brasileira, uma vez que a ecotoxicidade para *V. fischeri* diminuiu de 89% para 22% e a  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  obtida foi equivalente a 0,44, indicando que o efluente é biodegradável (Figura 21c). Sendo assim o processo UV-C durante 6 horas de irradiação é recomendado como pré-tratamento para se posteriormente acoplar um processo biológico ao efluente bruto de biodiesel.

#### ***4.4.4 Avaliação qualitativa da degradação da cadeia carbônica após experimentos de fotodegradação UV-C e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ .***

A degradação de ácidos graxos na forma de ésteres metílicos foi avaliada durante os processos UV-C e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  através da técnica cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) (Figuras 22a e b).

É importante mencionar que a composição das matérias primas para a produção do biodiesel em termos dos ácidos graxos presentes pode variar bastante, onde a estrutura molecular dos ésteres alquílicos varia segundo as características estruturais dos ácidos graxos dos óleos vegetais precursores do biodiesel (FARIA, 2013).

Silva, 2005a, avaliou a composição química do óleo de soja em termos dos ácidos graxos presentes. De acordo com seu estudo o teor de ácidos graxos insaturados

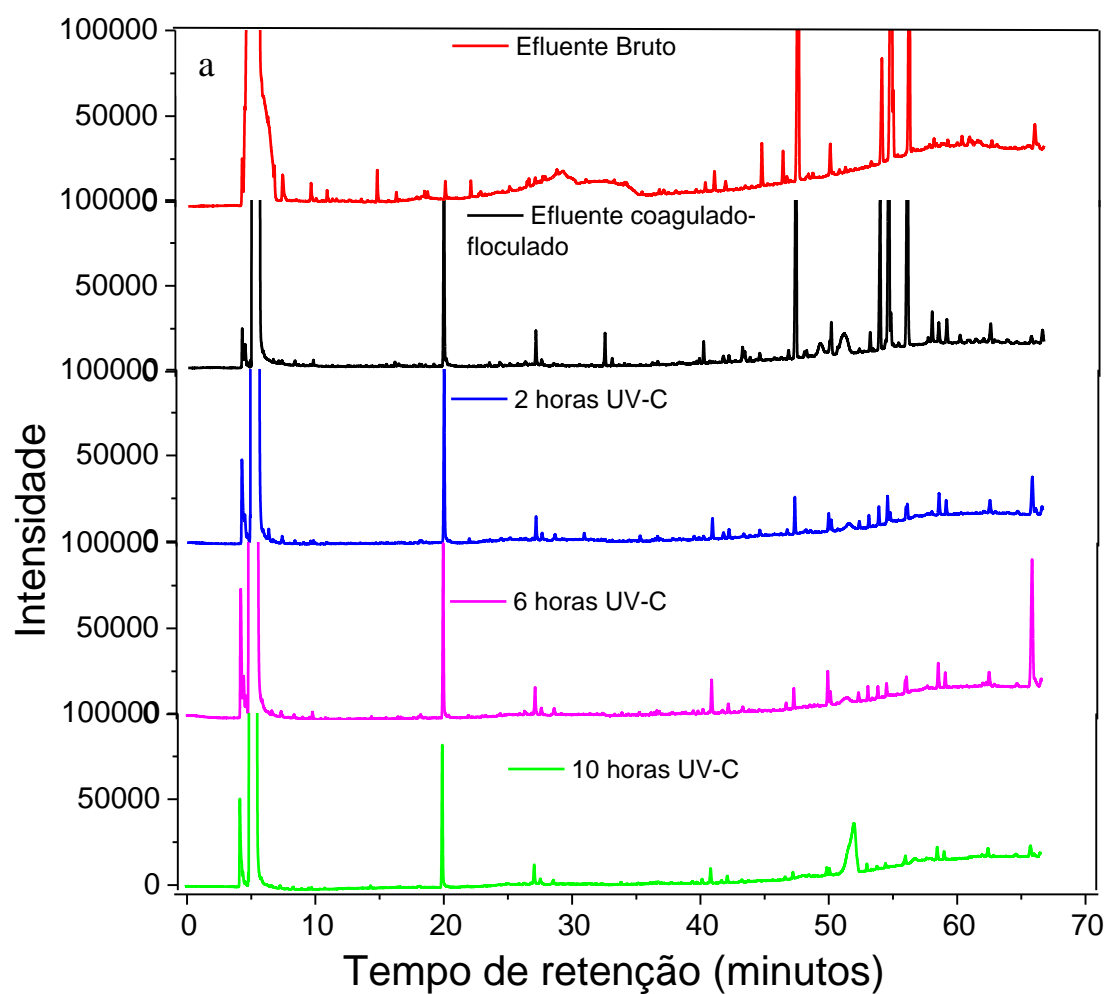
é de 85%, onde a composição química está baseada nos seguintes ácidos: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico.

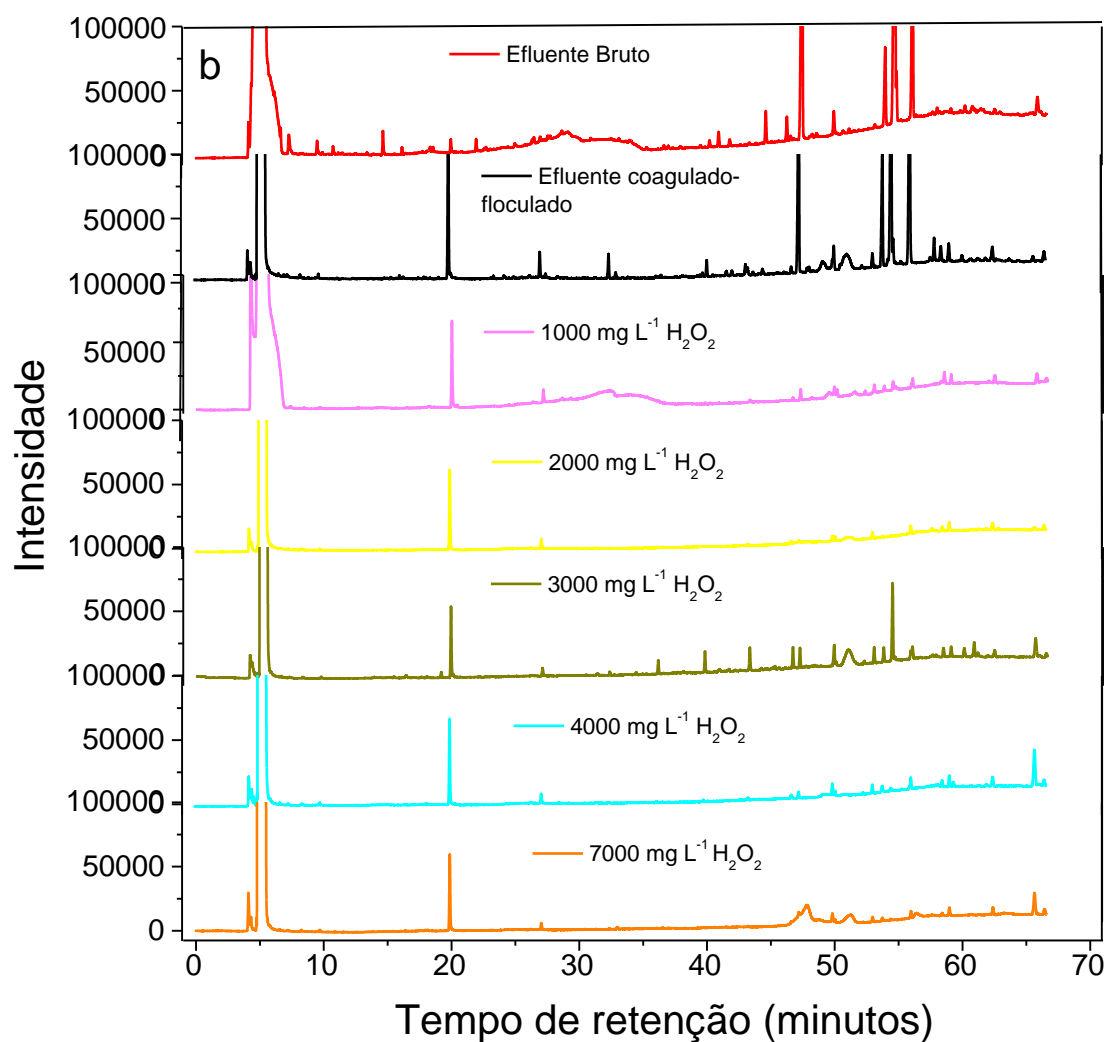
No presente estudo, a aplicação do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  (Figura 22b) removeu uma maior quantidade destes ácidos graxos na forma de ésteres metílicos, quando comparado ao processo UV-C (Figura 22a), isto pode ser observado pela maior diminuição dos picos cromatográficos no experimento  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ , principalmente após aplicação de  $4.000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o que também está de acordo com os resultados obtidos em termos dos parâmetros avaliados na Figura 21b.

Também pode ser observado que a aplicação do processo de fotólise direta UV-C na remoção de ácidos graxos como ésteres metílicos foi eficiente após 6 horas de irradiação (Figura 22a), onde foi observada uma significativa diminuição dos picos cromatográficos neste experimento. Estes resultados também foram satisfatórios com relação à diminuição da cadeia carbônica do efluente de biodiesel e também estão em consonância com os resultados apresentados na Figura 21a.



**Figura 22:** Cromatogramas GC-FID do efluente bruto, após processo de coagulação-floculação e (a) tratamento com aplicação do processo UV-C e (b) tratamento com aplicação do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ .





Fonte: A autora.

#### 4.5 Combinação dos processos de coagulação-floculação e foto-Fenton clássico ou modificado utilizando radiação solar.

##### 4.5.1 Nova caracterização analítica do efluente bruto de biodiesel e após aplicação do processo de coagulação-floculação

Antes da aplicação dos experimentos foto-Fenton clássico e modificado, foi necessária a utilização de uma nova matriz do efluente bruto de biodiesel, em decorrência do obtido inicialmente ter sido gasto nos experimentos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  e  $\text{UV-C}$ . Sendo assim, foi feita uma nova caracterização analítica avaliando-se um menor número de parâmetros do efluente bruto e após aplicação do processo de coagulação-floculação, para posteriormente ser aplicado o processo de foto-Fenton.

O processo de coagulação-floculação foi aplicado na melhor condição experimental,  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  com pH inicial 2,9 na presença de agitação magnética e aeração (Tabela 8).

**Tabela 8:** Principais parâmetros físico-químicos avaliados antes e após aplicação do processo de coagulação-floculação utilizando  $0,50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(NO}_3)_3$  na nova matriz do efluente em estudo.

Parâmetros analisados	Antes	Após	Remoção (%)
pH	2,9	2,9	---
Cor aparente ( $\text{mg L}^{-1} \text{ Pt/Co}$ )	5.571	1.435	74
Turbidez (NTU)	1.824	232	87
DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	9.935	8.950	10
Óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1.012	226	78
DBO <sub>5</sub>	5.390	5.190	3,7
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,54	0,58	---
Ferro total ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,640	1,7	---
Inibição da bioluminescência* (%)	90	70	22

\* análise realizada após filtração em membrana com tamanho de poro  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ .

Conforme observado o processo de coagulação-floculação novamente mostrou eficiência com relação à remoção das propriedades organolépticas do efluente, onde houve remoção de 87% de turbidez e 74% de cor aparente, entretanto o processo foi ineficiente para a remoção da fração orgânica solúvel, houve remoção de apenas 10% de DQO e 3,7% de DBO<sub>5</sub>.

É considerado um efluente biodegradável apresentando razão DBO<sub>5</sub>/DQO equivalente a 0,58, porém tóxico, visto que houve 70% de inibição para a bactéria *V. fischeri*.

Neste contexto, a alta toxicidade do efluente aliada ao alto valor da carga orgânica mostra a necessidade de aplicação de um segundo tratamento visando à redução desses parâmetros, visando o descarte do efluente em corpos d' água.

Assim, na sequencia o processo foto-Fenton clássico foi aplicado como alternativa de tratamento e posteriormente o processo foto-Fenton modificado, este último tendo em vista que o aprimoramento da reação foto-Fenton pode ser conseguido através da utilização de complexos de ferricarboxilatos como, por exemplo, o ferrioxalato de potássio.

#### ***4.5.2 Experimentos de fotodegradação com aplicação do processo foto-Fenton clássico mediado por radiação solar***

As reações de Fenton, são influenciadas por vários parâmetros operacionais, o pH por exemplo é um dos parâmetros críticos de operação do processo pois afeta a geração de radicais hidroxila e a natureza das espécies de ferro em solução conforme apresentado na Figura 11.

A concentração de peróxido, ferro e matéria orgânica também influenciam bastante. Para evitar reações paralelas (Equações 43-49) e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ser utilizado de uma maneira mais eficiente, foram feitas adições sequencias deste aditivo de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  assim que consumidos 60-80% da sua concentração inicial. A concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  variou de 0,5 a  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (Figura 23).

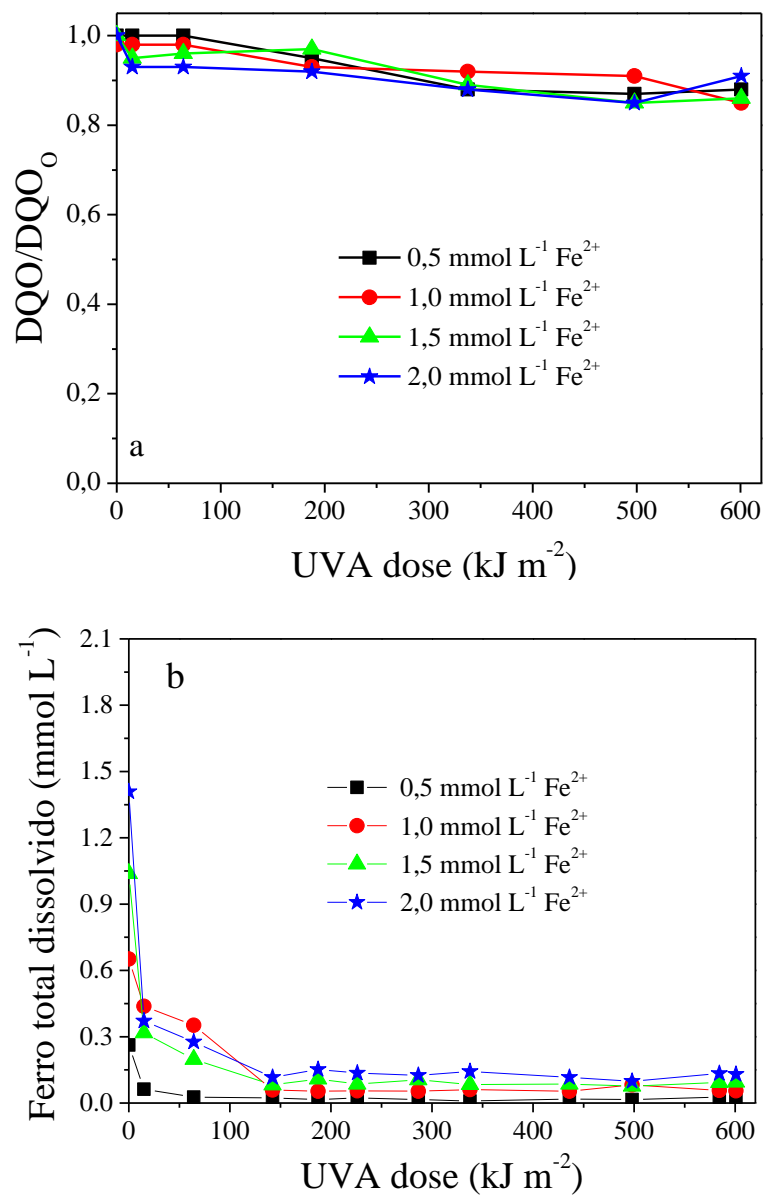
Pode ser observado que a remoção de DQO não foi significativa para todas as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  avaliadas (Figura 23a). Isso pode ser justificado pelo rápido decaimento da concentração de ferro total dissolvido a partir dos primeiros  $15 \text{ kJ m}^2$  (Figura 23b), mesmo com o pH das amostras ficando dentro da faixa ótima de aplicação do processo foto-Fenton clássico (2,5-2,8) (Figura 23 c).

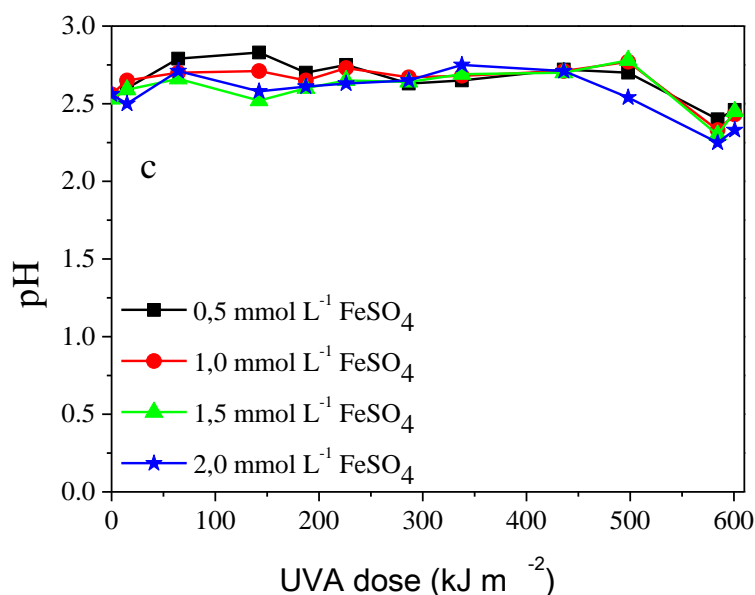
Estes resultados mostram que houve a formação de complexos fortes, solúveis e estáveis dos contaminantes presentes no efluente com os íons ferro, onde em decorrência dos íons ferrosos não estarem livres em solução, ficam impedidos de reagirem com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e consequentemente de gerar o radical hidroxila para degradar a matéria orgânica.

Para confirmar este resultado foi feito um experimento para avaliar se o ferro estava sendo precipitado e em decorrência disso indisponível para a reação de Fenton. Para isso, foi adicionado íons ferrosos com variação da concentração de 0,5 a  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  ao efluente após processo de coagulação floculação e filtração em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ , sob agitação magnética e na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiação. Visto que não foi observado formação de precipitado a olho nu, consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e também houve decaimento na concentração de ferro, apresentando o mesmo perfil da Figura 23b, foi possível constatar a complexação do ferro com os contaminantes orgânicos presentes no efluente de biodiesel.

Com base nesses resultados também é possível inferir que esses complexos formados apresentam uma constante de estabilização maior do que o complexo entre o ferro (II) e a 1,10 fenantrolina, que é da ordem de  $10^6$  a  $25^\circ\text{C}$ .

**Figura 23:** Avaliação da remoção de DQO (a), concentração de ferro total dissolvido (b) e pH (c) durante o processo foto-Fenton clássico. Condições iniciais:  $[DQO] = 8.950 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2]$  = adições sequencias de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  após 60-80% de consumo;  $pH = 2,9$ .





**Fonte:** A autora

Soares et al, 2015, observaram em seu trabalho um resultado semelhante, onde o processo foto-Fenton clássico mostrou eficiência limitada na mineralização de águas residuais acrílicas têxteis, devido a complexação de ferro com os contaminantes presentes no efluente em estudo, os quais apresentaram baixa fotoatividade, impedindo a reação foto-Fenton.

A literatura reporta outros trabalhos que relataram baixa eficiência com o processo foto-Fenton clássico aplicado a outras matrizes de águas residuais complexas (DOUMIC et al., 2015; MANENTI et al., 2015).

Com base nos resultados anteriores o uso de um agente complexante que tenha um maior valor de constante de estabilização e que seja facilmente fotolizado, pode ser uma alternativa para resolver esta situação, em decorrência disso foi empregado o processo foto-Fenton modificado, com adição sequencial do ligante oxalato, uma vez que sua constante de estabilização com Fe<sup>3+</sup> é da ordem de 10<sup>20</sup>.

Este complexo por ser muito fotoativo além de manter os íons ferrosos solúveis e assim disponíveis para a reação de fenton, possibilitam trabalhar em valores de pH próximos a neutralidade, o que é extremamente vantajoso para se adequar a legislação vigente e realizar o descarte do efluente em mananciais (SAFARZADEH AMIRI et al., 1997; SOARES et al., 2015).

#### ***4.5.3 Experimentos de fotodegradação com aplicação do processo foto-Fenton modificado mediado por radiação solar***

Devido à ineficácia do processo foto-Fenton clássico, novos experimentos foram feitos, utilizando como fonte de ferro o complexo ferrioxalato. As mesmas concentrações de ferro foram avaliadas, contudo, estes experimentos foram feitos com adições sequenciais do ligante oxalato para impedir o ferro de complexar com os contaminantes orgânicos (Figura 24).

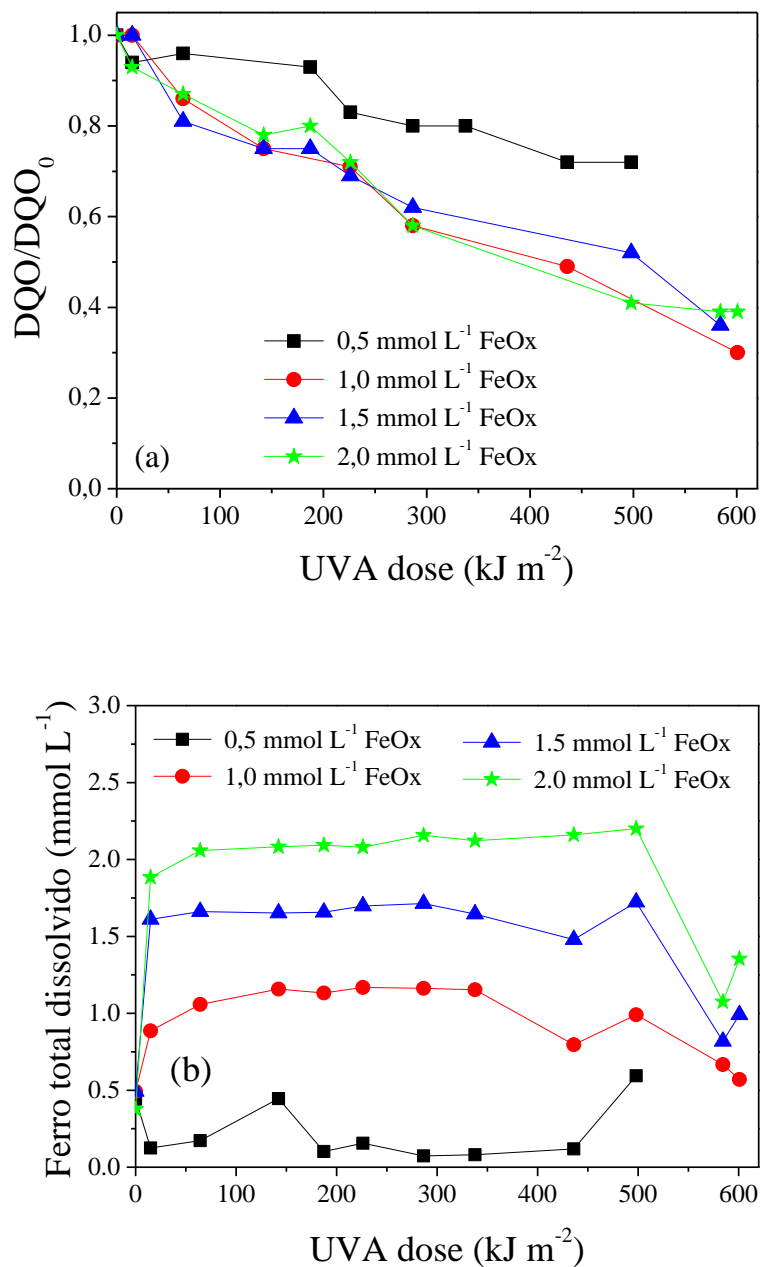
Pode ser observado que a adição sequencial do ligante melhorou a remoção de DQO (Figura 24a), devido ao fato de manter os íons ferrosos solúveis em solução e desta forma disponíveis para reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 24b) impedindo os íons ferro de complexarem com os contaminantes orgânicos (SAFARZADEH AMIRI et al., 1997).

Desta forma foi observado um aumento na eficiência de remoção de DQO com o aumento da concentração de ferro de 0,5 para 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , atingindo uma eficiência máxima em 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , mesmo com o aumento da concentração de ferro entre 1,0 e 2,0  $\text{mmol L}^{-1}$  (Figura 24a).

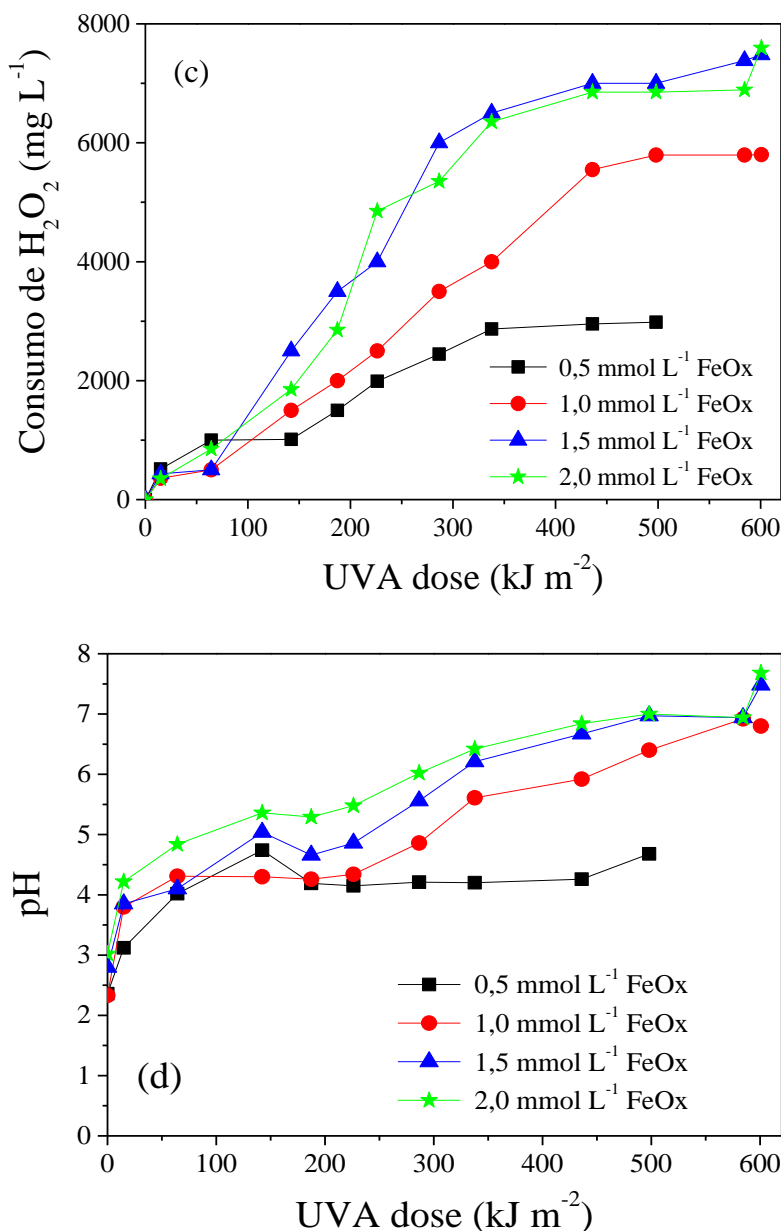
Utilizando 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  foi possível degradar 70% da matéria orgânica (Figura 24a) e evitar reações paralelas ineficientes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 43-49) (Figura 24c), além do decaimento de  $\text{DBO}_5$  de 5.190 para 1.248  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  resultando em uma remoção de 76% para este parâmetro.

Estes resultados estão de acordo com o estudo realizado por Rocha et al., (2011) e Silva et al., (2016), onde houve uma melhor remoção de carbono orgânico dissolvido durante o tratamento de chorume de aterro sanitário pelo processo foto-Fenton na presença de uma concentração de ferro de 60  $\text{mg L}^{-1}$ , equivalente a 1,1  $\text{mmol L}^{-1}$ .

**Figura 24:** Avaliação da remoção de DQO (a), concentração de ferro total dissolvido (b), consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c), avaliação do pH (d), durante aplicação do processo foto-Fenton modificado usando diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$ . Condições iniciais:  $[\text{DQO}] = 8.950 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  = adições sequencias de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  após 60-80% do consumo,  $\text{pH} = 2,9$ .







Fonte: A autora.

A toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri* também foi avaliada antes e após aplicação do processo foto-Fenton modificado e o melhor resultado está em consonância com os dados apresentados anteriormente, onde na concentração de 1,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{FeOx}$ , foi possível reduzir a toxicidade de 70% para 6%.

Outro parâmetro importante de ser ressaltado é com relação ao pH final do efluente após o processo de fotodegradação. Na condição de 1,0 mmol  $\text{L}^{-1}$ , o pH aumentou até 7 (Figura 24 d), como consequência da descarboxilação de  $\text{FeOx}$  e isso é extremamente vantajoso para o processo, uma vez que não é necessário executar a etapa de neutralização para o descarte do efluente para atender as normas da legislação vigente.

No entanto, considerando as porcentagens de remoção de DQO e DBO<sub>5</sub> alcançadas (72% e 76%) e comparando com os limites estabelecidos pela legislação brasileira no Estado de Minas Gerais (é necessário reduzir em pelo menos 70% e 75% a DQO e DBO<sub>5</sub> respectivamente), o efluente tratado está adequado para descarga em sistemas aquáticos (Conselho Estadual de Política Ambiental, 2008).

Por outro lado, a carga orgânica residual após 602 kJ m<sup>-2</sup>, ainda é elevada. Assim, um acoplamento com um tratamento biológico pode ser uma boa alternativa visando à redução da matéria orgânica remanescente, uma vez que foi obtida uma relação DBO<sub>5</sub>/DQO de 0,50.

Neste contexto os resultados mostram que após o processo de coagulação-floculação o processo foto-Fenton modificado mediado por radiação solar é outra excelente alternativa para o tratamento do efluente bruto de biodiesel, reduzindo a matéria orgânica presente juntamente com a toxicidade e o efluente se torna mais biodegradável podendo se acoplar posteriormente um tratamento biológico.

É importante salientar que a literatura reporta vários trabalhos com biodiesel, entretanto os mesmos se limitam a sua produção para fins energéticos, onde os trabalhos relacionados à gestão do efluente gerado na produção são limitados.

Neste contexto, os resultados apresentados neste trabalho são bastante promissores visando o tratamento de efluente industrial de biodiesel, principalmente com relação à aplicação do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC (como tratamento completo), UV-C (como pré-tratamento) e a aplicação de agente complexante de oxalato para manter espécies de ferro fotoquimicamente ativas em solução, durante o processo foto-Fenton solar, tendo em vista que a literatura reporta poucos trabalhos com exploração destas técnicas em efluentes diversificados, sendo uma inovação aplicada ao tratamento de efluente de biodiesel.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou a relevância do acoplamento entre os processos de coagulação-floculação com a fotólise direta UV-C ou de oxidação avançada ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  e foto-Fenton) visando o tratamento de efluente bruto de biodiesel.

A aplicação do processo de coagulação-floculação foi eficiente para remoção das propriedades organolépticas do efluente como turbidez, cor, sólidos em suspensão e óleos e graxas. Entretanto, esse processo foi ineficiente para remover a fração orgânica solúvel e toxicidade, sendo necessário acoplar os processos UV-C,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  e foto-Fenton para a degradação da matéria orgânica e redução da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri*.

O tratamento completo da matriz avaliada para atender a legislação brasileira ou reúso de água deve incluir  $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 53 minutos de tratamento com pH natural do efluente (2,9) durante a fase de coagulação-floculação, seguido do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  usando  $4.000 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  em adição sequencial de  $2.000 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  e tempo de irradiação entre 4 e 6 horas.

A aplicação do processo UV-C durante 6 horas é recomendada como pré-tratamento para um acoplamento subsequente com uma remoção biológica para completa da fração orgânica solúvel, uma vez que o UV-C foi eficiente na redução da toxicidade de 89% para 22%, gerando um  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de 0,44, indicando que é biodegradável.

O processo foto-Fenton modificado com utilização de radiação solar apresentou um sinergismo positivo causado pela adição do ligante oxalato para manter as espécies de ferro fotoquimicamente ativas em solução durante o tratamento do efluente.

Após uma dose UVA equivalente a  $602 \text{ kJ m}^{-2}$ , foi possível obter 70% de remoção da DQO, 76% de remoção  $\text{DBO}_5$ ,  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  equivalente a 0,50 e diminuição da toxicidade de 70% para 6%, adequando desta forma o efluente para descarte de acordo com a legislação vigente, onde para um tratamento completo a carga orgânica remanescente poderia ser eliminada por um tratamento biológico em decorrência do aumento da biodegradabilidade e diminuição da toxicidade.

Finalmente, o acoplamento entre os processos de coagulação-floculação com os processos UV-C,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  e foto-Fenton solar modificado constituem uma boa alternativa para o tratamento do efluente em estudo, uma vez que houve remoção das propriedades organolépticas bem como da fração orgânica solúvel e toxicidade, o que

mostra a viabilidade destes processos como alternativas para o tratamento deste tipo de efluente, visando seu reuso ou descarte em corpos d'água.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEQ – Associação Brasileira de Engenharia Química. Ambiente do Meio. Informação de Qualidade sobre o meio, 2014. Disponível em: <<https://ambientedomeio.com/2014/12/26/luz-uv-e-eficiente-em-desinfeccao-e-tratamento-de-aguas-para-industrias/>> Acesso em 11/06/2017.

ABNT NBR 15411-3; Ecotoxicologia aquática — Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas, 2012.

AGUIAR, A. **Avaliação do emprego da radiação ultravioleta na desinfecção de águas com cor e turbidez moderadas**. Dissertação (Mestrado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

ALMEIDA, A. D. S. **Avaliação da Associação de Processos Oxidativos Avançados e Adsorção em Carvão Ativado na Remoção de Corante Reativo em Meio Aquoso**. Dissertação. (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento). Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2013.

ANA – Agência Nacional de Águas. Disponível em: <[www.ana.gov.br/](http://www.ana.gov.br/)> Acesso em 08/08/2016.

ANA - Agência Nacional de Águas. Material: Fatos e Tendências – água, Brasília, 2009. Disponível em: <[http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/fatosetendencias/edicao\\_2.pdf](http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/fatosetendencias/edicao_2.pdf)> Acesso em 08/12/2016.

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.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado à análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 4, p.295-304, 2006. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000400001>

AYEKOE, C. Y. P.; ROBERT, D.; GONE, L. D.; Combination of coagulation-flocculation and heterogeneous photocatalysis for improving the removal of humic substances in real treated water from Agbô River (Ivory-Coast). **Catalysis Today**, v. 281, p. 2- 13, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.024>

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v. 77, p. 445-459, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.031>

BARBOSA, M.G. **Processo de Clarificação Convencional Combinado com Microfiltração Visando ao Reuso de Efluente da Indústria Sucroalcooleira.**

160f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

BARROS, S. This report contains assessments of commodity and trade issues made by USDA staff and not necessarily statements of official U.S. government policy – Brazil Biofuels Annual. **Global Agricultural Information Network**, 2017.

BASTURK, E.; KARATAS, M. Decolorization of anthraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Photochemical Photobiology**, v. 299, p. 67-72, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.11.003>

BILOTTA, P.; DANIEL, L. A.; Utilização de lâmpadas germicidas na desinfecção de esgoto sanitário. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, v. 7, n. 1, p.120-129, 2012.

BIODIESELBR - Biodiesel: **Combustível renovável e ambientalmente correto**, 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/destaques/2005/combustivel-renovavel.htm>> Acesso em: 06/06/2016

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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>

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. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000400014>

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, no 3, v.1. p. 36-37, 2012. <https://doi.org/10.5216/reec.v3i1.17000>

CAMMAROTA, M.C. Notas de aula – Tratamento de Efluentes Líquidos. **Engenharia do Meio Ambiente**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

CARON, V.C.; GRAÇAS, J.P.; CASTRO, P.R.C. **Condicionadores do solo: ácidos húmicos e fúlvicos**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) - Divisão de Biblioteca, Série Produtor Rural, nº 58, p. 46, 2015.

CAVALCANTE, R. P. **Avaliação da Degradação do Agente Antioneoplásico Mitoxantrona por Processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV, Foto-Fenton e Foto-Fenton Solar.** Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2012.

CHAMARRO, E .; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p.1047-1051, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00342-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00342-0)

CLESCERI, L. S.; GREENBER, A. E.; Eaton, A. D. Standard Methods for Examination of Water & Wastewater. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), Washington, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 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 12/04/2016.

COSTA, N. M.; SILVA, V. M.; DAMACENO, G.; SOUSA, R. M. F.; RICHTER, E. M.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Integrating coagulation-flocculation and UV-C or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C as alternatives for pre- or complete treatment of biodiesel effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 229-236, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.069>

Conselho Estadual de Política Ambiental, 2008. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 1, de 05 de Maio de 2008. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>> Acesso: 24/10/17.

DA COSTA FILHO, B. M.; DA SILVA, V. M.; SILVA, J. O.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G.; Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 174, p. 71-78, 2016.

DALLAZEN, M. **Considerações Práticas da Interferência de Cloretos na determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Teor de Carbono Orgânico Total (COT), Avaliando Diferentes Métodos Analíticos**. Monografia (Graduação em Química Industrial). Univates, 2010.

DAUD, N. M.; SHEIKH ABDULLAH S. R.; ABU HASAN, H.; YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies. **Process Safety Environmental Protection**, v. 94, p. 487-508, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.10.009>

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

DE LAAT, J.; Le, T. G. 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. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.008>

DIAS, I.N. **Degradação de Fluoreno, sulfametoxazol e trimetoprima por fotocatalise, foto-Fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial**. 2015. 156f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto Alberto Luis Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa em Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ed. v.1 Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2005.

DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDES, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.074>

DUAN, J.; GREGORY, J. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 475-502, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2)

ESTEVEES, L. C. R.; OLIVEIRA, T. R. O.; SOUZA Jr, E. C.; BOMFETI, C. A.; GONÇALVES, A. M.; OLIVEIRA, L. C. A.; BARBOSA Jr. F.; PEREIRA, M. C.; RODRIGUES, J. L. A fast and environment-friendly method for determination of chemical oxygen demand by using the heterogeneous Fenton-like process ( $H_2O_2$  /  $Fe_3xCo_xO_4$  nanoparticles) as an oxidant. **Talanta**, v. 135, p. 75-80, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.055>

FARIA, F. R. D.; **Desenvolvimento de metodologias analíticas alternativas por cromatografia gasosa para análise de biodiesel**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, v. 65, p. 899-901, 1894. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>

FISPQ - USP. Ficha de Informação de Segurança dos Produtos Químicos (FISPQ), 2011. Disponível em: <<http://www.hcrp.fmrp.usp.br/sitehc/fispq/Metanol.pdf>> Acesso em: 12/03/2017

FREIRE, L.F.A. **Estudo do sistema fenton-solar aplicado a remoção de fenol**. 2012. 94f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

GEERDINK, R. B.; HURK, R. S. VAN DEN.; EPEMA, O. J.; Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. **Analytica Chimica Acta**, v. 961, p.1-11, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.009>

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.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00403-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00403-4)

GONÇALVES, B.R. **Tratamento de Efluentes da Produção de Biodiesel Utilizando Processos Físico-Químicos e Reações de Fenton**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química. Uberlândia, 2016.

GONÇALVES, B. R.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Biodiesel wastewater treatment by coagulation-flocculation: evaluation and optimization of operational parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 800-807, 2017 a.

GONÇALVES, B. R.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of a biodiesel effluent by coupling coagulation-flocculation, membrane filtration and Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1918-1921, 2017 b.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.092>

GONÇALVES, L. O. **Tratamento de Efluentes da Produção de Biodiesel pela Combinação de Processos Biológicos e Oxidativos Avançados**. Dissertação (Mestrado em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2015.

GOUVÊA, M. M.; LIMA, G. S.; SILVA NETO, A. A.; PEREIRA NETTO, A. D.; MARQUES, F. F. C. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré- tratamento de amostras. **Química Nova**, v. 37, no. 2, p. 337-343, 2014.

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.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. 2009. 58f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.

HARTMAN, L.; Lago, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475-477, 1973.

INSTITUTO TRATA BRASIL (2015). Saneamento é saúde. Disponível em:  
 <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-brasil>> Acesso em 08/08/16

ISO 6060:1989. Water quality – Determination of the chemical oxygen demand. Disponível em: < <https://www.iso.org/standard/12260.html>> Acesso em 15/04/17.

ISO 21348 - Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories: Disponível em:  
[http://www.spacewx.com/pdf/SET\\_21348\\_2004.pdf](http://www.spacewx.com/pdf/SET_21348_2004.pdf), acesso em 17/09/2016

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.

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M. J.; BOUKABACHE, A.; PICOT, V.; PRIMAULT, Y.; LAKEL, A.; SENNELIN, M.; ENGELIN, B.; BARILLON, G. THOUAND, Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): a review, **Water Research**, v. 49, p. 62–82, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.066>

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.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.064>

KLIGERMAN, D. C.; BOUWER, E. J. Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.52, p. 1834–1846, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.030>

KUBÁN, P.; DURC, P.; BITTOVÁ, F.; FORET, F. Separation of oxalate, formate and glycolate in human body fluid samples by capillary electrophoresis with contactless conductometric detection, **Journal of Chromatography**, v. 1325, p.241-246, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.12.039>

KWAN, C. Y.; CHU, W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid in Various Iron-mediated Oxidation System. **Water Research**, v. 37, p. 4405-4412, 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00393-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00393-2)

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Parâmetros de qualidade e métodos de análise: Biodiesel. **Química Nova**, v. 32 no 6, p. 1596-1608, 2009.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>

MACHULEK Jr. A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - **Environmental and Analytical Update**, p. 271-292. 2012.

MANENTI, D.R.; SOARES, P.A.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; BERGAMASCO R.; VILAR, V.J.P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, p. 203-212, v.226, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.077>

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química nova**, v. 26, n. 3, 2003.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000300015>

MDA - Ministério de Desenvolvimento Agrário - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel: Inclusão social e Desenvolvimento Territorial. Disponível em <[http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user\\_arquivos\\_64/Biodiesel\\_Book\\_final\\_Low\\_Completo.pdf](http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf)> Acesso em 06/06/2016.

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. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>

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.

MMA - Ministério do Meio Ambiente, Resolução CONAMA, n. 357, 2005.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Manual de Educação para consumo sustentável. Brasília, 2005. Disponível em: <[www.mma.gov.br/estruturas/sedr.../140\\_publicacao09062009025910.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/sedr.../140_publicacao09062009025910.pdf)> Acesso em 14/05/16

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim mensal dos combustíveis Renováveis, n. 92 set. 2015.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Boletim mensal dos combustíveis Renováveis, n. 101 jul. 2016.

NOGUEIRA, A. A. **Biofiltração e Oxidação Avançada para o Tratamento Terciário e Reuso de efluente de Refinaria de Petróleo**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

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. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

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. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500023>

NTS - Norma Técnica Interna SABESP. Demanda Química de Oxigênio. Método de

Ensaio (1997). Disponível em: <<http://www2.sabesp.com.br/normas/nts/nts004.pdf>> Acesso em 08/05/17.

OLIVEIRA, I. S.; VIANA, L.; VERONA, C.; FALLAVENA, V. L. V.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 564-568, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.057>

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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>

PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. Tratamentos dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Química Nova**, v.35, no.2, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000200025>

PENATTI, C. P. Matéria orgânica – Mais produtividade para a cana. 2015. Disponível em <<http://www.revistacampoenegocios.com.br/materia-organica-mais-produtividade-para-a-cana/>> Acesso em: 17/09/2015.

PETROBRAS. Disponível em : <<http://www.petrobras.com.br/pt/>> Acesso em 09/11/16

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 297, p. 229-255, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>

PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 284-292, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.019>

PORTAL BRASIL (2011). Biodiesel. Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/biodiesel>> Acesso em 07/06/2015

PORTAL BRASIL (2016). Aumento do biodiesel no diesel ajudará Brasil a cumprir metas ambientais. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/governo/2016/03/aumento-do-biodiesel-no-diesel-ajudara-brasil-a-cumprir-metas-ambientais-afirma-dilma>> Acesso em 10/08/16

POTRICH, L. **Degradação de Cafeína por processos Oxidativos Avançados**. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Engenharia Química. Porto Alegre, 2014.

POYATOS J. M.; MUÑO M. M.; ALMECIJA 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. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>

PUC-RIO - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Material: Processos Oxidativos Avançados. <Disponível em: [www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6043/6043\\_6.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6043/6043_6.PDF)> Acesso em 14/01/2017.

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 Sci. Technol.** v. 66, n.4, p. 824-830, 2012. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.250>

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. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.018>

RIGA, A.; SOUTSAS, K.; NTAMPEGLIOTIS, K.; KARAYANNIS, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub> / UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Desalination**, v. 211, p.72-86, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.082>

ROCHA, E.M.R.; VILAR, V.J.P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Sol Energy**, v.85, p. 46-56, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.11.001>

ROCHA, R. S.; REIS, R. M.; BEATI A. A. G. F.; LANZA, M. R. V.; SOTOMAYOR M. D. P. T.; BERTAZZOLI, R. Desenvolvimento e avaliação de eletrodos de difusão gasosa (EDG) para geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in situ e sua aplicação na degradação do corante reativo azul 19. **Química Nova**, 35, p. 1961–1966, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012001000014>

ROSA, D. S.; SILVA, L. A.; WALTRICK, S. A. M. VIBRIO FISCHERI: Uma abordagem prática através da Biotecnologia. **Revista Maiêutica, Indaial**, v. 4, n. 1, p. 15-20, 2016.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J.R.; CARTER, S.R.; Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v.31, p. 787-798, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00373-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00373-9)

SANTOS, A. M. M. **Tratamento de efluente de biodiesel pelo processo combinado de coagulação-floculação e fenton**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2015.

SANTOS, M. S. F.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 279-290, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.106>

SHIMADZU. Total Organic Carbon Analyzer (TOC-L). Shimadzu Corporation, 2014. Disponível em : < <http://www.shimadzu.com/an/> > Acesso em 01/10/17.

SHU, H. Y.; CHANG, M. C.; FAN, H. J.; Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, p. 205-211, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.006>

SHU, Z.; BOLTON, J. R.; BELOSEVIC, M.; EL DIN M.G. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Water Research**, v. 47, p. 2881–2889, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.045>

SILVA, C. L. M.; **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 78 f. 2005, a.

SILVA, J. **Metodologia de monitoração de efluentes de laboratórios: aplicação no Instituto de Química da Unicamp**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 176 f. 2005, b.

SILVA, J. C. C.; TEODORO, J. A. R.; AFONSO, R. J. D. C. F.; AQUINO, S. F.; AUGUSTI, R. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 49, p. 145–153, 2014. <https://doi.org/10.1002/jms.3320>

SILVA, J.O.; SILVA, V.M.; CARDOSO, V.L.; MACHADO, A.E.H.; TROVÓ, A.G. Treatment of sanitary landfill leachate by photo-Fenton process: effect of the matrix composition. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 2264-2272, 2016. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160120>

SILVA, V. M.; GOMES JUNIOR, O.; SILVA, J. O.; NOSSOL, A. B. S.; SOUSA, R. M. F.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Strategy for treating a landfill leachate by integration of physic-chemical and photo-Fenton processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2017. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170002>

SINGH, V.; CHAUDHARY, K. D. ; MANI, I.; DHAR, K. P. Recent advances and challenges of the use of cyanobacteria towards the production of biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 1-10, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.099>

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SELENE, M.A.; SOUZA, G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic



ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v.152, p.120-131, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>

SOARES, P. A.; SOUZA, R.; SOLER, J.; SILVA, T. F. C. V.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 450-462, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.036>

SOUZA, O. C.; OLIVEIRA, R. A. O cenário atual da produção de biocombustíveis diante das denúncias de desvio de recursos da petrobrás. In: 10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. Anais do AGRENER GD 2015. São Paulo: USP-SP, 2015.

SOUZA, RAFAEL. Espectrofotometria no UV-Vis: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011. 49 slides. Disponível em: <[http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Aula-10-ESPECTROFOTOMETRIA-\\_2S-2011-PARTE-1-Modo-de-Compatibilidade.pdf](http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Aula-10-ESPECTROFOTOMETRIA-_2S-2011-PARTE-1-Modo-de-Compatibilidade.pdf)>. Acesso em: 07/03/2017.

STULP, S; SILVA, C; MARMITT, S. Avaliação eletroquímica e degradação fotoquímica do pesticida Malathion. **Revista Liberato**, v. 9, n. 12, p. 7-12, 2008.

SUEHARA, K. I.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KOHDA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. **J Biosci Bioeng**, v. 100, p. 437-442, 2005. <https://doi.org/10.1263/jbb.100.437>

TANG, Walter Z. Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes. Usa: Lewis Publishers, 2003. 608 p.

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.

TROVÓ, A. G. **Fotodegradação dos herbicidas tebuthiuron e diuron em água por processo foto-Fenton / luz solar – identificação de intermediários**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista – UNESP. Araraquara, 2005.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment. **Water research**, v. 45, p. 1394-1402, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.029>

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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.053>

UNICAMP- Universidade de Campinas. Ciências do Meio Ambiente. Acompanhamento e análise de projeto social de coleta de óleo. Campinas, 2010. Disponível em: <[http://www.ib.unicamp.br/dep\\_biologia\\_animal/BE310](http://www.ib.unicamp.br/dep_biologia_animal/BE310)> Acesso em 07/06/2016

USP TECHNOLOGIES - Solutions for a clean environment. Titanium Oxalate (Spectrophotometric). Disponível em: <<http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>>. Acesso em: 08/11/ 2016.

VAZ, L. G. L.; KLEN, M. R. F.; VEITI, M. T.; SILVA, E. A.; 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, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000400006>

VELJKOVIC, V. B.; STAMENKOVIC, O. S.; TASIC, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 40-60, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.007>

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. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800002>

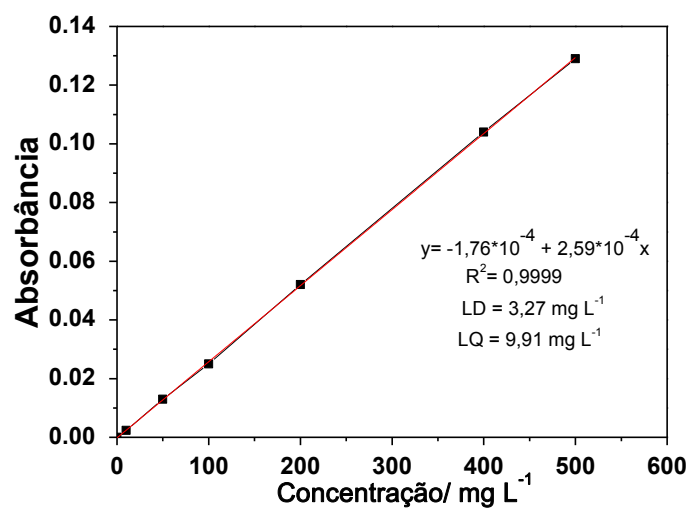
ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MANTZAVINOS, D. MALDONADO, M. I.; MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 448–454, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.024>

ZHANG, H.; WU, X.; LI, X. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p.188-194, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.094>



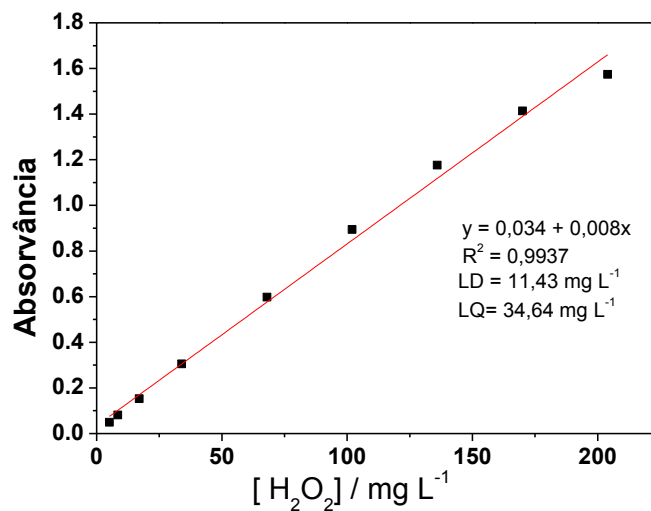
## Anexo I

**Figura 1:** Curva analítica de calibração para determinação da cor aparente.



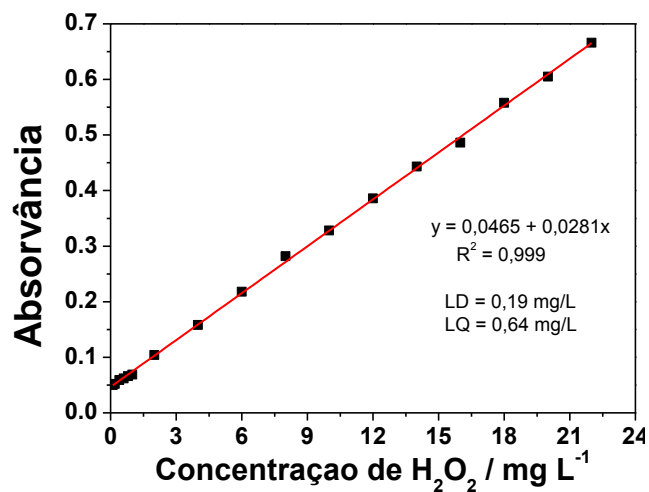
Fonte: A autora.

**Figura 2:** Curva analítica de calibração para determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com metavanadato de amônio.



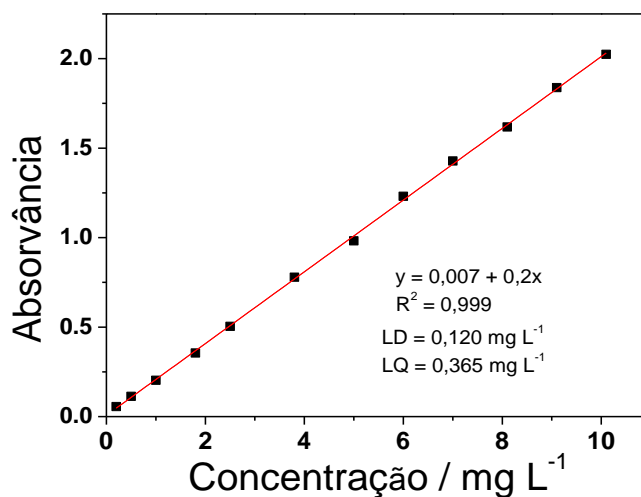
Fonte: A autora.

**Figura 3:** Curva analítica de calibração para determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com utilização de oxalato de titânio.



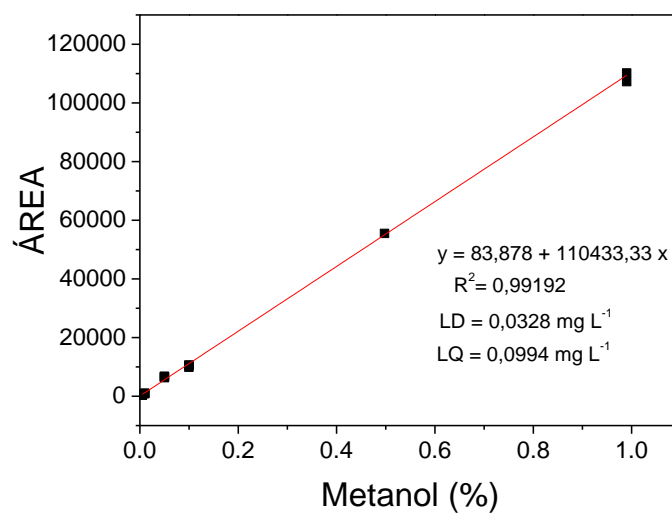
Fonte: A autora.

**Figura 4:** Curva analítica de calibração para determinação de ferro total dissolvido.



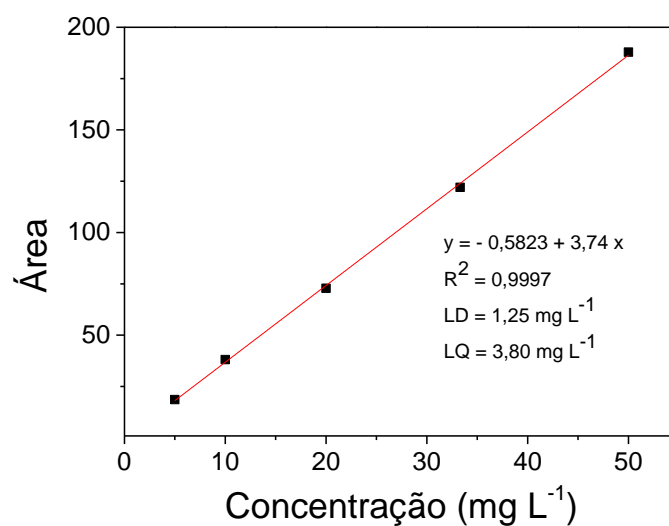
Fonte: A autora.

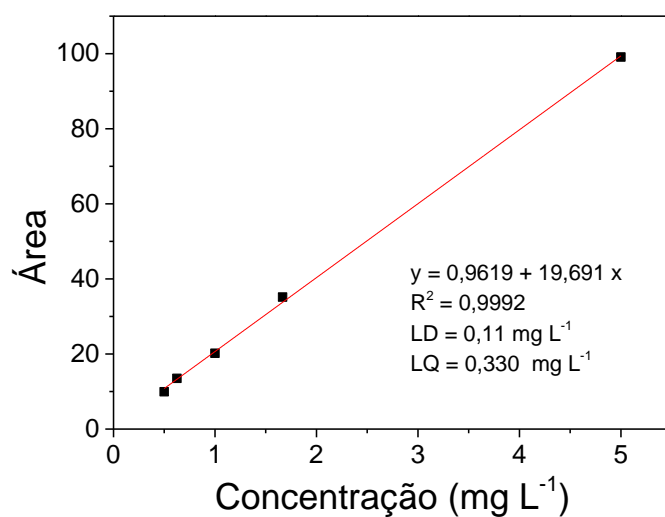
**Figura 5:** Curva analítica de calibração para determinação do metanol.



**Fonte:** A autora.

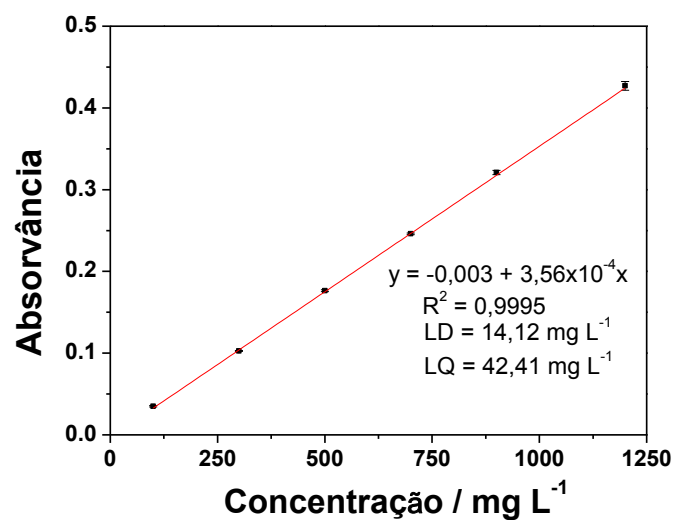
**Figura 6:** Curvas analíticas de calibração para determinação de (a) CT e (b) CI.





Fonte: A autora.

**Figura 7:** Curva analítica de calibração para determinação da DQO a 600 nm, faixa alta (100 – 1.200 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>).



Fonte: A autora.