

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



GIZELE DAMACENO SILVA

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIESEL PELA INTEGRAÇÃO DOS
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E FOTO-FENTON SOLAR

UBERLÂNDIA
2017

GIZELE DAMACENO SILVA

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIESEL PELA INTEGRAÇÃO DOS
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E FOTO-FENTON SOLAR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação de Licenciatura em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para conclusão do curso de Licenciatura em Química.

Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó.

UBERLÂNDIA

2017

GIZELE DAMACENO SILVA

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE BIODIESEL PELA INTEGRAÇÃO DOS
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E FOTO-FENTON SOLAR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de
Graduação de Licenciatura em Química do Instituto de Química
da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para
conclusão do curso de Licenciatura em Química.

Área de concentração: Química Ambiental.

Uberlândia, 15 de Dezembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Profa. Dra. Viviani Alves de Lima

Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Universidade Federal de Uberlândia - UFU

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, por me conceder o dom da vida e me abençoar com sabedoria, disposição e persistência para seguir em frente alcançando o que almejo.

Aos meus pais, Ângela e Manoel por todo amor, cuidado, por apoiarem minhas escolhas e intercederem sempre à Deus por mim. Aos meus irmãos, Patrícia, Adriano, Alexssander, Jonatas, Welton, Gesska e Manoel Filho por sempre estarem presentes me dando todo o apoio necessário e pelo companheirismo.

À todos os meus sobrinhos que indiretamente sempre renovam minhas forças para continuar nesta caminhada e ser exemplo. Aos meus amigos pessoais e da graduação pelas palavras de incentivo.

Ao meu amado companheiro de todas as horas, Wagner, por me incentivar na busca da realização dos meus sonhos acadêmicos e por todo auxílio durante esta caminhada.

Ao meu orientador, prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, pela confiança, paciência e, principalmente, por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho, além de sua prontidão nas contribuições de melhorias na escrita.

À todos os meus colegas do grupo LAQAMB que me proporcionaram conhecimentos básicos e essenciais de laboratório em pouco tempo de convivência. Em especial, à Nayara e ao Eduardo pela ajuda incansável durante a realização dos experimentos, pela amizade e por compartilharem seus conhecimentos para o desenvolvimento deste trabalho.

À empresa de biodiesel por ter concedido o efluente de biodiesel e contribuir para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia por me proporcionar o ensino de qualidade e suporte financeiro necessário através de programas sociais e estudantis.

À todos os professores do Instituto de Química que contribuíram para minha formação acadêmica.

RESUMO

O efluente de biodiesel necessita de tratamento para melhorar as propriedades organolépticas e reduzir os níveis de carga orgânica e toxicidade. O tratamento prévio de coagulação-floculação, usando $0,50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(NO}_3)_3$ como agente coagulante, foi aplicado ao pH natural do efluente (2,31) sob agitação magnética (350 RPM) e aeração (70 mL min^{-1}) por um tempo de 48 minutos e mais 5 minutos para promover a floculação das partículas. O emprego desta condição experimental permitiu a remoção de 87% de turbidez e 74% de cor aparente. No processo foto-Fenton solar clássico, observou uma baixa eficiência de remoção da demanda química de oxigênio (DQO), devido à formação de complexos orgânicos estáveis e solúveis com íons ferrosos que inibiram a produção de radicais hidroxila. Por outro lado, essa limitação foi superada no processo foto-Fenton solar modificado, utilizando o protocolo de adições múltiplas do ligante oxalato de potássio em intervalos de 50 kJ m^{-2} de radiação UV-A acumulada, durante a reação de fotodegradação. Este processo também foi aplicado visando a redução da DQO, demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias (DBO_5) e toxicidade, os quais não foram obtidos pelo processo físico-químico de coagulação-floculação. Os melhores resultados foram alcançados usando $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferrioxalato, permitindo a redução de 72% da DQO e 76% da DBO_5 do efluente tratado, após 602 kJ m^{-2} de dose de radiação UV-A acumulada. Concomitantemente, a toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* foi reduzida de 70% para 6%. Diante disso, esta modalidade de tratamento pode ser uma boa alternativa para descontaminação e desintoxicação deste tipo de águas residuais, considerando principalmente que não é necessário mais nenhum passo de neutralização, uma vez que, durante o tratamento, o pH aumenta até cerca de 7, e que a energia solar pode ser empregada, reduzindo os custos relacionados ao consumo de energia comparado com outros tratamentos.

Palavras-chave: Processo de oxidação avançada, descontaminação, desintoxicação, complexos orgânicos de ferro, reuso de água, luz solar.

ABSTRACT

Biodiesel effluent demands treatment to enhance their organoleptic properties and to reduce the levels of organic load and toxicity. The pre-treatment of coagulation-flocculation, using $0.50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe (NO}_3)_3$ as coagulating agent, was applied to the natural pH of the effluent (2.31) under magnetic stirring (350 RPM) and aeration (70 mL min^{-1}) for a time of 48 minutes, followed by more 5 minutes to promote the flocculation of the particles. The use of this experimental condition allowed the removal of 87% of turbidity and 74% of apparent color. In the classical photo-Fenton solar process, it observed a low efficiency of removal of the chemical oxygen demand (COD), due to the formation of stable and soluble organic complexes with ferrous ions that inhibited the production of hydroxyl radicals. On the other hand, this limitation was overcome in the modified photo-Fenton solar process, using the protocol of multiple additions of the potassium oxalate binder at intervals of 50 kJ m^{-2} accumulated UVA radiation, during the photodegradation reaction. This process was also applied in order to reduce COD, biochemical oxygen demand after five days (BOD_5) and toxicity, which were not obtained by the physical-chemical process of coagulation-flocculation. The best results were achieved using 1.0 mmol L^{-1} of ferrioxalate, allowing reducing in 72% COD and 76% BOD_5 the treated effluent, after an accumulated UVA dose of 602 kJ m^{-2} . Concomitantly, the acute toxicity to *Vibrio fischeri* was reduced from 70% to 6%. In view of this, this modality of can be a good alternative for decontamination and detoxification of this kind of wastewater, mainly considering that no further step of neutralization is need once that during the treatment the pH increase up to close 7, and that solar energy can be employed, reducing costs related to energy consumption compared to other treatments.

Keywords: Advanced oxidation process, decontamination, detoxification, iron-organic complexes, water reuse, sunlight.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição da água na Terra.	11
Figura 2 - Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em junho de 2017.	16
Figura 3 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.	17
Figura 4 - Frasco âmbar utilizado para incubação de amostras na análise de DBO ₅	38
Figura 5 - Cultura de fotobactéria <i>Vibrio fischeri</i> utilizada nos testes de toxicidade.	41
Figura 6 - Efluente de biodiesel (a) antes e (b) após o processo de coagulação-floculação.	45
Figura 7 - Realização dos Experimentos foto-Fenton solar.	46
Figura 8 - Perfil de (a) DQO e (b) concentração total de ferro dissolvido durante o processo foto-Fenton clássico usando diferentes concentrações de Fe ²⁺ . Condições iniciais: [DQO] = 8.950 mg O ₂ L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = mantida entre 100 e 500 mg L ⁻¹ pelas adições sequenciais deste aditivo e pH = 2,31.	47
Figura 9 - Perfil de (a) DQO e (b) concentração total de ferro dissolvido durante a modificação de foto-Fenton modificando diferentes concentrações de Fe ³⁺ . Condições iniciais: [DQO] = 8.950 mg O ₂ L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = mantida entre 100 e 500 mg L ⁻¹ por adições sequenciais deste aditivo e pH = 2,31.	49
Figura 10 - Perfil de (a) consumo de H ₂ O ₂ e (b) pH durante o processo de foto-Fenton modificado usando diferentes concentrações de Fe ³⁺ . Condições iniciais: [DQO] = 8.950 mg O ₂ L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = mantida entre 100 e 500 mg L ⁻¹ por adições sequenciais deste aditivo e pH = 2,31.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do efluente bruto de biodiesel antes e após tratamento de coagulação-floculação com Fe^{3+}	44
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Agência Nacional de Águas (ANA)
Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)
Conselho Mundial de Águas (CMA)
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)
Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)
Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias (DBO₅)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)
Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO)
Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)
Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor (IDEC)
Ministério da Educação (MEC)
Ministério do Meio Ambiente (MMA)
Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU)
Organização Mundial de Saúde (OMS)
Potencial hidrogeniônico (pH)
Petróleo Brasileiro (PETROBRAS)
Processos de Oxidação Avançada (POA)
Rotação por minuto (RPM)
Sólidos em Suspensão (SS)
Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO)
Ultravioleta (UV)
Ultravioleta A (UV-A)
Ultravioleta C (UV-C)
Visível (Vis)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. <i>Distribuição de água</i>	11
1.2. <i>Qualidade das águas</i>	13
1.3. <i>Biodiesel</i>	15
1.4. <i>Efluente de biodiesel</i>	19
1.5. <i>Tecnologias empregadas para o tratamento do efluente de biodiesel</i>	22
1.6. <i>POA</i>	25
1.7. <i>Processos Fenton e foto-Fenton</i>	26
2. OBJETIVOS	31
2.1. <i>Geral</i>	31
2.2. <i>Específicos</i>	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. <i>Reagentes</i>	32
3.2. <i>Equipamentos</i>	32
3.3. <i>Origem e caracterização do efluente</i>	33
3.4. <i>Análises químicas e bioensaios</i>	34
3.4.1. <i>Turbidez</i>	34
3.4.2. <i>Condutividade elétrica</i>	34
3.4.3. <i>Cor aparente</i>	34
3.4.4. <i>Ferro total dissolvido</i>	34
3.4.5. <i>Cloreto</i>	35
3.4.6. <i>Óleos e graxas</i>	36
3.4.7. <i>Demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)</i>	37
3.4.8. <i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	39
3.4.9. <i>Determinação de peróxido de hidrogênio</i>	39
3.4.10. <i>Determinação da toxicidade aguda para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i></i>	40

3.5. Tratamento de coagulação-floculação.....	42
3.6. Tratamento de fotodegradação - foto-Fenton solar clássico e modificado	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1. Caracterização analítica do efluente bruto de biodiesel e após processo de coagulação-floculação.....	44
4.2. Experimentos foto-Fenton solar clássico e modificado	46
5. CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS.....	54

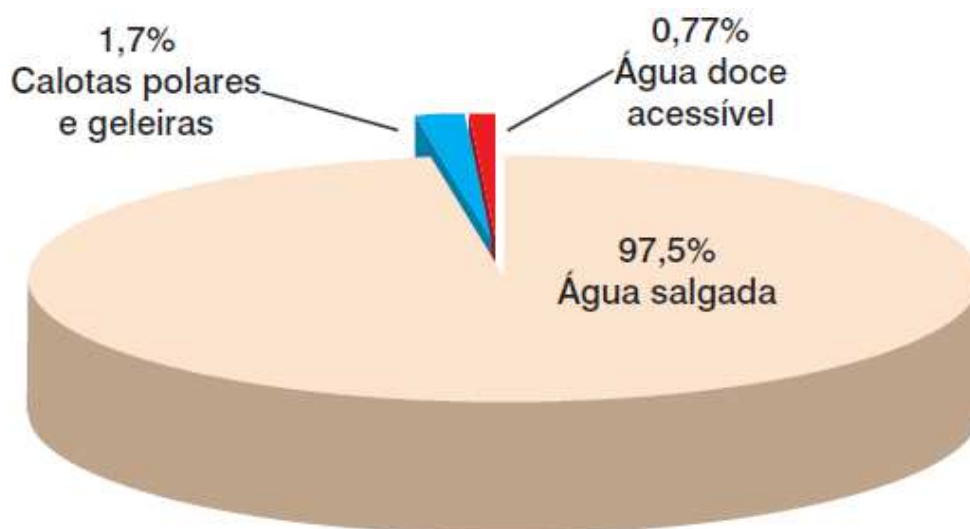
1. INTRODUÇÃO

1.1. Distribuição de água

A existência de vida no planeta Terra, provavelmente, não seria possível sem água. A demanda por este recurso natural é elevada, tendo em vista sua utilização em diversas atividades. O planeta Terra possui cerca de 71% de sua superfície coberta por água, valor equivalente a aproximadamente 1,4 bilhão de km³ de água presente nos três estados físicos (GRASSI, 2001).

A Figura 1 mostra que apenas 2,5% correspondem a água doce, dos quais 1,7% estão na forma de geleiras e calotas polares, ou seja, em sua forma sólida, restando assim, somente 0,77% de água doce armazenada nos rios, lagos e águas subterrâneas, efetivamente disponível para uso em diferentes atividades. Portanto, 97,5% da água é salgada e encontra-se nos oceanos e mares, sendo imprópria nesta forma para ser utilizada devido conter elevado teor de sais dissolvidos (GRASSI, 2001).

Figura 1 - Distribuição da água na Terra.



Fonte: GRASSI, 2001.

Apesar do grande volume de água existente no mundo e tendo em vista que a maior parte dela é salgada, verifica-se que ocorrem limitações quanto ao acesso à água doce, devido a não uniformidade da sua distribuição mundial, esta por sua vez,

depende dos ecossistemas de cada país (Ministério do Meio Ambiente; Ministério da Educação; Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor, 2005).

Apenas 6% da população mundial são habitantes da América do Sul, entretanto, neste continente estão disponíveis 26% do total de água doce do planeta. Por outro lado, o continente asiático possui somente 36% do total da água para suprir 60% da população mundial (MMA; MEC; IDEC, 2005).

O Brasil é um país rico em recursos hídricos, o qual detém 13,7% da água doce mundial. Apesar da situação confortável com relação aos recursos hídricos quando comparado aos demais países, existe no território brasileiro a distribuição espacial desigual desse recurso (Agência Nacional de Águas, 2013; MMA; MEC; IDEC, 2005).

A região hidrográfica Amazônica, por exemplo, possui o menor contingente populacional, e nela está concentrada cerca de 81% da disponibilidade hídrica do país em 45% de extensão territorial. Enquanto isso, os outros 55% de extensão contêm menos de 20% dos recursos hídricos superficiais disponíveis (ANA, 2010).

Dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura e do Conselho Mundial da Água (2015) indicam que mais de 40% da população mundial sofre, atualmente, com a escassez de água. Além disso, revela que este cenário para o ano de 2050 será ainda pior, pois 67% da população mundial será afetada.

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA) (2013), o setor responsável pela maior parte de uso consuntivo de água no Brasil é o setor agrícola. Ele é responsável por consumir 70% da água em todo mundo, seguido do setor industrial (22%) e por último, o doméstico (8%). É importante salientar que o aproveitamento da água nesses três setores contribui para diversas utilidades sócio-econômicas que nenhum outro recurso natural oferece (Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura, 2017).

A projeção é que até 2050, a agricultura manter-se-á como o setor que mais consumirá água mundialmente, além de continuar sendo o principal meio de sustento para a maioria da população, mesmo com o crescimento da urbanização e uma disponibilidade limitada de água (FAO; CMA, 2015).

Nas próximas décadas, prevê-se um crescimento significativo na demanda por água a nível global, sendo a urbanização acelerada, a expansão dos sistemas urbanos de abastecimento de água e o saneamento, setores que também

contribuem para essa crescente demanda, além do setor agrícola, industrial e de produção de energia (UNESCO, 2017).

1.2. Qualidade das águas

A constante preocupação com a qualidade das águas, atualmente, deve-se ao fato deste recurso hídrico natural ser amplamente utilizado em diversas atividades. Como consequência, é observado um aumento na geração de resíduos e, cada vez mais pesquisadores têm discutido acerca deste assunto. Diante disso, os temas sobre a minimização e o tratamento de resíduos, bem como o reuso têm ganhado destaque (MELO et al., 2009).

Simultaneamente ao crescimento da demanda hídrica, observa-se também um aumento na quantidade de águas residuais e o agravamento do problema da poluição. Este fato se torna ainda mais preocupante, tendo em vista que a maioria dos países, com exceção dos mais desenvolvidos, lançam seus efluentes diretamente em corpos receptores sem nenhum tratamento prévio adequado (UNESCO, 2017).

Embora essa ação não seja recomendada, segundo a UNESCO (2017), existem casos de muitas empresas e indústrias que negligenciam as normas e legislações relativas ao descarte de efluentes, mesmo sendo penalizadas, pois acreditam ser mais cômodo pagar pelas multas do que investirem no tratamento de seus resíduos e, conseqüentemente, no cumprimento das normas.

A frequência de atitudes como essa, resulta na degradação da qualidade de águas doces e impactos negativos para a biota aquática, ecossistemas, saúde humana, bem como para a produtividade econômica. Isso ocorre muitas vezes, devido à incapacidade de abordar as águas residuais como um importante problema social e ambiental, que compromete o desenvolvimento sustentável (UNESCO, 2017).

Tendo em vista que o crescimento da população é acompanhado pela demanda de água doce, é de fundamental importância fazer um controle mais rigoroso da qualidade desta água para reduzir os impactos negativos ocasionados com a sua degradação (KONDO; JARDIM, 1991).

Frente ao problema da escassez e ao mesmo tempo elevado consumo de água devido ao aumento populacional, pode-se destacar a importância dos efluentes

como fonte de água alternativa e viável. Consequentemente, as águas residuais tratadas e vertidas novamente em mananciais, podem ser reutilizadas, sendo portanto, consideradas como uma opção para minimizar o problema da escassez de água, vivenciada na atualidade (UNESCO, 2017; KONDO; JARDIM, 1991).

Diante disso, a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes domésticos e industriais, que sejam menos morosas e onerosas tem crescido nos últimos anos. O tratamento dos rejeitos deve ser feito através de processos limpos e eficientes, ou seja, que proporcionem o mínimo de resíduos possíveis, para evitar a produção de mais efluente a ser tratado (KONDO; JARDIM, 1991; MELO et al., 2009).

Destaque especial deve ser dado aos efluentes industriais, uma vez que o tratamento deles não é totalmente compreendido, além disso, cada matriz industrial tem uma composição química específica. Tais características específicas, tornam difícil o tratamento convencional dos efluentes, pois ocasionam em graves limitações. Logo, é preciso estudar novos tipos de tratamentos (WU et al., 2015).

A toxicidade, mobilidade e a carga dos poluentes presentes nos efluentes industriais têm impactos significativos nos recursos hídricos, na saúde humana e no meio ambiente (UNESCO, 2017). A avaliação dos impactos ambientais ocasionados por esses efluentes e a sua caracterização só foram possíveis após implementação de legislações que visam o descarte correto dos mesmos (CIMM, 2017).

O planejamento e a aplicação de um novo sistema de gestão ambiental nas indústrias, visando a diminuição dos volumes dos efluentes gerados e a toxicidade dos mesmos, possibilitariam a diminuição dos impactos ambientais com a reciclagem e o reuso dos efluentes, quando possível, além de minimizar o descarte dos efluentes e evitar prejuízos para a imagem da indústria (UNESCO, 2017; CIMM, 2017).

Existe uma preocupação muito grande também com relação à contaminação dos recursos hídricos pelos efluentes domésticos. Segundo o Instituto Trata Brasil (2017), embora nos últimos anos o Brasil tenha apresentado avanços significativos no saneamento básico, ainda é grande o número de brasileiros que não tem acesso a esses serviços.

Além disso, em termos internacionais e comparando o Brasil com outros países que têm padrões de desenvolvimento econômico semelhante, verifica-se um atraso quanto ao acesso à água tratada e aos serviços de tratamento sanitário que

deveriam estar à altura de um país que tem uma posição relativamente significativa com relação ao acesso à água (Instituto Trata Brasil, 2017).

Portanto, faz-se necessário que as indústrias atendam à legislação vigente para tratarem seus efluentes antes de descartá-los numa reserva de água, dada as consequências drásticas e negativas que prejudicam o meio ambiente e a saúde humana. Assim como também cabe à população em geral, mudar os padrões de consumo não sustentáveis adquiridos.

1.3. Biodiesel

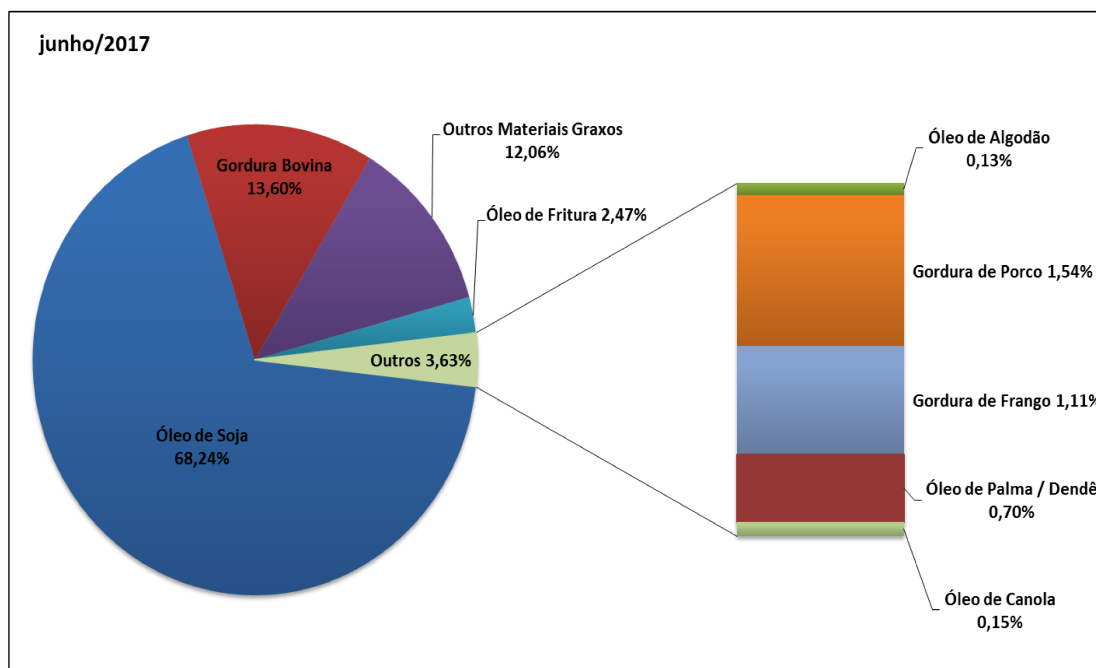
O biodiesel é um composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e é derivado de lipídeos naturais - óleos vegetais e gorduras animais. Este combustível é considerado renovável e menos poluente que os combustíveis fósseis, sendo denominado de biocombustível (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016; PETRÓLEO BRASILEIRO, 2016).

No Brasil, a principal fonte de matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel é a soja, seguida da gordura animal. Além delas, existem outras fontes significativas de lipídeos naturais como o algodão e óleo de fritura (ANP, 2017). Várias outras espécies vegetais também são utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel, tais como: palma, girassol, babaçu, amendoim, pinhão-mansão, gergelim, dendê e mamona (PORTAL BRASIL, 2011; ANP, 2017).

O biodiesel é uma fonte de energia renovável, uma vez que as plantas que dão origem a ele consomem o gás carbônico (CO_2) que é liberado durante sua combustão. Assim, contribui para a redução dos impactos ambientais ocasionados pelo aumento da concentração de CO_2 (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012).

A figura 2 apresenta o atual perfil do Brasil com relação às matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel.

Figura 2 - Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em junho de 2017.



Fonte: ANP, 2017.

* Outros materiais graxos = mistura de matérias-primas em tanque e reprocessamento.

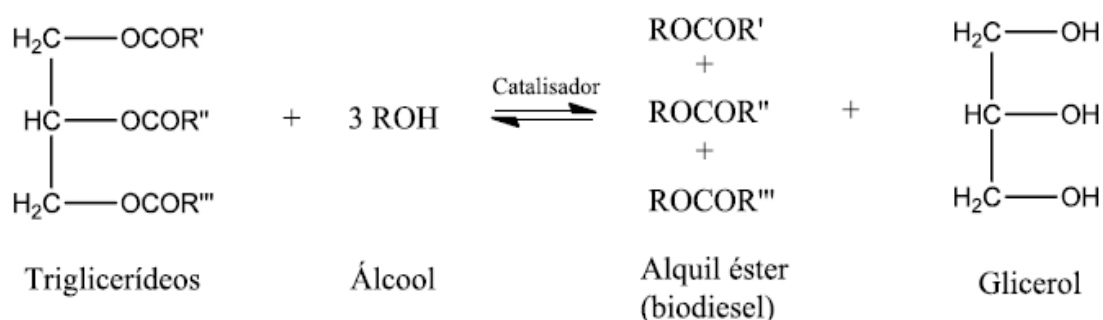
A produção deste biocombustível ocorre através de uma reação química denominada transesterificação, na qual os triglicerídeos reagem com um álcool (metanol ou etanol) e gera uma mistura de ésteres e a glicerina como produtos. É necessário utilizar um catalisador ácido ou alcalino para formar o biodiesel. O éster formado precisa passar por um processo de purificação para adequar-se às especificações físico-químicas de qualidade para que possa ser comercializado como biodiesel (ANP, 2016; NGAMLERDPOKIN et al., 2011; PORTAL BRASIL, 2011).

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) não é muito utilizado em escala comercial, apesar de ser amplamente produzido no Brasil e ser consideravelmente menos tóxico que o metanol, além de ser renovável e produzir biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. A desvantagem está no fato desse álcool promover uma alta dispersão da glicerina no biodiesel, o que dificulta a separação no momento de purificação do produto principal (LÔBO; FERREIRA, 2009).

A vantagem de se utilizar o metanol (CH_3OH) está relacionada com a maior reatividade deste álcool, o que implica em menores temperaturas e tempo de reação (LÔBO; FERREIRA, 2009).

A figura 3 apresenta uma simplificação da reação de transesterificação que ocorre na produção do biodiesel.

Figura 3 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.



Fonte: PALOMINO-ROMERO et al., 2012.

O biodiesel obtido através desse processo é utilizado como combustível em motores de ciclo diesel, como: caminhões, tratores, caminhonetes, automóveis ou motores de ciclo estacionários: geradores de eletricidade em termelétricas, climatizadores, locomotivas (PETROBRAS, 2016; PORTAL BRASIL, 2011).

Uma vantagem que o biodiesel apresenta em relação ao diesel de petróleo, além de ser uma fonte de energia renovável e não ser tóxico, é a melhora da qualidade de emissão durante sua combustão (CORRÊA; ARBILLA, 2006). Apesar de fornecer uma quantidade de energia aproximadamente 10% a menos que o combustível fóssil, o biocombustível apresenta um desempenho no motor muito próximo com relação ao torque e a potência daqueles observados com a utilização do diesel (LOTERO et al., 2005).

As vantagens em termos ambientais estão relacionadas com a redução nos valores de emissão média de compostos tóxicos, tais como: dióxido de enxofre (SO_2), hidrocarbonetos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e monóxido de carbono (CO). A emissão desses gases chega a ser 48% menor, além de uma redução em 47% no material particulado e 67% menos hidrocarbonetos (SMITH et al., 2009; ANP, 2016).

Esses percentuais variam conforme a quantidade de biodiesel puro (B100) que é adicionado ao diesel de petróleo. Dessa forma, as reduções observadas ocorrerão proporcionalmente ao valor adicionado (SMITH et al., 2009; ANP, 2016).

O biodiesel quando comparado ao diesel mineral garante maior lubricidade, em decorrência da sua maior viscosidade. Isso implica numa redução no desgaste das partes móveis do motor. Além disso, esse biocombustível tem uma elevada eficiência de queima, o que reduz significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor, por possuir estruturas moleculares mais simples que seu precursor - triglicerídeos e uma menor viscosidade (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Em virtude dessas características e também devido ao seu alto índice de cetano, lubrificação, ponto de inflamação, biodegradabilidade, baixa toxicidade, além da sua natureza sustentável, o biodiesel pode substituir parcialmente o diesel (KNOTHE, 2005).

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira passou a ser obrigatória no ano de 2005 conforme o artigo 2º da Lei nº 11.097/2005. Com o passar dos anos e o amadurecimento do mercado brasileiro, as proporções da mistura entre biodiesel e diesel aumentaram sucessivamente, chegando a um valor atual de 8,0% (ANP, 2016).

Devido à constante aprimoração das especificações do biodiesel e, consequentemente sua harmonização com as normas internacionais, o Brasil tem se destacado como país que valoriza a diversidade de fontes energéticas. Além do biodiesel, o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ também é um dos principais biocombustíveis utilizados, isso fortalece a participação dos biocombustíveis na matriz energética do país (ANP, 2016).

Fernandes et al. (2015) relataram que no ano de 2013, o Brasil ocupava a terceira posição dos países que mais produziram e consumiram biodiesel no mundo, ficando atrás somente dos EUA e da Alemanha, respectivamente.

O aumento na produção nacional de biodiesel nos anos de 2014 e 2015 colocou o Brasil na segunda posição no ranking mundial de produção de biodiesel em 2016. Se continuar nesse ritmo, em breve alcançará o atual primeiro produtor mundial de biodiesel, os Estados Unidos da América (BIOENERGIA, 2016).

Apesar da escassez dos combustíveis fósseis, o consumo global dos mesmos continua aumentando, o que agrava os riscos para a saúde humana e o aquecimento global (SINGH et al., 2016).

Nesse sentido, o elevado preço das fontes energéticas não renováveis associados aos impactos ambientais ocasionados com a sua queima e, o aumento da demanda energética mundial, têm corroborado para a inserção de novas fontes energéticas que consigam suprir a necessidade dessa demanda (LÔBO; FERREIRA, 2009).

A grande dificuldade na substituição dos combustíveis pelos biocombustíveis está no preço elevado que estes apresentam. Entretanto, observa-se que a sua produção mundial vem crescendo exponencialmente (SINGH et al., 2016). A utilização de energia proveniente da biomassa minimiza os problemas ambientais que afligem nossa sociedade, bem como contribui para o desenvolvimento sustentável nas áreas social, econômica e ambiental (LÔBO; FERREIRA, 2009).

1.4. Efluente de biodiesel

O uso de fontes de energia renováveis, tornou-se uma alternativa para contornar as questões que envolvem a poluição ambiental e o esgotamento de fontes energéticas não renováveis. Atualmente, no Brasil, o biocombustível que está em alta expansão para substituição do diesel de petróleo é o biodiesel (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012).

A despeito de todas as vantagens que esse biocombustível apresenta em relação ao diesel, ainda é necessário otimizar o seu processo de produção, uma vez que para obtenção do produto puro, o biodiesel deve ser lavado, para eliminação das impurezas, as quais afetam negativamente o desempenho e a durabilidade do motor (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012; NGAMLERDPOKIN et al., 2011).

Tais impurezas são o excesso de catalisador, álcool, sabão proveniente da reação de transesterificação, metais, metanol ou etanol, óleos e graxas, glicerol residual, água e glicerídeos (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012; GRANGEIRO, 2009; NGAMLERDPOKIN et al., 2011). Estes contaminantes contribuem para os altos valores da Demanda Química de Oxigênio (DQO), e óleos e graxas (DAUD et al., 2015).

A lavagem é feita utilizando-se água ou solução de um ácido fraco (BERRIOS; SKELTON, 2008). Esta etapa essencial consome em média, para cada litro de biodiesel produzido, um volume três vezes maior de água (BRITO;

FERREIRA; SILVA, 2012). Este fato gera preocupação considerando a crise hídrica vivenciada nos últimos anos e a crescente produção de biodiesel.

Apesar desse impasse, a utilização de biocombustíveis, como o biodiesel, continua sendo mais satisfatória do que a utilização de combustíveis fósseis, tendo em vista que ele é um combustível ecológico. A aplicação de uma gestão ambiental por parte da indústria, que visa a diminuição do volume de água utilizada na etapa de purificação do biodiesel, além de diminuir os custos da produção também influencia diretamente na preservação ambiental e dos recursos naturais.

Vale ressaltar ainda que o resíduo de purificação contém um alto teor de óleos e graxas e é um efluente altamente poluidor. Nesse contexto, é importante introduzir métodos eficazes de tratamento do efluente antes de descartá-lo num corpo d'água (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012; BERRIOS; SKELTON, 2008).

A natureza complexa de óleos e graxas (hidrocarbonetos, ácidos gordurosos, sabões, lipídeos e ceras) e a baixa biodegradabilidade desses componentes tornam esse poluente um dos mais difíceis de serem removidos dos efluentes.

O descarte correto de efluentes que apresentam esse tipo de impureza não pode ser desconsiderado. A menor quantidade de óleos e graxas capaz de formar uma camada na superfície de um corpo d'água é suficiente para afetar a vida aquática, uma vez que a camada de óleo formada diminui a penetração da luz e, consequentemente, a transferência de oxigênio entre o ar e a água (PINTOR et al., 2016).

Suehara et al. (2005) ressaltam que a disposição de tais águas residuais na drenagem pública não é recomendada, pois o óleo causa obstrução da drenagem, assim como pode contribuir para a diminuição da atividade biológica no tratamento de esgoto.

A água residual de biodiesel têm uma cor branca opaca característica, é viscosa, contêm um pH elevado, em decorrência dos altos níveis de catalisador alcalino residual utilizado durante sua produção, apresenta elevado teor de cor, turbidez, uma grande quantidade de sólidos em suspensão (SS) e óleos e graxas (DAUD et al., 2015).

A presença desses componentes associada ao seu descarte incorreto torna difícil a biodegradabilidade em águas residuais, tendo em vista que eles inibem o crescimento de vários microorganismos que participam deste processo (JARUWAT; KONGJAO; HUNSOM, 2010; PITAKPOOLSIL; HUMSON, 2014; DAUD et al., 2015).

Estudos indicam que a ocorrência de micro-poluentes tóxicos em águas residuais está muitas vezes associada à presença de matéria oleosa. Além disso, o efluente de biodiesel é caracterizado por conter uma elevada carga orgânica (PINTOR et al., 2016).

Apesar de conter grandes quantidades de compostos orgânicos biodegradáveis, esse efluente não responde bem aos tratamentos biológicos, tendo em vista que não existem condições adequadas que favoreçam o crescimento biológico em virtude de sua composição. Além disso, é um efluente pobre em nutrientes necessários para que ocorra o crescimento microbiano (VELJKOVIC; STAMENKOVIC; TASIC, 2014).

Devido os aspectos de poluição do efluente industrial de biodiesel apresentados anteriormente, existem legislações que regulamentam um padrão de descargas que as indústrias devem cumprir. No Brasil, os padrões e as condições de descarte de efluentes em corpos receptores são estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

A Resolução nº 430/2011 em seu artigo 16 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, tais condições apresentadas neste artigo são:

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⁻¹ em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. 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 vez 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⁻¹; 2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L⁻¹; f) ausência de materiais flutuantes; e g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 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 (CONAMA, 2011, p. 4).

Nesse contexto, é importante que as indústrias que produzem o biodiesel tenham consciência das características do efluente gerado e das consequências drásticas de poluição hídrica envolvidas no seu descarte incorreto. Vale ressaltar que o reaproveitamento da água pelas indústrias traria uma grande economia para a produção (BRITO; FERREIRA; SILVA, 2012). Isso só será possível com o

desenvolvimento e a implementação de novas tecnologias capazes de minimizar os valores das características que fazem desse efluente um poluidor.

1.5. Tecnologias empregadas para o tratamento do efluente de biodiesel

O efluente de biodiesel tem motivado estudos acerca de processos capazes de tratá-lo, inclusive processos biológicos integrados à processos químicos e físicos. Os tratamentos de efluentes de biodiesel são complexos devido à natureza variável de sua composição. Os processos biológicos são vantajosos devido ao baixo custo (PITAKPOOLSIL; HUNSOM, 2014; SANTOS, 2014).

Esse tratamento consiste na conversão da matéria orgânica em constituintes inorgânicos inócuos pela ação de bactérias. Os microrganismos aeróbios como bactérias e fungos levam à formação de dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), já os anaeróbios geram CO_2 e metano (CH_4) e têm como aceptor de elétrons íons nitrato (NO_3^-) ou sulfato (SO_4^{2-}) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Contudo, esses processos não são a melhor alternativa, uma vez que são morosos, dependentes das características do efluente, geram elevada quantidade de lodo de baixa densidade e têm pouca eficiência de decomposição. Uma alternativa é a integração de processos biológicos, físico-químicos e químicos como potenciais procedimentos alternativos para o tratamento do efluente bruto de biodiesel (PITAKPOOLSIL; HUNSOM, 2014; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; JARUWAT; KONGJAO; HUNSOM, 2010).

No tratamento de efluentes, o processo de coagulação-floculação é utilizado com o objetivo de melhorar as propriedades organolépticas da água, como a cor e a turbidez pela remoção de partículas coloidais e SS (BARBOSA, 2011; GUIMARÃES; NOUR, 2001).

Esse processo consiste na agregação de partículas coloidais e SS presentes no efluente, seguido pela geração de flocos maiores de fácil remoção por sedimentação ou flotação (FAGUNDES, 2006; FURLAN, 2008).

A eficiência da coagulação consiste na adição de um coagulante ao efluente em agitação intensa (VAZ et al., 2010). Geralmente, utiliza-se como agentes coagulantes sais de ferro ou de alumínio, devido ao baixo custo dos mesmos e ampla disponibilidade (BARBOSA, 2011).

Os hidróxidos formados pela hidrólise do coagulante produzem partículas de carga positiva que irão desestabilizar as cargas negativas dos colóides. Isso permitirá a neutralização das cargas e a formação de partículas de maior volume e densidade (BARBOSA, 2011; GUIMARÃES; NOUR, 2001).

Após a coagulação, ocorre o processo físico denominado floculação, onde as partículas formadas anteriormente se colidem desencadeando a formação de partículas ainda maiores - flocos. Os flocos formados podem ser removidos pela superfície do efluente quando o ar dissolvido é inserido no efluente durante a coagulação, a fim de diminuir a densidade dos flocos e facilitar seu transporte até a superfície e, conseqüentemente, sua remoção (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

Dessa forma, observa-se que a coagulação tem a função de desestabilizar as forças que mantêm as partículas em suspensão separadas, já a floculação tem a função de aglomerar estas partículas em flocos maiores (VAZ et al., 2010).

Através do processo de coagulação-floculação é possível remover satisfatoriamente alguns contaminantes, tais como: metais e resíduos tóxicos, há também uma redução nos valores de SS, óleos e graxas, turbidez e cor. Entretanto, não são observadas grandes remoções para toxicidade e carga orgânica solúvel, pois o que ocorre é apenas uma transferência de fase dos contaminantes, necessitando portanto, de tratamento posterior para degradar a matéria orgânica (DAUD et al., 2015; GONÇALVES; MACHADO; TROVÓ, 2017).

Os processos de oxidação química são baseados na remoção de elétrons de uma determinada substância ou elemento, o que leva ao aumento do seu número de oxidação. Eles não produzem subprodutos sólidos e pode haver completa mineralização da matéria orgânica em CO_2 e H_2O . Embora esses processos sejam bem vistos do ponto de vista ambiental, cabe ressaltar que em determinadas condições podem ser formados produtos de degradação mais tóxicos e/ou recalcitrantes que seus precursores (GUIMARÃES; NOUR, 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Além dos processos físico-químicos citados existem também outros que não foram explanados e que são amplamente utilizados, como a separação por membranas e a adsorção (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

Os tratamentos convencionais de efluentes, apresentados acima, não satisfazem em sua totalidade os limites das condições de lançamento de efluentes

industriais em corpos receptores impostos pela legislação, devido à complexidade de algumas matrizes.

Além disso, possuem deficiência no que diz respeito à eliminação de quaisquer riscos de contaminação dos corpos hídricos, uma vez que não diminuem efetivamente a toxicidade das substâncias presentes nos efluentes. É conhecido que mesmo em concentrações muito pequenas, os poluentes orgânicos são considerados tóxicos e prejudiciais, por isso, a preocupação com a conservação dos recursos naturais e com a saúde humana ainda é iminente (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

As técnicas de tratamentos tradicionais só conseguem transferência de contaminantes da fase líquida para fase sólida. Para que o tratamento do efluente recalitrante seja eficaz, o escopo deve abranger a degradação, bem como a mineralização de contaminantes orgânicos (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Em virtude disso, a comunidade científica vem estudando e desenvolvendo tecnologias mais eficientes que satisfaçam as restrições impostas, como os Processos de Oxidação Avançada (POAs) (MELO et al., 2009).

Desde que o emprego isolado de processos para o tratamento desse tipo de efluente não é satisfatório (GONÇALVES; MACHADO; TROVÓ, 2017), a combinação de processos é uma tendência viável para o tratamento de efluentes complexos.

Nesse contexto, os processos de coagulação-floculação e POAs, os quais serão abordados posteriormente, quando integrados são eficientes para a remoção de grande quantidade da carga orgânica presente nas águas residuais provenientes da lavagem do biodiesel, além de melhorar suas propriedades organolépticas (AMBROSIO et al., 2014).

Gonçalves et al. (2017) avaliaram o tratamento do efluente de biodiesel pelo processo de coagulação-floculação e também trabalharam com a otimização dos parâmetros operacionais, como o melhor coagulante (Fe^{3+} ou Al^{3+}), bem como a melhor concentração a ser utilizada, potencial hidrogeniônico (pH), tempo de tratamento, agitação e aeração. Através da análise das melhores condições experimentais obtidas para o tratamento dessa matriz verificaram ótimos resultados para a remoção da turbidez, cor aparente, SS e óleos e graxas.

Entretanto, verificaram também a necessidade de acoplamento a um tratamento posterior, uma vez que não foram observadas remoções significativas, no

que diz respeito à fração orgânica e à toxicidade do efluente que estejam de acordo com as condições e padrões da legislação vigente.

Trabalhos desenvolvidos posteriormente por Gonçalves, Machado e Trovó (2017) evidenciaram que o acoplamento do processo de coagulação-floculação e foto-Fenton foram eficazes no tratamento do efluente de biodiesel, pois além da remoção de turbidez, cor aparente, SS e óleos e graxas, observada em trabalhos anteriores, eles também obtiveram resultados satisfatórios com remoção de mais de 90% para Carbono Orgânico Dissolvido (COD), DQO, além de redução no valor da ecotoxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*.

Em outro trabalho relatado na literatura, Costa et al. (2017) investigaram a eficiência da combinação do processo físico-químico de coagulação-floculação com um processo fotolítico que envolvia a irradiação UV-C do efluente industrial de biodiesel com adições sequenciais de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

Esse trabalho também mostrou resultados satisfatórios para a matriz estudada, haja vista que em apenas 6 horas de irradiação alcançou-se 94% de mineralização, o teor de óleos e graxas ficou abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (<50 mg L⁻¹) e parâmetros como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) e toxicidade foram reduzidos extensivamente, com remoção de 88%, 78%, respectivamente.

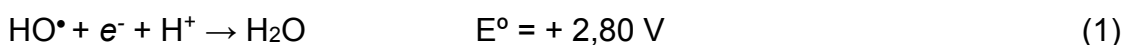
Os resultados obtidos mostram que a combinação de processos para a purificação do efluente de biodiesel é viável para o reuso da água ou seu descarte em mananciais, uma vez que as condições do efluente tratado obedeciam os limites estabelecidos pela legislação brasileira.

1.6. POA

Os POAs estão sendo amplamente utilizados como uma nova tecnologia pelos cientistas no tratamento de efluentes, eles se destacam por serem extremamente eficientes no tratamento de efluentes com elevada toxicidade, baixa biodegradabilidade e que possuem poluentes recalcitrantes (BOKARE; CHOI, 2014).

Além disso, podem ser utilizados individualmente ou como um tratamento alternativo ou ainda como uma etapa complementar aos processos convencionais (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Os POAs são baseados na formação do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), uma espécie pouco seletiva que tem vida curta e é extremamente reativa. Seu elevado potencial padrão de redução, equação (1), menor apenas que o do flúor (F), faz com que este radical atue nas reações de degradação oxidando diversos contaminantes orgânicos em produtos não tóxicos como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



O grande caráter oxidante, as altas constantes de velocidade de reação bimolecular que são da ordem de $10^8 - 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e a reatividade não seletiva do radical $\text{HO}^\bullet$ são os principais responsáveis pela alta eficiência dos POAs (BOKARE; CHOI, 2014).

O radical $\text{HO}^\bullet$ pode ser formado por diversas reações a partir da combinação de compostos oxidantes e o H_2O_2 , na presença ou não de irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e de catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. A classificação dos POAs é dividida em dois sistemas: homogêneos e heterogêneos, sendo que os processos que utilizam catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos e os demais são chamados homogêneos (MELO et al., 2009; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

1.7. Processos Fenton e foto-Fenton

Dentre os POAs, a reação de oxidação de Fenton, equação (2), ganhou destaque devido à rápida formação do radical $\text{HO}^\bullet$, este oxida várias classes de compostos numa reação espontânea que ocorre no escuro. Os radicais $\text{HO}^\bullet$ são gerados através de uma reação catalítica entre o H_2O_2 e íons ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015; NOGUEIRA et al., 2007).



A decomposição catalítica do H_2O_2 por íons férricos (Fe^{3+}), equações (3-7) leva a geração de H_2O , oxigênio (O_2), além de íons Fe^{2+} e radicais.



Essa decomposição depende de alguns fatores como a concentração de H_2O_2 e o pH, uma vez que este influencia a espécie química de ferro predominante no meio (NOGUEIRA et al., 2007; BOKARE; CHOI, 2014).

Na presença de excesso de H_2O_2 , observa-se que a concentração de íons Fe^{2+} é menor que a de íons Fe^{3+} , pois a reação entre os íons Fe^{3+} e o H_2O_2 é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 por íons Fe^{2+} . Dessa forma, o H_2O_2 atua como sequestrador de radicais $\text{HO}^\bullet$, equação (7) e forma o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$), este por sua vez não é um agente oxidante tão forte quanto os radicais $\text{HO}^\bullet$ (NOGUEIRA et al., 2007; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Portanto, observa-se que a reatividade não específica do radical $\text{HO}^\bullet$ e elevadas concentrações de H_2O_2 resultam em vários processos competitivos que afetam negativamente o processo de oxidação orgânica (BOKARE; CHOI, 2014).

Estudos posteriores foram feitos para melhorar a eficiência da oxidação da reação de Fenton clássica, estes estudos concluíram que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava num aumento da geração de radicais $\text{HO}^\bullet$ (BOKARE; CHOI, 2014; NOGUEIRA et al., 2007; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Nesse contexto, o processo foto-Fenton é um processo energeticamente melhorado, ele consiste na geração de radicais $\text{HO}^\bullet$ a partir da fotólise de íons Fe^{3+} , estes por sua vez são reduzidos a íons Fe^{2+} , equação (8).



Os íons Fe^{2+} regenerados pela irradiação estão agora disponíveis para reagirem com o H_2O_2 e retomarem a reação de Fenton, equação (2), formando um ciclo onde há produção adicional de radicais $\text{HO}^\bullet$, logo, a taxa de oxidação para o processo foto-Fenton é maior se comparada ao processo Fenton.

Otras vantagens observadas no processo foto-Fenton é a sua simplicidade de operação, capacidade em utilizar menor quantidade de ferro, diminuição na geração de lodo, além de ser eficaz na inativação de microorganismos quando utiliza-se luz solar ou UV-Visível (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; BOKARE; CHOI, 2014; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005).

Para o tratamento de seus efluentes com a utilização do processo foto-Fenton, as indústrias podem reduzir o consumo de energia se optarem por utilizar a energia solar. Além de ser extremamente econômico, por reduzir os custos do processo, também é ecologicamente viável, tendo em vista que é uma fonte de energia abundante e que pode ser utilizada durante quase todo o ano em várias regiões do Brasil (MACHADO et al., 2012; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005).

A necessidade de manter o pH entre 2,5 e 3,0 durante o tratamento é a principal limitação desses dois processos, haja vista que é nesta estreita faixa de pH que são obtidos bons resultados de degradação. Portanto, é necessário ajustar o pH do efluente antes e após o tratamento para o seu descarte correto. Os inconvenientes dessa ação resultam na redução da qualidade da água devido ao maior teor de sal (PAPOUTSAKIS et al., 2015).

Isso ocorre porque em valores de pH acima de 3, os aquo-complexos de íons Fe^{3+} tendem a precipitar, prejudicando a produção de radicais $\text{HO}^\bullet$. Embora as espécies de ferro permaneçam solúveis em pH abaixo de 2,5, existe no meio elevada concentração de íons hidrônio (H^+) que podem sequestrar os radicais $\text{HO}^\bullet$ e afetar a velocidade de degradação, equação (9) (PAPOUTSAKIS et al., 2015; NOGUEIRA et al., 2007).



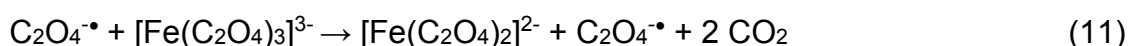
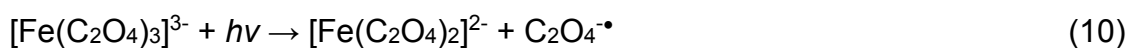
Considerando o exposto, a utilização de complexos de ferro tem sido avaliada como uma estratégia para superar a limitação com relação ao pH. Tendo em vista que promove uma grande estabilização do ferro, mantendo-o solúvel numa ampla faixa de pH (NOGUEIRA et al., 2007; BOKARE; CHOI, 2014; KLAMERTH et al., 2013).

Embora a ideia de adicionar uma quantidade de carga orgânica numa matriz que deseja degradar não agrade muitos pesquisadores, estudos têm demonstrado que de forma geral, esse aumento não deve gerar preocupação, uma vez que a matéria orgânica é quase integralmente mineralizada durante o processo (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005).

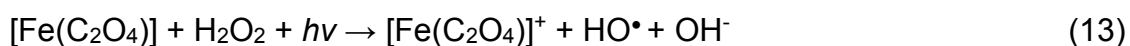
Aproximadamente 5% da radiação UV emitida pelo sol incide sobre a Biosfera terrestre (KUMAR; DEVI, 2011). Porém, os complexos de ferro contribuem para o aumento da eficiência de absorção da luz, uma vez que eles estendem a banda de absorção para a região do visível. Dessa forma, a luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação nos processos foto-Fenton mediados pela utilização de complexos de ferro (PAPOUTSAKIS et al., 2015; NOGUEIRA et al., 2007).

Um dos complexos de ferro que vem sendo bastante estudado nos processos foto-Fenton modificado é o ferrioxalato de potássio (FeOx), em decorrência do elevado rendimento quântico na geração de íons Fe^{2+} (NOGUEIRA et al., 2007; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005).

A sensibilidade desse complexo à irradiação é bastante pronunciada nos comprimentos de onda que variam de 200 à 500 nm e isso favorece a geração de íons Fe^{2+} e CO_2 em meio ácido, equações (10-12).



Como na presença de FeOx ocorre a geração contínua de íons Fe^{2+} , equação (13), este pode ser então consumido na reação de Fenton, tornando o processo cíclico e, consequentemente vantajoso, pois obtém-se melhores resultados de degradação.



Além disso, a presença de FeOx reduz a formação de complexos estáveis entre íons Fe^{3+} e espécies orgânicas presentes em efluentes (NOGUEIRA et al., 2007; DOUMIC et al., 2015).

Portanto, observa-se que o processo foto-Fenton mediado por FeOx oferece vantagens adicionais ao processo foto-Fenton convencional e a luz solar é mais eficientemente utilizada. Assim é considerada uma opção bastante atraente e viável para o tratamento de efluentes, inclusive o efluente de biodiesel, tendo em vista que ainda existem poucos estudos de processos combinados com a utilização desses complexos relatando o tratamento eficaz desta matriz.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar a integração dos processos de coagulação-floculação e foto-Fenton/solar (clássico e modificado) como alternativas para o tratamento do efluente de biodiesel.

2.2. Específicos

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

- Analisar a eficiência na remoção de DQO no processo foto-Fenton clássico com adições sequenciais de H_2O_2 .
- Analisar a eficiência da remoção de DQO e diminuição da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri* no processo foto-Fenton modificado com adições sequenciais de H_2O_2 e do ligante oxalato.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

1. 1,10-fenantrolina - $C_{12}H_8N_2.H_2O$ (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. Cloreto de sódio - $NaCl$ (Isofar);
5. Cloridrato de hidroxilamina - $NH_2OH.HCl$ (Vetec): solução estoque 10% m/v;
6. Cromato de potássio - K_2CrO_4 (Reagen): solução estoque 5% m/v para determinação de cloreto;
7. Dicromato de potássio - $K_2Cr_2O_7$ (Vetec): preparo de soluções estoque 0,167 mol L^{-1} para análise de DQO;
8. Éter de petróleo - (Vetec);
9. Hidróxido de sódio - $NaOH$ (Synth): solução estoque 1 mol L^{-1} ;
10. Metavanadato de amônio - NH_4VO_3 (Vetec) - 0,06 mol L^{-1} em 0,36 mol L^{-1} de H_2SO_4 ;
11. Nitrato férrico nonahidratado - $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Synth): preparo de solução estoque 200 mmol L^{-1} ;
12. Nitrato de prata - $AgNO_3$ (Synth): preparo de solução estoque 0,0141 mol L^{-1} ;
13. Oxalato de potássio monohidratado - $(K_2C_2O_4).H_2O$ (Synth)
14. Sulfato ferroso heptahidratado - $FeSO_4.7H_2O$ (Vetec);
15. Peróxido de hidrogênio 30% (m/m) - H_2O_2 (Synth);
16. Sulfato de mercúrio - $HgSO_4$ (Synth);
17. Sulfato de prata - Ag_2SO_4 (Synth): preparo de solução estoque em ácido sulfúrico (5,5 g de Ag_2SO_4 /Kg de H_2SO_4);
18. Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (Synth): preparo de solução estoque 2 mol L^{-1} .

3.2. Equipamentos

1. Agitador magnético 752A (FISATOM);
2. Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU): $\pm 0,0001$ g;

3. Bloco digestor para DQO (HACH);
4. Bomba de vácuo (PRISMATEC);
5. Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
6. Dessecador;
7. Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
8. Estufa TE-396/1 (TECNAL);
9. Luminômetro EasyTox ET-400 para as análises ecotoxicológicas;
10. pHmetro (BEL ENGINEERING);
11. Radiômetro PMA 2100 (Solar Light Co.);
12. Turbidímetro 2.100Q (HACH).

3.3. Origem e caracterização do efluente

O efluente industrial de biodiesel utilizado neste trabalho, foi fornecido ao Laboratório de Química Ambiental no dia 11/08/2016 por uma empresa que fabrica o biodiesel. O efluente foi armazenado em bombonas e apresentava um odor característico, uma cor branca opaca e elevada quantidade de óleos e graxas perceptível. Ele é proveniente da fabricação de biodiesel que utiliza como matéria-prima a soja, no processo foi utilizado um catalisador alcalino numa reação de transesterificação, onde a rota metílica foi utilizada.

Para obtenção de uma melhor separação entre as fases aquosa e oleosa, a empresa acidificou o efluente até um pH próximo de 3, a fim de provocar a desestabilização e separação da maioria das gotículas de óleo. Esta etapa também garante a preservação do efluente quanto à degradação ao longo do tempo (SANTOS, 2014).

Após conhecer a procedência do efluente bruto de biodiesel, foi feita previamente uma caracterização analítica do mesmo, antes de submetê-lo ao tratamento. Esta caracterização consistiu na determinação dos seguintes parâmetros físico-químicos: pH, turbidez, cor aparente, condutividade, cloreto, ferro total dissolvido, óleos e graxas, DQO, DBO₅ e toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*.

3.4. Análises químicas e bioensaios

3.4.1. Turbidez

As amostras do efluente foram submetidas à análise de turbidez logo após serem retiradas da bombona, para isso foi utilizado um turbidímetro 2100Q (HACH). Antes de sua utilização, o equipamento foi calibrado com os padrões de 10, 20, 100 e 800 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

O monitoramento desta análise se faz importante, pois a turbidez de soluções como a do efluente estudado pode inibir a penetração da radiação e diminuir a eficácia de degradação.

3.4.2. Condutividade elétrica

O condutivímetro TEC4-MP (TECNAL) foi utilizado para realizar as medidas de condutividade das amostras estudadas, sendo previamente calibrado com padrão $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C . A condutividade elétrica é uma medida da capacidade de uma solução em conduzir corrente elétrica, ela é o resultado da soma das condutividades dos diferentes íons presentes em solução.

3.4.3. Cor aparente

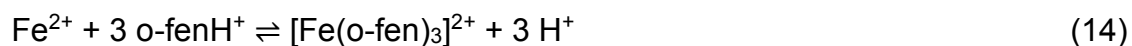
O método padrão de cor APHA 500 foi utilizado para determinar a cor aparente da amostra do efluente. Esse padrão é composto por solução aquosa contendo hexacloroplatinato de potássio (1 g L^{-1}), cloreto cobaltoso hexahidratado (1 g L^{-1}) e ácido clorídrico 3,6% (v/v). Este método permite determinar a cor aparente pela absorvância da amostra em $\lambda = 455 \text{ nm}$.

O monitoramento da remoção da cor aparente é tão importante quanto o da turbidez na avaliação da qualidade das águas.

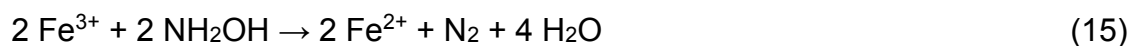
3.4.4. Ferro total dissolvido

A determinação de ferro baseia-se na reação entre íons Fe^{2+} e a 1,10-fenantrolina, ela resulta na formação de um complexo vermelho estável, equação

(14) e sua intensidade não depende do pH no intervalo de 2,0 a 9,0. A detecção do complexo formado é feita através da utilização de um espectrofotômetro UV-vis em $\lambda = 510$ nm.



Esse complexo só é formado quando apenas estão presentes no meio íons Fe^{2+} , portanto, um agente redutor (hidroxilamina) é adicionado antes da formação do complexo, a fim de reduzir os íons Fe^{3+} :



Em um balão de 10 mL foram adicionados as seguintes soluções com seus respectivos volumes: 300 μL de hidroxilamina, 2000 μL de 1,10-fenantrolina e 1600 μL de acetato de sódio, utilizado para ajustar o pH numa faixa de 3-6. Em seguida, o balão foi agitado e, posteriormente foi realizada a leitura de absorvância.

Esta análise é importante, uma vez que o ferro é utilizado como coagulante no processo físico-químico de coagulação-floculação e também é o catalisador da reação de Fenton.

3.4.5. Cloreto

O método argentométrico ou método de Mohr foi utilizado para a determinação de íons cloreto (Cl^-). A amostra do efluente foi titulada com uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) 0,0141 mol L^{-1} , equação (16), e como indicador do ponto de equivalência foi utilizada uma solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) 5% m/v.



No ponto de equivalência foi observada a formação do precipitado cromato de prata (Ag_2CrO_4) que tem cor avermelhada, equação (17), formado quando a precipitação de íons Cl^- for completada. Uma titulação em branco também deve ser

feita para corrigir o erro na detecção do ponto de equivalência, sendo que o valor obtido nesta titulação foi devidamente subtraído do valor obtido na titulação contendo a amostra.

A partir da equação (18) é possível determinar a concentração de íons Cl^- presentes na amostra:

$$\text{Cl}^- (\text{g L}^{-1}) = \frac{(V_A - V_B) \times M \times 35,450}{A} \quad (18)$$

Onde:

V_A = Volume gasto da solução titulante para a amostra;

V_B = Volume gasto da solução titulante para o branco;

M = Molaridade da solução titulante (AgNO_3);

A = Volume da amostra titulada.

3.4.6. Óleos e graxas

Para realização desta análise uma amostra de 100,00 mL do efluente foi colocada num funil de separação e acidificada com 500,00 μL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), numa razão molar de 1:1 para diminuir a formação de emulsão e facilitar a separação do óleo. Após agitar essa mistura e aliviar a pressão do sistema, foram adicionados 40 mL de éter de petróleo.

Essa mistura foi agitada e quando não foi observada mais pressão no funil, esperou-se a separação das fases aquosa (inferior) e orgânica (superior, pois é menos densa que a água devido conter óleos e graxas que são mais solúveis no éter de petróleo).

A fase orgânica foi filtrada em papel de filtro qualitativo contendo 1 g do agente dessecante sulfato de sódio (Na_2SO_4), o filtrado foi coletado num béquer previamente seco em estufa a 70 °C por um tempo de 20 a 30 minutos e, em seguida foi pesado. A fase aquosa foi armazenada num béquer, sendo novamente transferida para o funil de separação para realização de outra extração.

Após a segunda extração, o funil de separação foi lavado com 20 mL de éter de petróleo, o sistema de filtração (papel qualitativo e funil de filtração) também foi

lavado com 2 porções de 5 mL cada de éter de petróleo, os filtrados foram recolhidos no mesmo béquer que continha a fase orgânica.

Posteriormente, o béquer contendo óleos e graxas e o solvente foi colocado em banho-maria à 70 °C, após toda evaporação do solvente, o béquer foi colocado num dessecador para ser resfriado e, em seguida, foi pesado numa balança analítica. Este procedimento foi feito em triplicata até obter uma massa constante do béquer.

A partir da equação (19) é possível determinar o teor de óleos e graxas, além de outras substâncias orgânicas, pois não é conhecido ainda nenhum solvente que dissolva seletivamente apenas óleos e graxas.

$$\text{Óleos e graxas (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(P_2 - P_1) \times 100000}{V} \quad (19)$$

Onde:

P_1 = massa do béquer, em mg;

P_2 = massa do béquer com resíduo, em mg;

V = volume da amostra utilizada em mL.

3.4.7. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5)

A capacidade que os microorganismos, presentes numa amostra demandam de oxigênio para oxidarem biológica e quimicamente as substâncias presentes é denominada de DBO. Esta análise foi realizada utilizando o método padrão 5210 B (APHA 2000) e foi avaliada através de um experimento onde foi determinada a concentração de oxigênio dissolvido após cinco dias de incubação à 20 °C.

Neste procedimento, as amostras contendo matéria orgânica juntamente com uma quantidade suficiente dos seguintes reagentes: tampão fosfato, cloreto de amônio (NH_4Cl), sulfato de magnésio ($MgSO_4$), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), cloreto férrico ($FeCl_3$), solução de semente, inibidor de nitrificação foram homogeneizados num frasco.

O fator diluição e a quantidade dos reagentes mencionados depende da quantidade de matéria orgânica presente nas amostras e do volume do balão a ser

utilizado. Antes de misturar os reagentes, o pH de todas as amostras e da água destilada foram ajustados entre 6,8 - 7,2.

Posteriormente, as amostras foram transferidas para frascos âmbar que contêm um reservatório de borracha onde são inseridas pastilhas de hidróxido de sódio (NaOH), estes reservatórios localizam-se no topo do frasco e não ficam em contato com a amostra, Figura 4. Assim que as amostras são preparadas, o oxitop é fechado e zerado, o frasco âmbar é colocado na incubadora por um período de 5 dias.

Figura 4 - Frasco âmbar utilizado para incubação de amostras na análise de DBO₅.



Fonte: Adaptado de JOUANNEAU et al., 2013.

Os microorganismos utilizam o oxigênio dissolvido para transformar os compostos orgânicos em CO₂ e os compostos nitrogenados em nitratos (NO₃⁻) e nitritos (NO₂⁻). A quantidade de CO₂ liberada pelos microorganismos (bactérias liofilizadas) é monitorada durante o processo de degradação.

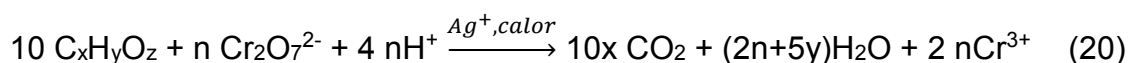
As pastilhas de NaOH absorvem o CO₂ produzindo uma diferença de pressão na garrafa, que por sua vez, é medido pelo sensor OXITOP e lido após 5 dias de incubação. A oxidação de matéria nitrogenada aumenta o resultado final da DBO, essa interferência é eliminada com a adição de um inibidor de nitrificação.

É importante ressaltar que os processos biológicos de tratamento de efluentes são fortemente dependentes do pH das amostras, uma vez que ele interfere no comportamento dos microorganismos. Para que as reações bioquímicas sejam ideais e ocorram com eficiência, o pH deve estar na faixa requerida para o processo, pois uma elevada quantidade de íons H⁺ pode ocasionar fitotoxicidade causada pela própria concentração deste íon (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

3.4.8. Demanda química de oxigênio (DQO)

Segundo a ISO 6060, DQO é uma análise que determina a concentração em massa de oxigênio que um forte agente oxidante, dicromato de potássio (K_2CrO_7), demanda para oxidar a matéria orgânica presente numa amostra em condições definidas, sendo a quantidade de oxigênio consumido equivalente à quantidade de K_2CrO_7 (GEERDINK; HURK; EPEMA, 2017).

A quantidade de matéria orgânica estimada nas amostras analisadas foi determinada pelo uso um forte agente oxidante em meio ácido na presença do catalisador sulfato de prata (Ag_2SO_4). Após preparar as amostras, elas são aquecidas num bloco digestor à 150 °C durante duas horas. A equação (20) descreve a reação que ocorre:



A faixa alta de DQO (100 a 1200 mg L⁻¹ de O₂) é utilizada em virtude do efluente apresentar uma elevada carga orgânica. Nela a concentração de íons Cr^{3+} é proporcional à quantidade de matéria orgânica oxidada na reação, pois ao oxidar os componentes da amostra, todo o Cr^{6+} é reduzido a Cr^{3+} . A absorvância do Cr^{3+} é medida no espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda de 600 nm.

Tanto a análise de DBO₅ quanto a de DQO são importantes para analisar a biodegradabilidade do efluente, uma vez que esta é descrita como a relação entre DBO₅/DQO. Entretanto, essas duas análises são estimativas do teor de matéria orgânica presente nas amostras, ou seja, são medidas indiretas.

A interferência mais comum numa análise de DQO são os íons Cl^- , uma vez que eles também são oxidados em soluções ácidas pelo K_2CrO_7 , no entanto, a adição e/ou combinação de aditivos como $HgSO_4$, $AgNO_3$ e íons Cr^{3+} minimizam substancialmente essa interferência (GEERDINK; HURK; EPEMA, 2017).

3.4.9. Determinação de peróxido de hidrogênio

O H_2O_2 reage com o íon vanadato (VO_3^-) em meio ácido, formando o íon peroxovanádio (VO_2^{3+}) que tem cor acastanhada, equação (21). Assim, o consumo

de H_2O_2 pode ser determinado espectrofotometricamente com o máximo de absorção em comprimento de onda de 450 nm.



Esta análise é de suma importância em reações de Fenton, considerando que quando o H_2O_2 é totalmente consumido, a reação é interrompida, logo, é necessário fazer sua reposição.

A partir da equação (22) é possível calcular a concentração de H_2O_2 :

$$A_{450} = \varepsilon [\text{H}_2\text{O}_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (22)$$

onde,

A_{450} = valor da absorbância lida;

V_1 = volume em mL da amostra tomada para análise;

V_2 = volume final após a diluição;

ε = absortividade do cátion peroxovanádio igual a $277 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

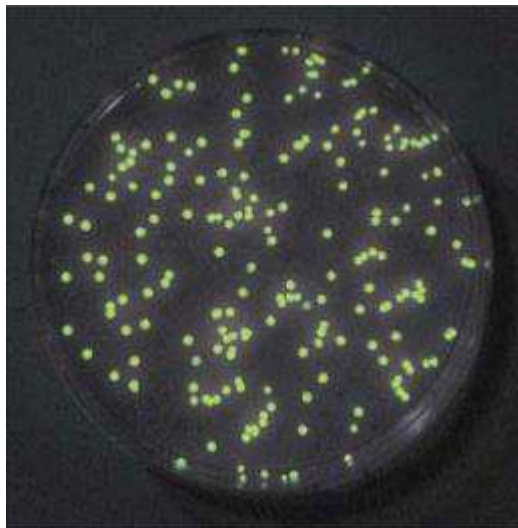
Alíquotas de 1,00 mL da amostra foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados durante a degradação, em seguida, foram adicionadas em balão volumétrico de 10,00 mL contendo 1,00 mL de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) 62 mmol L^{-1} , o qual foi preenchido com água destilada e rapidamente foi submetido à leitura no espectrofotômetro (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).

3.4.10. Determinação da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*

Devido a toxicidade ser uma propriedade intrínseca da substância e provocar efeitos danosos aos organismos expostos em um determinado tempo a uma concentração específica. É imprescindível fazer testes de toxicidade aguda de amostras do efluente antes e após o processo de fotodegradação, tendo em vista que o efeito agudo manifesta-se em poucas horas quando da exposição dos organismos a um agente nocivo, causando frequentemente a morte (RODRIGUES, 2005; MENDONÇA, 2005).

Esta análise foi feita utilizando a fotobactéria *Vibrio fischeri*, onde a redução da bioluminescência emitida naturalmente pela bactéria quando exposta a um agente tóxico foi verificada, Figura 5, o agente tóxico inibe a atividade da enzima *luciferase* (GONÇALVES, 2016).

Figura 5 - Cultura de fotobactéria *Vibrio fischeri* utilizada nos testes de toxicidade.



Fonte: MENDONÇA, 2005.

O teste de toxicidade aguda para a fotobactéria *Vibrio fischeri* precisa ser feito a uma temperatura de aproximadamente 15 °C, portanto, o equipamento BioFix®Lumi-10 e a incubadora foram ligados para atingirem esta temperatura. Feito isso, o pH das amostras do efluente que já estavam à temperatura ambiente foi ajustado para ficar na faixa de 6,5 a 8,0. Para isso, foi utilizada solução de NaOH e/ou ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹.

Em seguida, realizou-se a filtração das amostras através de membranas com tamanho médio de poro de 0,45 µm. A salinidade também foi ajustada entre 20 g L⁻¹ e 50 g L⁻¹ de equivalentes de cloreto de sódio (NaCl) (MENDONÇA, 2005; GONÇALVES, 2016).

Através de um luminômetro mediu-se as alterações na luz após 30 minutos de exposição. Os testes de toxicidade foram feitos para amostras do efluente antes e após serem submetidas à fotodegradação na melhor condição experimental observada.

3.5. Tratamento de coagulação-floculação

O processo de coagulação-floculação foi realizado antes dos processos foto-Fenton clássico e modificado com o intuito de remover a turbidez, óleos e graxas, SS e a cor aparente, apresentadas pelo efluente bruto de biodiesel.

Costa et al. (2017) avaliaram a eficiência de diferentes sais de ferro em várias concentrações no processo de coagulação-floculação para a mesma matriz e constataram que o melhor coagulante utilizado foi o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ numa concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, sob agitação magnética (350 RPM) e aeração (70 mL min^{-1}) por um tempo de 48 minutos e mais 5 minutos para promover a sedimentação e/ou floculação das partículas. Os flocos formados na superfície do efluente foram retirados com o auxílio de um béquero pequeno de plástico.

Tendo em vista que nessas condições os pesquisadores obtiveram uma eficiência de 87% na remoção de turbidez, o processo de coagulação-floculação realizado neste trabalho foi baseado no estudo anterior.

3.6. Tratamento de fotodegradação - foto-Fenton solar clássico e modificado

O efluente pré-tratado obtido por coagulação-floculação foi tratado posteriormente pelo POA foto-Fenton solar em escala laboratorial. Neste tratamento, foram realizados experimentos com 800 mL do efluente, mantidos sob agitação magnética, em reatores tipo tanque de cor escura com uma largura de 0,13 e profundidade de 5,5 cm, cuja altura de líquido resulta num caminho óptico de 5,0 cm.

As reações ocorreram no período de 9:00h até as 15:00h, período de maior irradiância solar, a $33,2 \pm 5,3 \text{ }^\circ\text{C}$, durante o inverno e a primavera na cidade de Uberlândia - Brasil. A irradiância solar na região UV-A (320-400 nm) foi monitorada usando um radiômetro PMA 2100 (Solar Light Co.), posicionando o sensor no mesmo ângulo de incidência de radiação nos reatores. Uma irradiação média de $26 \pm 8 \text{ W m}^{-2}$ foi obtida.

O radiômetro é um equipamento que permite medir a dose de energia acumulada em função do tempo. Sendo assim, primeiramente foi feito um experimento coletando-se amostras em função do tempo, sendo anotada a respectiva dose de energia. Nos experimentos realizados posteriormente, as amostras foram coletadas após obter a mesma dose de energia, para facilitar a

comparação dos resultados, conforme observado em trabalho prévio (NOGUEIRA; TROVÓ; PATERLINI, 2004).

Adições múltiplas de H_2O_2 foram realizadas em todos os experimentos e sua concentração foi mantida entre 100 e 500 mg L^{-1} , quando seu consumo atingiu 60-80%. Este procedimento evita reações paralelas e ineficazes resultantes da adição única e elevada da concentração de H_2O_2 (SOARES et al., 2015; COSTA et al., 2017).

O primeiro momento desta etapa consistiu na realização de experimentos foto-Fenton clássico, onde utilizou-se diferentes concentrações iniciais de Fe^{2+} (entre 0,50 a 2,0 mmol L^{-1}). Num segundo momento, os experimentos foto-Fenton modificado foram feitos, sendo utilizado Fe^{3+} e o ligante oxalato, na forma do sal oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Adições múltiplas de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foram feitas em intervalos de 50 kJ m^{-2} , a fim de produzir uma razão molar entre o ferro e oxalato de 1:3, o que corresponde aos complexos de FeOx mais estáveis e fortes (MONTEAGUDO et al., 2010). O protocolo de adições múltiplas foi utilizado, uma vez que a vida útil do complexo FeOx é muito curta, em decorrência da sua rápida fotólise (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997; SOARES et al., 2015).

O sal $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi utilizado em vez do ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), uma vez que o sal é completamente ionizado, isso favorece a reação da formação de complexos de ferro-oxalato (SKOOG et al., 2014). Experimentos controle (fotólise de H_2O_2 utilizando uma concentração inicial de 1,0 mmol L^{-1} de FeOx e adições múltiplas de oxalato) também foram realizados no pH inicial do efluente 2,31.

A adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3) às amostras foi feita de acordo com a estequiometria entre ele e o H_2O_2 , equação (23). Esta adição se faz necessária em todas as amostras (exceto nas amostras que seriam feitas análises de consumo de H_2O_2 e ferro total), pois garante a remoção do H_2O_2 residual interrompendo as reações de Fenton, bem como evita a interferência de sulfito (SO_3^{2-}) nas medidas de DQO (VOGEL et al., 2000).



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização analítica do efluente bruto de biodiesel e após processo de coagulação-floculação

A Tabela 1 apresenta os resultados de alguns parâmetros físico-químicos obtidos na caracterização do efluente bruto de biodiesel antes e após tratamento utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Tabela 1 - Caracterização do efluente bruto de biodiesel antes e após tratamento de coagulação-floculação com Fe^{3+} .

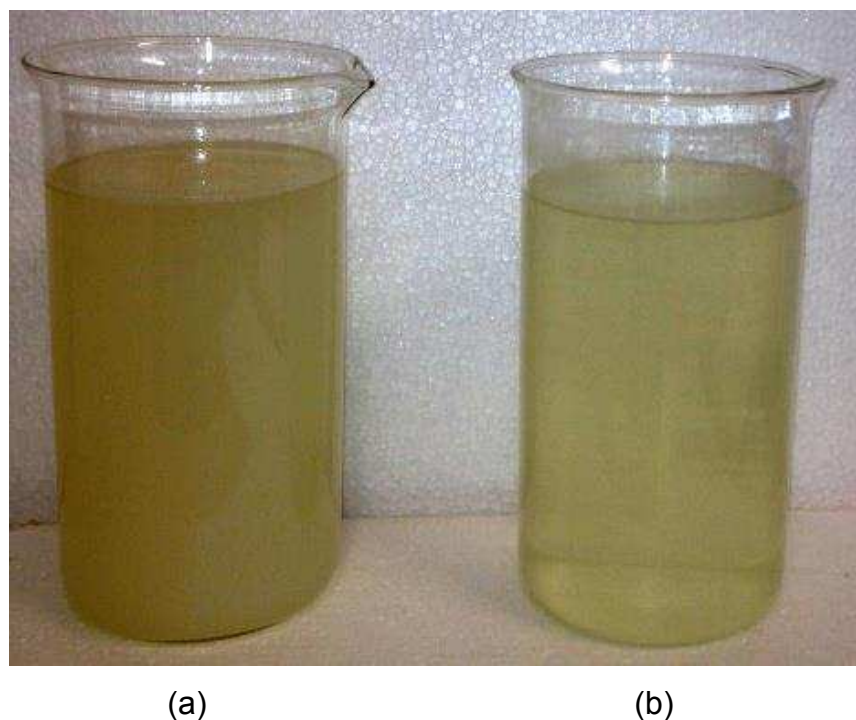
Parâmetros Analisados	Efluente Bruto	Efluente após tratamento com Fe^{3+}	Remoção (%)
pH	2,31	2,42	--
Turbidez (NTU)	1.824	232	87
Cor Aparente ($\text{mg L}^{-1}\text{Pt/Co}$)	5.571	1.435	74
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1.860	1.980	--
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	9.935	8.950	10
DBO ₅ ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	5.390	5.190	4
DBO ₅ /DQO	0,54	0,58	--
Cloreto (mg L^{-1})	84	54	36
Ferro Total (mg L^{-1})	0,64	1,64	-166
Óleos e Graxas (mg L^{-1})	1.012	226	78
Inibição da Bioluminescência* (%)	90	70	22

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

A partir dos dados da tabela acima é possível verificar que o efluente bruto de biodiesel permaneceu com uma cor branca opaca mesmo após a etapa de acidificação que lhe permitiu um pH igual a 2,31, a cor aparente foi igual a $5.571 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pt/Co}$, turbidez equivalente a 1.824 NTU. Além disso, apresentou moderada quantidade de óleos e graxas (1.012 mg L^{-1}) e elevada carga orgânica (DQO = $9.935 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) quando comparado com outros efluentes industriais. A quantidade de sólidos em suspensão (SS) estimada para esse efluente bruto em estudos realizados por Costa et al. (2017) foi de 1 g L^{-1} .

Com base nos valores dos parâmetros analisados antes e após o processo de coagulação-floculação, Tabela 1 e da Figura 6, verifica-se que este processo foi eficiente, uma vez que removeu significativamente a cor aparente, turbidez e, óleos e graxas.

Figura 6 - Efluente de biodiesel (a) antes e (b) após o processo de coagulação-floculação.



Fonte: Própria autora.

O efluente tratado apenas com o processo de coagulação-floculação não se enquadra nas condições estabelecidas pela Resolução CONAMA para descarte em mananciais. Dentre as condições exigidas pode-se citar algumas para comparação com os dados obtidos: o pH deve estar entre 5 e 9, DBO_5 deve estar abaixo de $120 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e uma quantidade de óleos e graxas até 20 mg L^{-1} .

Vale ressaltar que a relação DBO_5/DQO , tanto para o efluente após etapa de acidificação quanto após processo de coagulação-floculação demonstra que o efluente pode ser considerado facilmente biodegradável ($> 0,40$), mesmo com carga orgânica expressiva.

Em contrapartida, o efluente de biodiesel após etapa de acidificação e coagulação-floculação apresentou respectivamente 90% e 70% de inibição para a bactéria *V. fischeri*, indicando que este efluente é altamente tóxico, Tabela 1, o que

reforça mais uma vez que os processos biológicos não são opções viáveis para o tratamento deste tipo de efluente como relatado anteriormente (VELJKOVIC; STAMENKOVIC; TASIC, 2014).

Portanto, o acoplamento com o processo foto-Fenton clássico e modificado foi aplicado como um segundo tratamento, visando a degradação da carga orgânica e a redução da toxicidade (JARDIM; CANELA, 2004).

4.2. Experimentos foto-Fenton solar clássico e modificado

Como já foi discutido em estudos anteriores, as reações foto-Fenton usando irradiação solar podem, provavelmente, ser a melhor alternativa para a degradação da carga orgânica e redução da toxicidade, durante o tratamento deste tipo de efluente. A Figura 7 ilustra a disposição dos equipamentos utilizados na realização dos experimentos foto-Fenton solar.

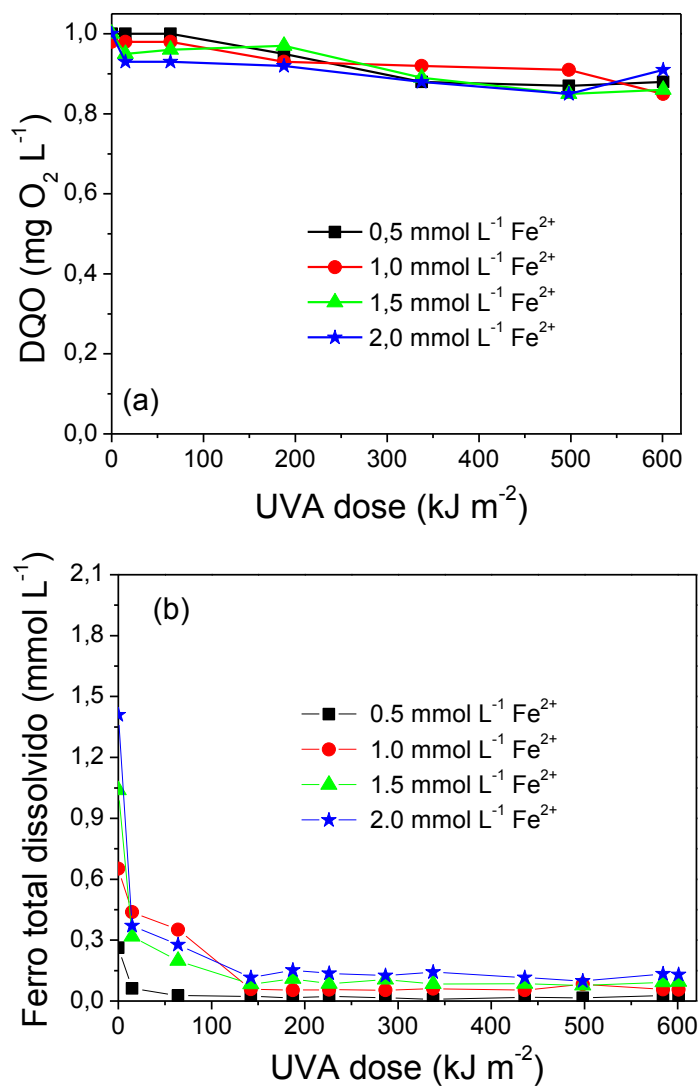
Figura 7 - Realização dos Experimentos foto-Fenton solar.



Fonte: Própria autora.

A partir da observação da Figura 8a, conclui-se que os experimentos foto-Fenton solar clássico foram inefficientes na remoção de DQO para todas as concentrações de ferro avaliadas, mesmo com adições sequenciais de H_2O_2 .

Figura 8 - Perfil de (a) DQO e (b) concentração total de ferro dissolvido durante o processo foto-Fenton clássico usando diferentes concentrações de Fe^{2+} . Condições iniciais: $[\text{DQO}] = 8.950 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] =$ mantida entre 100 e 500 mg L^{-1} pelas adições sequenciais deste aditivo e $\text{pH} = 2,31$.



Fonte: Própria autora.

Esse comportamento indesejável ocorre devido a rápida diminuição na concentração de ferro total dissolvido, Figura 8b, observado desde o início da reação, para todas as concentrações de ferro avaliadas. Isso ocorre provavelmente devido à formação de complexos fortes, solúveis, estáveis e não fotoativos dos contaminantes presentes no efluente com os íons ferro, tendo em vista que não foi observada nenhuma precipitação ou consumo de H_2O_2 .

Dessa forma, sem a presença de íons Fe^{2+} no meio para reagirem com o H_2O_2 , não haverá formação de radicais $\text{HO}^\bullet$, os quais são essenciais para degradação da matéria orgânica. Comportamento análogo também foi observado durante o tratamento de águas residuais de tingimento acrílico-têxtil (SOARES et al., 2015).

Para confirmar a existência dos complexos, foi adicionado íons Fe^{2+} (variando as concentrações entre 0,5 até 2,0 mmol L^{-1}) sob agitação às amostras do efluente industrial de biodiesel, avaliou-se possíveis variações na DQO e na concentração de ferro dissolvido.

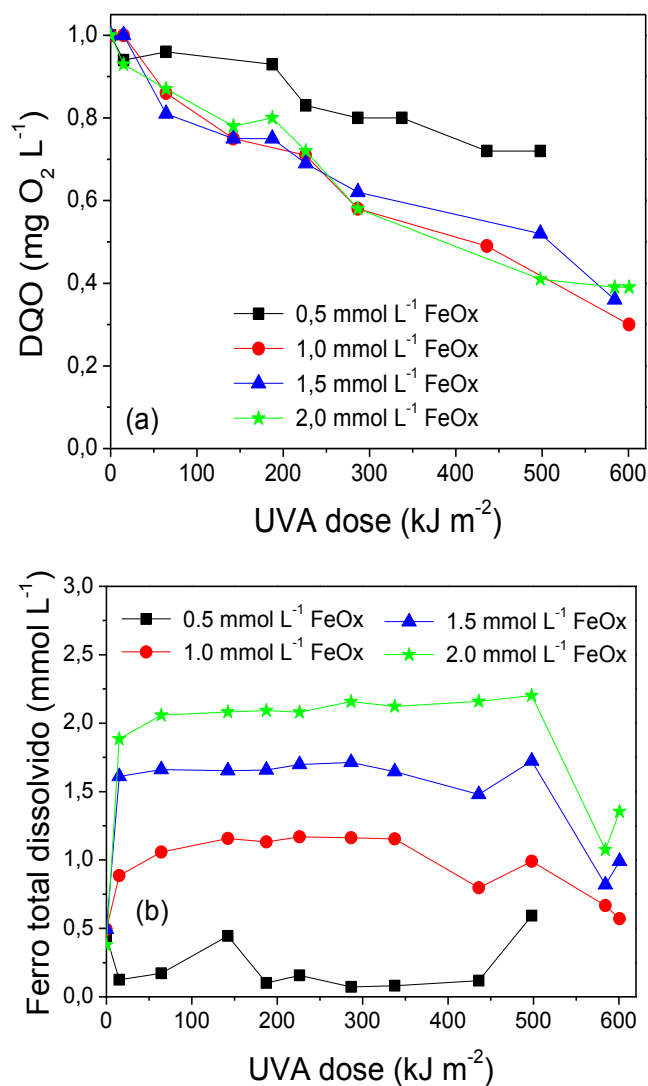
As amostras do efluente foram previamente tratadas por coagulação-floculação e, posteriormente, foram filtradas em membranas com tamanho médio de poro de 0,45 μm , de modo a evitar a interferência de material residual eventualmente suspenso. Todos os procedimentos foram realizados à temperatura ambiente e pH 2,31, na ausência de H_2O_2 e radiação.

Como resultado, não foi observada a precipitação ou alterações na DQO e na concentração de ferro dissolvido, evidenciando a formação de complexos muito estáveis entre espécies de ferro e poluentes orgânicos. É possível que esses complexos apresentem constantes de estabilização superiores às apresentadas pelo complexo formado entre os íons Fe^{2+} e a 1,10-fenantrolina, um complexo muito estável, cuja constante de estabilização é da ordem de 10^6 L mol^{-1} em 25 °C.

Tendo em vista que os resultados apresentados anteriormente não foram satisfatórios, novos experimentos foram realizados, utilizando o complexo FeOx , o qual é estável. O uso do agente complexante de oxalato foi considerado, haja vista que a sua constante de estabilização com os íons Fe^{3+} é da ordem de 10^{20} , e é facilmente fotolizado (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997; SOARES et al., 2015).

Os experimentos realizados posteriormente, utilizando o protocolo de adição sequencial de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e as mesmas concentrações de ferro avaliadas anteriormente, apresentaram uma melhora significativa na remoção da DQO para todas as concentrações de íons Fe^{3+} avaliadas, Figura 9a.

Figura 9 - Perfil de (a) DQO e (b) concentração total de ferro dissolvido durante a modificação de foto-Fenton modificando diferentes concentrações de Fe^{3+} . Condições iniciais: $[\text{DQO}] = 8.950 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] =$ mantida entre 100 e 500 mg L^{-1} por adições sequenciais deste aditivo e $\text{pH} = 2,31$.



Fonte: Própria autora.

A melhora apresentada é consequência da formação do FeOx, mantendo os íons de ferro em solução, Figura 9b, uma vez que esses complexos são muito estáveis, sua permanência em solução deve inibir a formação de complexos de ferro envolvendo compostos orgânicos ou inorgânicos (DOUMIC et al., 2015; MANENTI et al., 2015).

Como consequência ocorre um aumento do rendimento quântico de formação de íons Fe^{2+} e dos radicais $\text{HO}^{\bullet}$, melhorando o processo fotocatalítico e a remoção da DQO (DOUMIC et al., 2015; MANENTI et al., 2015). Além disso, a fotólise do

FeOx produz espécies oxidativas extras ($O_2^{\bullet-}$ / $HO_2^{\bullet-}$, $HO^{\bullet}$ e $R^{\bullet}$) e íons Fe^{2+} através de uma transferência de carga do ligante para o metal (BALMER; SULZBERGER, 1999; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997; VILLEGAS-GUZMAN et al., 2017).

Para que as reações de degradação ocorram de forma eficiente é importante manter uma concentração razoável de H_2O_2 no meio reacional, pois este aditivo é uma fonte de espécies reativas de O_2 que dão suporte às reações de Fenton. Isto foi avaliado em um experimento controle contendo reações mediadas por FeOx sem a adição de H_2O_2 .

Como esperado, não houve variação significativa na DQO durante a reação, sugerindo uma geração *in situ* insuficiente de H_2O_2 necessária para conduzir a reação. Desta forma, a adição de H_2O_2 durante o experimento é essencial para garantir o nível desejado de degradação.

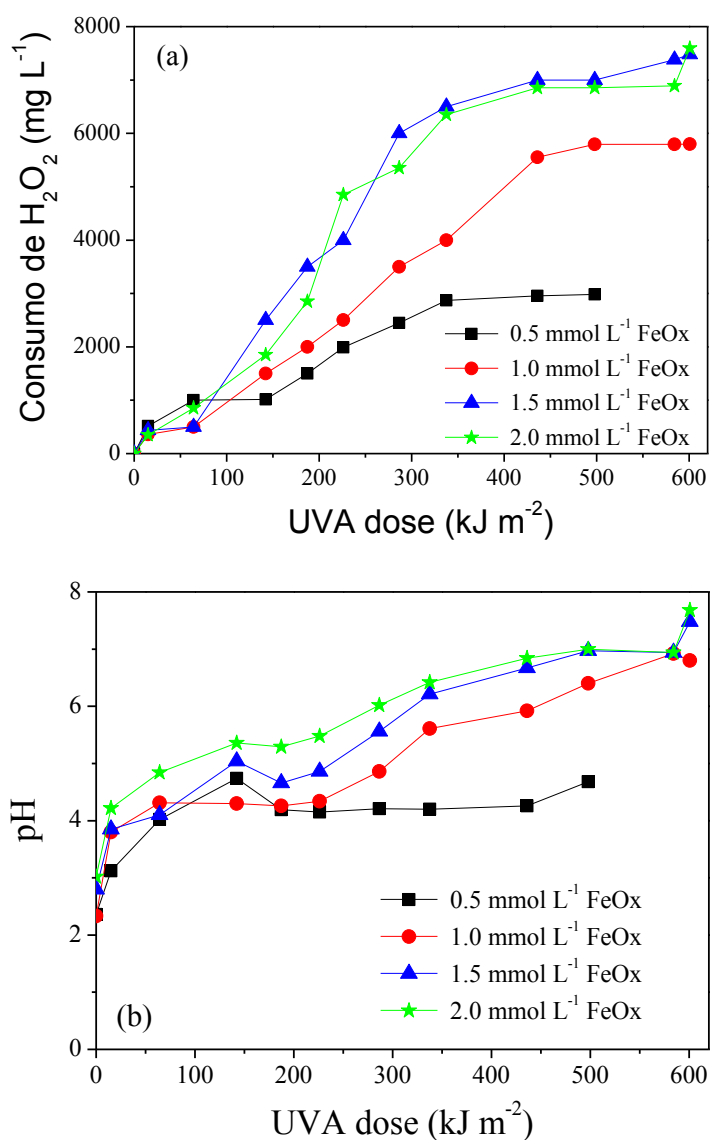
Da mesma forma, em um experimento controle feito irradiando o efluente na presença de $8000\text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, mas na ausência de espécies de ferro solúvel, não houve remoção da DQO, corroborando a necessidade de introduzir espécies de ferro fotoquimicamente ativadas em solução para garantir a geração apropriada dos radicais $HO^{\bullet}$.

O aumento na concentração de ferro de $0,5$ para $1,0\text{ mmol L}^{-1}$, Figura 9a, proporcionou uma melhora na eficiência da remoção de DQO, atingindo máxima eficiência na concentração de $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ de ferro. Os experimentos com concentração de ferro superior a $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ não apresentaram melhores resultados, indicando que esta concentração de ferro é suficiente para desencadear o processo fotocatalítico induzido por radiação solar e também evitar sequestradores do radical hidroxila por excesso de ferro com H_2O_2 .

Um maior consumo de H_2O_2 foi obtido usando as concentrações de ferro iguais a $1,5$ e $2,0\text{ mmol L}^{-1}$, em comparação com a concentração de $1,0\text{ mmol L}^{-1}$, Figura 10a, no entanto, não houve incremento na remoção da DQO, Figura 9a. O elevado consumo de H_2O_2 pode estar associado a maior quantidade de oxalato adicionado para manter a proporção molar de ferro/oxalato em 1:3, uma vez que o oxalato pode atuar como uma fonte adicional de carbono orgânico, competindo com o poluente-alvo com os radicais $HO^{\bullet}$ (SOARES et al., 2015).

A melhor concentração de ferro obtida ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) está de acordo com os trabalhos relatados por Rocha et al. (2011) e Silva et al. (2016), onde a melhor remoção de carbono orgânico dissolvido durante o lixiviado de aterro pelo processo foto-Fenton foi alcançada usando uma concentração de ferro de 60 mg L^{-1} , equivalente a $1,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 10 - Perfil de (a) consumo de H_2O_2 e (b) pH durante o processo de foto-Fenton modificado usando diferentes concentrações de Fe^{3+} . Condições iniciais: $[\text{DQO}] = 8.950 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] =$ mantida entre 100 e 500 mg L^{-1} por adições sequenciais deste aditivo e $\text{pH} = 2,31$.



Fonte: Própria autora.

Após 602 kJ m^{-2} do tratamento foto-Fenton solar modificado, o pH chegou a aproximadamente 7, Figura 10b, devido à reação de hidrólise parcial mediada pela adição de oxalato (SOUZA et al., 2014). Esta vantagem demonstra que não é necessário nenhum passo de neutralização do efluente antes de descartá-lo num corpo aquático para atender as normas estabelecidas pelo CONAMA.

Além disso, avaliou-se também a toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* antes e após o tratamento com foto-Fenton solar modificado e foi observada uma diminuição de 70% para 6%. Essa inibição pronunciada para a bactéria e consequente diminuição da toxicidade do efluente está associada com a redução de 76% da DBO₅ e 72% de DQO, Figura 9a.

Menores valores para a DQO e DBO₅ podem ser obtidos estendendo o tempo de reação e, consequentemente, fazendo novas adições de FeOx e H₂O₂. No entanto, considerando que os níveis de remoção destes parâmetros estão de acordo com os limites estabelecidos pela resolução do CONAMA, o efluente tratado pode ser considerado adequado para descarga em sistemas aquáticos utilizando as melhores condições definidas neste estudo.

Embora no final do tratamento fotocatalítico a relação DBO₅/DQO e a toxicidade aguda para *V. fischeri*, respectivamente, 0,50 e 6%, atingiram níveis aceitáveis, a carga orgânica residual ainda é alta. Neste sentido, um passo adicional envolvendo tratamento biológico é uma boa opção antes da descarga do efluente em ambientes aquáticos.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho possibilitou a investigação da eficiência do acoplamento dos processos de coagulação-floculação e de oxidação avançada utilizando o processo foto-Fenton solar clássico e modificado no tratamento do efluente industrial de biodiesel. Devido à formação de complexos de ferro não fotoativos, estáveis e solúveis que envolvem certos poluentes orgânicos persistentes presentes neste efluente, o processo foto-Fenton clássico não é uma alternativa viável para o tratamento desta matriz.

Essa limitação foi superada no presente estudo por múltiplas adições de FeOx, sendo esta adição feita em intervalos de 50 kJ m^{-2} , em termos da dose de radiação UV-A. Na melhor concentração de íons Fe^{3+} ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$), foi possível assegurar a formação de complexos de ferro solúveis, estáveis e fotoativos que competiam com a formação dos complexos indesejáveis. Essas reações ocorreram com a adição simultânea de H_2O_2 .

O pré-tratamento de coagulação-floculação, seguido por este processo foto-Fenton modificado envolvendo múltiplas adições de oxalato, permitiu obter reduções de 72% e 76%, respectivamente em DQO e DBO_5 , após uma dose acumulada de UV-A de 602 kJ m^{-2} .

Concomitantemente, a toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* foi reduzida de 70% para 6%. Portanto, essa abordagem pode ser uma boa alternativa para a descontaminação e desintoxicação deste tipo de águas residuais, considerando principalmente que não é necessário nenhum outro passo de neutralização, uma vez que, durante o tratamento, o pH aumenta até cerca de 7, e que a energia solar pode ser empregada, reduzindo os custos relacionados ao consumo de energia quando comparado com outros tratamentos.

REFERÊNCIAS

- AMBROSIO, E. et al. Study of Biodiesel Photodegradation Through Reactions Catalyzed by Fenton's Reagent. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 4, n. 25, p. 759-769, 2014.
- ANA - Agência Nacional de Águas. Disponível em: www.ana.gov.br. Acesso em: 31 mar. 2017.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/>. Acesso em: 22 ago. 2017.
- ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal Of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.
- BALMER, M. E.; SULZBERGER, B. Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 14, p. 2418-2424, 1999.
- 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.
- BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods of biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v.144, p. 459-465, 2008.
- BIOENERGIA, Canal Jornal da. **Brasil – segundo maior produtor de biodiesel no mundo**. 2016. Disponível em: <http://www.canalbioenergia.com.br/brasil-segundo-maior-produtor-de-biodiesel-no-mundo/>. Acesso em: 04 set. 2017.
- BOKARE, A. D.; CHOI, Wonyong. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.
- BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.
- CIMM, Centro de Informação Metal Mecânica -. **Efluentes industriais**. Disponível em: https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3669-efluentes-industriais#.WgMulltSzIU. Acesso em: 8 nov. 2017.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de

efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 ago. 2017.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic Hydrocarbons Emissions in Diesel and Biosiesel Exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 40, p.6821- 6826, 2006.

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

DAUD, N. M. et al. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 487-508, 2015.

DOUMIC, L. I. et al. 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.

FAGUNDES, J. M. **Saúde de trabalhadores em estações de tratamento de água: riscos químicos. Estudo de caso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2006.

FAO; CMA. **2050: A escassez de água em várias partes do mundo ameaça a segurança alimentar e os meios de subsistência**. 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/293047/>>. Acesso em: 31 mar. 2017.

FERNANDES, F. M. et al. Biodiesel no mundo e no Brasil: situação atual e cenários futuros. In: X AGRENER GD 2015, 2015, São Paulo. **Anais do X AGRENER GD 2015**. 2015.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2008.

GEERDINK, R. B.; HURK, R. S. V. D.; EPEMA, O. J. Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. **Analytica Chimica Acta**, v. 961, p. 1-11, 2017.

GONÇALVES, B. R. et al. 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. **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.; 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.

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.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 1, p. 31-40, maio 2001. Edição especial.

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

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Atlas de saneamento 2011**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011. 268p. ISBN: 978-85-240-4202-7.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Benefícios econômicos e sociais da expansão do saneamento no brasil**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/datafiles/estudos/beneficios-ecosocio/relatorio-completo.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2017.

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.

JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. **Energy Conversion And Management**, v. 51, n. 3, p. 531-537, 2010.

JOUANNEAU, S. et al. Thouand, Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): a review, **Water Research**, v. 49, p. 62-82, 2014.

KLAMERTH, N. et al. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today**, v. 161, p. 241-246, 2011.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; Cruz, R. S. Parâmetros de qualidade e métodos de análise: Biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, jul. 2005.

MACHADO, A. E. H. et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. cap. 19, "**Solar Radiation**". Rijeka: InTech, p. 339-378, 2012.

MANENTI, D. R. et al. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203-212, 2015.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENDONÇA, V. S. **Aplicabilidade de testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*, no monitoramento da qualidade das águas de bacias hidrográficas: o caso do rio ipojuca em Pernambuco**. 2005. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

MMA; MEC; IDEC. **Manual de Educação para o Consumo Sustentável**. 2005. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/dmdocuments/publicacao8.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 702-709, 2010.

NGAMLERDPOKIN, K. et al. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. **Journal Of Environmental Management**, v. 92, p. 2454-2460, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 195-200, 2004.

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

PAPOUTSAKIS, S. et al. Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. **Catalysis Today**, v. 252, p. 61-69, 2015.

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro. **Formulário de Referência 2016**. 2016. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/>>. Acesso em: 01 abr. 2017.

PINTOR, A. M. A. et al. 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.

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.

PORTAL BRASIL. **Biodiesel**. 2011. Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/biodiesel>> Acesso em: 07 jul. 2017.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

ROCHA, E. M. R. et al. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**, v. 85, n. 1, p. 46-56, 2011.

RODRIGUES, N. L. V. B. **Testes de toxicidade aguda através de bioensaios no extrato solubilizado dos resíduos Classe II A – não inertes e Classe II B – inertes**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2005.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

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, 2014.

SILVA, J. O. et al. Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, p. 2264-2272, 2016.

SINGH, V. et al. 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.

SKOOG, Douglas et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Cengage Learning, 2014.

SMITH, P.C. et al. Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties. **Fuel**, v. 88, p. 605-612, 2009.

SOARES, P. A. et al. 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.

SUEHARA, K. I. et al. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. **Journal Of Bioscience And Bioengineering**, v. 100, p. 437-442, 2005.

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

UNESCO. **Águas residuais: o recurso inexplorado**. 2017. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017- Resumo Executivo. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552por.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2017.

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

VELJKOVIC, V. B.; STAMENKOVIC, O. S.; TASIC, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renew Sust Energy**, v. 32, p. 40-60, 2014.

VILLEGAS-GUZMAN, P. et al. Remarkable enhancement of bacterial inactivation in wastewater through promotion of solar photo-Fenton at near-neutral pH by natural organic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 219-227, 2017.

VOGEL, F. et al. The mean oxidation number of carbon (moc)-a useful concept for describing oxidation processes. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, 2000.

WU, S. et al. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. **Environmental Pollution**, v. 201, p.107-120, 2015.